



POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA
I BIOTECHNOLOGIA –
WYZWANIA I NOWE TECHNOLOGIE

pod redakcją

Agaty Rosińskiej
Beaty Karwowskiej
Magdaleny Madeły

Częstochowa 2022

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA I BIOTECHNOLOGIA WYZWANIA I NOWE TECHNOLOGIE

Monografia

pod redakcją

Agaty Rosińskiej
Beaty Karwowskiej
Magdaleny Madeły



Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej

Częstochowa 2022

Recenzent

dr hab. Janina Piekutin, prof. PB

Redakcja

Zdzisława Tasarz

Redakcja techniczna

Dorota Boratyńska

Projekt okładki

Dorota Boratyńska

Wydanie monografii sfinansowane ze środków przeznaczonych
na badania statutowe BS-PB-400-301/22

W RAMACH OBCHODÓW 25-LECIA
WYDZIAŁU INFRASTRUKTURY I ŚRODOWISKA

ISBN 978-83-7193-900-6

e-ISBN 978-83-7193-901-3

DOI: 10.17512/CUT/9788371939013

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2022

© Copyright by Agata Rosińska, Beata Karwowska, Magdalena Madeła, Częstochowa 2022



Publikacja udostępniona na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa – Użycie
niekomercyjne 4.0 Międzynarodowa (CC BY-NC 4.0) <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>

Szanowni Państwo,

W ręce Czytelnika oddajemy monografię wydaną w związku z jubileuszową Konferencją „ENERGIA – KLIMAT – ŚRODOWISKO – 25 lat Wydziału Infrastruktury i Środowiska Energy Climate Environment (ECE 2022)”, która odbyła się w dniach 14-16 września 2022 roku w Częstochowie.

Monografia została opracowana na podstawie materiałów przygotowanych przez pracowników i doktorantów Katedry Inżynierii Środowiska i Biotechnologii Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Tematyka prezentowana w monografii jest aktualna, istotna i bardzo różnorodna, ponieważ przedmiot badań autorów obejmował zagadnienia z zakresu występowania w środowisku mikrozanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, w tym nowo pojawiających się zanieczyszczeń w wodach, ściekach, osadach dennych oraz osadach ściekowych. Omówiono również procesy przeróbki osadów ściekowych i zagospodarowania odpadów i bioodpadów, procesy prowadzące do rekultywacji terenów zdegradowanych, nowoczesne procesy wzbogacania biogazu, zagadnienia dotyczące implementacji procesów biorafineryjnych w oczyszczalniach ścieków, bioprocessów zachodzących w różnych elementach środowiska naturalnego oraz możliwości wykorzystania bioindykatorów do oceny jakości środowiska.

Wiedza na temat dróg transportu i szlaków przemian zanieczyszczeń pojawiających się w środowisku naturalnym, procesów odnowy środowiska i efektywnego wykorzystania dostępnych zasobów, w tym odpadów, jest jednym z podstawowych celów i wyzwań zarówno inżynierii środowiska, jak i biotechnologii, prowadzących do opracowania technologii ich eliminacji lub unieszkodliwienia.

Bardzo gorąco dziękujemy Autorom za wysiłek włożony w przygotowanie prac do druku oraz Recenzentce dr hab. Janinie Piekutin, prof. PB za wnikliwą analizę i merytoryczne uwagi oraz wskazówki umożliwiające opracowanie niniejszej monografii.

*Agata Rosińska
Beata Karwowska
Magdalena Madela*

Spis treści

Rozdział 1. Wpływ dezintegracji ultradźwiękowej oraz środków chemicznych na podatność przefermentowanych osadów ściekowych na odwadnianie	
Beata BIEN, Paweł CIERPIAŁ	7
Rozdział 2. Ocena wód i osadów dennych zbiorników rekreacyjnych na terenie miasta Częstochowa	
Lidia DĄBROWSKA, Elżbieta SPERCZYŃSKA	22
Rozdział 3. Zanieczyszczenie środowiska naturalnego przez farmaceutyki i ich metabolity	
Klaudia CAŁUS-MAKOWSKA	35
Rozdział 4. Grzyby białej zgnilizny w rozkładzie wybranych wylaniających się zanieczyszczeń w ściekach	
Krzysztof FIJAŁKOWSKI, Natalia LITKOWICZ	46
Rozdział 5. Technologie uszlachetniania biogazu do biometanu – przegląd literaturowy	
Anna GROSSER, Anna JASIŃSKA, German SMETANA	59
Rozdział 6. Odzysk surowców z odpadów organicznych poprzez fermentację suchą	
Anna GROSSER	99
Rozdział 7. Strategie transformacji termicznej odpadów biodegradowalnych	
Szymon HOFFMAN, Rafał JASIŃSKI	127
Rozdział 8. Wpływ ekstrakcji roztworem EDTA na biodostępność i mobilność metali w glebie	
Beata KARWOWSKA	137
Rozdział 9 Mikroplastik w środowisku – jego pochodzenie, klasyfikacja, drogi migracji i wpływ na organizmy	
Marek KLIMASZ, Anna GROBELAK	151
Rozdział 10. Respiracja gleb na zielonych terenach miejskich Częstochowy – badania wstępne	
Iwona KUPICH, Karolina WARELIŚ	165
Rozdział 11. Biodpady jako biosorbenty w ujęciu gospodarki cyrkulacyjnej	
Magdalena MADEŁA	175
Rozdział 12. Procesy biorafineryjne w oczyszczalniach ścieków	
Ewa NECZAJ	190

Rozdział 13. Metabolity wtórne – znaczenie w środowisku przyrodniczym i gospodarce człowieka	
Dorota NOWAK	201
Rozdział 14. Współczesne zastosowanie mikroalg w biotechnologii, inżynierii środowiska i przemyśle	
Łukasz PASON	215
Rozdział 15. Europejskie trendy w recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych	
Gabriela POZNAŃSKA, Beata JABŁOŃSKA	229
Rozdział 16. Perfluorowane związki chemiczne w środowisku wodno-ściekowym	
Agata ROSIŃSKA, Anna GROBELAK	244
Rozdział 17. Studium przypadku remediacji środowiska gruntowo-wodnego w technologii <i>in situ</i>	
Wojciech RYBAK, Anna GROBELAK	260
Rozdział 18. Rozwiązania rekultywacji zdegradowanych terenów pokopalnianych	
Ewa SIEDLECKA, Aneta CIEŚLAK	271
Rozdział 19. Odpady azbestowe w Polsce – stan aktualny i perspektywy zagospodarowania	
Jolanta SOBIK-SZOŁTYSEK	294
Rozdział 20. Usuwanie i odzysk fosforu z cieczy osadowych	
Elżbieta SPERCZYŃSKA	319
Rozdział 21. Wykorzystanie roślin jako bioindykatorów środowiska glebowego	
Ewa STAŃCZYK-MAZANEK, Elżbieta SPERCZYŃSKA	333
Rozdział 22. Detekcja oraz badanie koinfekcji wybranych patogenów odkleszczowych z zastosowaniem technik molekularnych	
Aleksandra WYPART-PAWUL, Anna GROBELAK	346
Rozdział 23. Zmiany form chemicznych metali ciężkich w osadach ściekowych po procesie ekstrakcji roztworem kwasu cytrynowego	
Beata KARWOWSKA	356

Rozdział 1

Wpływ dezintegracji ultradźwiękowej oraz środków chemicznych na podatność przefermentowanych osadów ściekowych na odwadnianie

Beata BIEN*, Paweł CIERPIAŁ**

* Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

e-mail: beata.bien@pcz.pl

** Kemipol sp. z o.o.

e-mail: pawel.cierpial@kemira.com

Streszczenie: Osady ściekowe trudno oddają wodę i bez wstępnego, odpowiedniego przygotowania efekty ich odwadniania są znikome. W celu uzyskania lepszej wydajności odwadniania osadów konieczne jest rozbitcie zewnątrzkomórkowej substancji polimerowej i błon komórkowych drobnoustrojów. W rozdziale dokonano analizy wpływu różnych metod kondycjonowania (nieorganiczne koagulanty, kationowy polielektrolit, pole ultradźwiękowe) na zmiany wydajności filtracji i uwodnienia końcowego osadów ściekowych w procesie filtracji ciśnieniowej. Badaniom poddano przefermentowane osady ściekowe. Celem badań było określenie możliwości zwiększenia wydajności odwadniania osadów ściekowych z zastosowaniem metod chemicznych i fizycznych (pojedynczych lub kombinowanych). Zakres badań obejmował: analizę fizyczno-chemiczną osadów ściekowych, ich kondycjonowanie, pomiar czasu ssania kapilarnego, filtrację ciśnieniową. Osady przefermentowane to osady, które trudno się odwadniają. Czas ssania kapilarnego badanych osadów wynosił 2639 s. Najmniejszą wartość CSK – 54 s, jak również uwodnienia końcowego – 77% uzyskano dla nadźwiękawianych osadów w czasie 60 s (amplituda 15,25 μm) kondycjonowanych PIX 123 w dawce 7,0 mg/g s.m.o. Zastosowanie fali ultradźwiękowej i środków chemicznych do modyfikacji osadów ściekowych spowodowało w większości przypadków zmniejszenie wartości uwodnienia końcowego, a tym samym wpłynęło na polepszenie wyników odwadniania osadów w procesie filtracji ciśnieniowej.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, kondycjonowanie, odwadnianie, pole ultradźwiękowe, filtracja ciśnieniowa

Wprowadzenie

W wyniku procesów oczyszczania ścieków komunalnych w instalacjach oczyszczalni ścieków powstają następujące odpady: skratki, piasek i osady ściekowe. Te ostatnie są wytwarzane w największej ilości, zatem konieczną operacją w procesie przeróbki osadów ściekowych jest usunięcie zawartej w osadach wody, czyli oddzielenie fazy stałej osadów od cieczy osadowej. Dzięki temu zabiegowi można uzyskać nawet kilkunastokrotne zmniejszenie objętości osadów, a zatem także uciążliwości i kosztów ich przeróbki [1-4]. Według Schauma i Luxa [5], objętość osadów ściekowych o początkowej zawartości części stałych około 5% może spaść nawet o 90%. W celu utrzymania sprawnego i ekonomicznego procesu działania oczyszczalni ścieków objętość osadów ściekowych należy maksymalnie

zredukować np. poprzez ich odwodnienie [6, 7]. Do najważniejszych parametrów mających wpływ na proces odwadniania należą: rozkład wody w osadzie, uwodnienie osadów, wielkość cząstek, stężenie suchej masy organicznej, opór właściwy osadów, ściśliwość, własności reologiczne, lepkość filtratu [8-10]. Dla każdego rodzaju osadów istnieje granica mechanicznego odwadniania. Granica ta zależy od stabilności zawiesiny w osadzie do zatrzymywania wody związanej biologicznie, chemicznie lub fizycznie. Uzyskanie granicznego odwodnienia osadów jest możliwe poprzez ich wstępne preparowanie oraz dostosowanie parametrów urządzenia odwadniającego do właściwości fizycznych osadów [8, 11-13]. Bez wcześniejszej modyfikacji struktury osadów ściekowych, czyli wspomnianego kondycjonowania, nawet prawidłowo zaprojektowane i eksploatowane urządzenia do mechanicznego odwadniania nie gwarantują osiągnięcia wysokiej wydajności [14, 15].

Przebadano i zastosowano różne metody kondycjonowania osadów w celu poprawy ich odwadniania [16-21]. Tradycyjne sposoby preparowania osadów ściekowych przed odwadnianiem wykorzystują koagulanty i flokulanty, takie jak koagulanty poliakrylamidowe, żelazowe i glinowe [22-27]. Dong i inni [28] wykazali, że po zastosowaniu tych środków zawartość wody w osadach odwodnionych na prasie filtracyjnej pozostaje na wysokim poziomie (około 80%). Wynika to z tego, że koagulanty lub flokulanty z trudem niszczą strukturę zewnątrzkomórkowej substancji polimerowej i błon komórkowych osadów. Ponadto resztki wody przechowywanej w komórkach drobnoustrojów nie mogą zostać uwolnione, dopóki nie zostaną uszkodzone ich cytomembrany [29]. W celu uzyskania lepszej wydajności odwadniania osadów ściekowych konieczne jest rozbicie zewnątrzkomórkowej substancji polimerowej i błon komórkowych drobnoustrojów. W świetle właściwości zewnątrzkomórkowej substancji polimerowej proponuje się wiele rozwiązań i strategii, w tym metody chemiczne, fizyczne i biologiczne [7, 30]. Najczęstszymi chemicznymi sposobami kondycjonowania są metody, które wykorzystują zaawansowane procesy utleniania: reakcje Fentona [31-33], nadsiarczan żelaza [34] i ozonowanie [29]. Metody fizyczne obejmują kondycjonowanie termiczne [35], ultradźwiękowe [36, 37] i mikrofalowe [38], które poprawiają odwadnianie osadów poprzez wprowadzenie do nich odpowiedniej energii, powodującej rozbicie ich struktury. Wśród materiałów wspomagających proces kondycjonowania znajdują się także: wapno, gips, cement, popioły z biomasy, popioły z węgla kamiennego, węgiel brunatny, biowęgiel ryżowy, łuska ryżowa, zrębki i otręby pszenne oraz łupiny z orzecha [39-48]. Z kolei metody biologiczne wykorzystują produkty biologiczne lub mikroorganizmy do poprawy odwadniania osadów, takie jak: enzymy [49], bioługowanie [50] i kondycjonowanie z wykorzystaniem denitryfikacji [51]. Wśród tych wszystkich metod wstępna obróbka fizyczna, zwłaszcza ultradźwiękowa, uważana jest za skuteczne narzędzie do dezintegracji osadów ściekowych [52] i poprawy ich biodegradowalności [53, 36]. Zastosowanie pola ultradźwiękowego jest traktowane jako metoda prosta w obsłudze i niepowodująca wtórnego zanieczyszczenia [54]. Ponadto ultradźwięki ułatwiają migrację wody przez kanały naturalne lub inne kanały utworzone przez propagację fal [55]. Podczas ekspozycji komórek drobnoustrojów na energię ultradźwiękową rozrywane są ściana i błona komórkowa, a następnie uwalniają się wewnątrzkomórkowe substancje organiczne, w wyniku

czego stają się one potencjalnie dostępne w postaci substratu dla żywych mikroorganizmów, co przyczynia się m.in. do poprawy efektów stabilizacji osadów [56-59]. Dualne metody kondycjonowania dają lepsze efekty odwadniania osadów ściekowych w porównaniu z metodą pojedynczą, co potwierdza wielu badaczy [2, 10, 16-20, 24-29, 32, 60]. Na przykład w badaniach Zhu i innych [61], gdzie zastosowano kombinowane kondycjonowanie osadów z wykorzystaniem ultradźwięków, tradycyjnego kationowego poliakrylamidu oraz łuski ryżu, efekty odwadniania osadów były znacznie lepsze. Optymalne odwodnienie osadów uzyskano dla fali ultradźwiękowej o częstotliwości 22 kHz i mocy 0,3 W/ml. Proces prowadzono przez 12 s. Dawka łuski ryżu i poliakrylamidu wynosiła odpowiednio 50% wag. i 20 mg/dm³. Efekt był wyjątkowo dobry, najniższa wilgotność plaacka filtracyjnego wynosiła 62,22%.

Celem badań, w których stosowano pojedyncze i kombinowane fizyczno-chemiczne metody kondycjonowania osadów ściekowych, była ocena ich wpływu na efektywność procesu filtracji ciśnieniowej. Stosowano polielektrolit Zetag 8180, koagulant nieorganiczny PIX 113 oraz PIX 123 w grupie reagentów chemicznych oraz pole ultradźwiękowe jako czynnik fizyczny.

1.1. Materiały, metody i przebieg badań

1.1.1. Materiały i metody badań

Do badań wykorzystano przefermentowane osady pochodzące z miejskiej oczyszczalni ścieków (RLM > 100 000), która jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną. Biologiczne oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego zachodzi w wielofunkcyjnych reaktorach biologicznych (utlenianie związków organicznych, nityfikacja, denityfikacja i biologiczna defosfatacja), ponadto symultaniczne strącanie fosforanów odbywa się z użyciem związków żelaza. Osady pobrano w mechanicznej stacji odwadniania z rurociągu, który transportuje osady z otwartych komór fermentacyjnych do pras taśmowych. Osady przechowywano w temperaturze 4°C i przed eksperymentami ogrzewano do temperatury pokojowej. Przed odwadnianiem osady wstępnie preparowano. Wykorzystano następujące środki kondycjonujące: pole ultradźwiękowe, 10% roztwór koagulantu PIX 113 lub PIX 123 oraz 0,1% roztwór polielektrolitu Zetag 8180. Charakterystykę koagulantów przedstawiono w tabeli 1.1.

Do nadźwiękowania przefermentowanych osadów ściekowych wykorzystano mikroprocesorowy dezintegrator ultradźwiękowy dużej mocy z automatycznym strojeniem Sonics VC750 o częstotliwości 20 kHz. Nadźwiękowanie osadów ściekowych prowadzono w warunkach statycznych, w stałej objętości próbki wynoszącej 400 ml.

Zakres badań laboratoryjnych obejmował: pomiar czasu ssania kapilarnego, określenie parametrów odwadniania podczas filtracji ciśnieniowej (wydajności filtracji, uwodnienia końcowego). Zdolność osadów do oddawania wody mierzono za pomocą parametru CSK, wykorzystując metodykę Baskerville'a i Galle'a [68]. Filtrację ciśnieniową prowadzono na urządzeniu składającym się z: filtra ciśnieniowego z ułożoną wewnątrz tkaniną filtracyjną (tkanina poliestrowa ET 18II),

sprężarki, cylindrów miarowych na przesącz, zaworów odcinających, manometru oraz sekundomierza (rys. 1.1). Do procesu filtracji użyto sprężonego powietrza o ciśnieniu 0,5 MPa. Otrzymane dane podczas filtracji posłużyły do obliczenia wydajności filtracji oraz uwodnienia końcowego osadów [69].

Tabela 1.1. Charakterystyka środków chemicznych użytych do badań

Koagulant	Właściwości koagulantów
PIX 113	Koagulant żelazowy, siarczan(VI) żelaza(III), wodny roztwór siarczanu (VI) żelaza(III) o ciemnobrązowym zabarwieniu, bez zapachu, zawartość żelaza ogólnego Fe wynosi $11,8 \pm 0,4\%$, natomiast jony żelaza II Fe^{+2} to $0,4 \pm 0,3\%$ [62, 63]
PIX 123	Koagulant żelazowy, siarczan(VI) żelaza(III), roztwór siarczanu(VI) żelaza(III) w wodzie o ciemnobrązowym zabarwieniu, bez zapachu, zawartość żelaza Fe ogólnego wynosi $12,6 \pm 0,3\%$, natomiast jony żelaza Fe^{+2} to max 0,7% [64, 65]
Zetag 8180	Kopolimer akryloamidu i czwartorzędowy monomer kationowy. Jest dostarczany jako sypki, biały proszek [66, 67]



Rys. 1.1. Stanowisko do filtracji ciśnieniowej

1.1.2. Przebieg badań

Badania prowadzono w dwóch etapach (tab. 1.2). W pierwszym etapie badano nienadźwężkowane, przefermentowane osady, które kondycjonowano wybranymi substancjami chemicznymi: PIX 113, PIX 123, Zetag 8180 oraz połączono

koagulanty organiczne: PIX 113, PIX 123 (stała dawka 1,0 mg/g s.m.o.) z nieorganicznymi: Zetag 8180 (zmienna dawka: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 mg/g s.m.o.). W drugim etapie natomiast osady wstępnie nadźwiękawiano, a następnie wspomagano tymi samymi koagulantami co w pierwszym etapie.

Tabela 1.2. Etapy badań

Seria		I	II	III	IV
I Etap – osady niena- dźwiękowane	PIX 113 mg/g s.m.o.	4,0	5,0	6,0	7,0
	PIX 123 mg/g s.m.o.	4,0	5,0	6,0	7,0
	Zetag 8180 mg/g s.m.o.	4,0	5,0	6,0	7,0
	PIX 113 + Zetag 8180 mg/g s.m.o.	1,0 + 4,0	1,0 + 5,0	1,0 + 6,0	1,0 + 7,0
	PIX 123 + Zetag 8180 mg/g s.m.o.	1,0 + 4,0	1,0 + 5,0	1,0 + 6,0	1,0 + 7,0
II Etap – ultradźwięki: A = 15,25 μm, t = 60 s	PIX 113 mg/g s.m.o.	4,0	5,0	6,0	7,0
	PIX 123 mg/g s.m.o.	4,0	5,0	6,0	7,0
	Zetag 8180 mg/g s.m.o.	4,0	5,0	6,0	7,0
	PIX 113 + Zetag 8180 mg/g s.m.o.	1,0 + 4,0	1,0 + 5,0	1,0 + 6,0	1,0 + 7,0
	PIX 123 + Zetag 8180 mg/g s.m.o.	1,0 + 4,0	1,0 + 5,0	1,0 + 6,0	1,0 + 7,0

Dawki wybranych środków chemicznych mieściły się w przedziale dawek optymalnych. Przefermentowane osady mieszano z wybranymi środkami chemicznymi na mieszadle magnetycznym typu MMS-3000N firmy Biosan. Po dodaniu do osadów środków chemicznych prowadzono szybkie mieszanie przez 60 s (200 rpm), aby dokładnie wymieszać próbkę, a następnie mieszano wolno przez 300 s (30 rpm). Ponadto przefermentowane osady kondycjonowano także czynnikiem fizycznym, jakim jest pole ultradźwiękowe. Najpierw przefermentowane osady poddano działaniu pola ultradźwiękowego o parametrach: amplituda A = 15,25 μm, czas nadźwiękawiania t = 60 s, a następnie dodawano do osadów te same środki chemiczne co w pierwszym etapie. Każdy test przeprowadzono w trzech powtórzeniach, a wyniki podano jako wartość średnia. W tabeli 1.3 przedstawiono oznaczenia próbek stosowane na wykresach.

Tabela 1.3. Oznaczenia próbek osadów

Etapy	Oznaczenia na wykresach	Objaśnienie oznaczeń
–	OP ON	osady przefermentowane osady nadźwiękawiane ($A = 15,25 \mu\text{m}$, $t = 60 \text{ s}$)
I etap	OP + PIX 113 OP + PIX 123	osady przefermentowane kondycjonowane PIX 113 w dawce: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 mg/g s.m.o.
	OP + Zetag 8180	osady przefermentowane kondycjonowane PIX 123 w dawce: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 mg/g s.m.o.
	OP + 1,0 PIX 113 + Zetag 8180	osady przefermentowane kondycjonowane Zetag 8180 w dawce: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 mg/g s.m.o.
	OP + 1,0 PIX 123 + Zetag 8180	osady przefermentowane kondycjonowane PIX 113 w dawce 1,0 mg/g oraz Zetag 8180 w zmiennych dawkach: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 mg/g s.m.o.
II etap	ON + PIX 113 ON + PIX 123	osady nadźwiękawiane kondycjonowane PIX 123 w dawce 1,0 mg/g oraz Zetag 8180 w zmiennych dawkach: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 mg/g s.m.o.
	ON + Zetag 8180	osady nadźwiękawiane kondycjonowane PIX 113 w dawce 1,0 mg/g oraz Zetag 8180 w zmiennych dawkach: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 mg/g s.m.o.
	ON + 1,0 PIX 113 + Zetag 8180	osady nadźwiękawiane kondycjonowane PIX 123 w dawce 1,0 mg/g oraz Zetag 8180 w zmiennych dawkach: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 mg/g s.m.o.
	ON + 1,0 PIX 123 + Zetag 8180	osady nadźwiękawiane kondycjonowane Zetag 8180 w dawce: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 mg/g s.m.o.

1.2. Wyniki badań i dyskusja

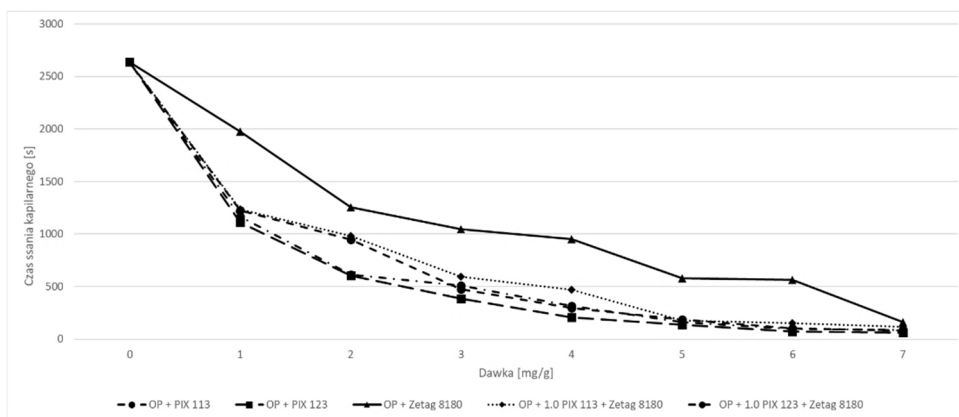
Charakterystykę fizyczno-chemiczną przefermentowanych osadów przedstawiono w tabeli 1.4. Osady te charakteryzują się czarną barwą i ziemistym zapachem oraz obojętnym odczynem. Uwodnienie początkowe osadów kształtowało się na poziomie 97,6%, natomiast uwodnienie końcowe po filtracji ciśnieniowej wynosiło 89%. Czas ssania kapilarnego wynosił 2639 s.

Tabela 1.4. Fizyczno-chemiczna charakterystyka osadów ściekowych

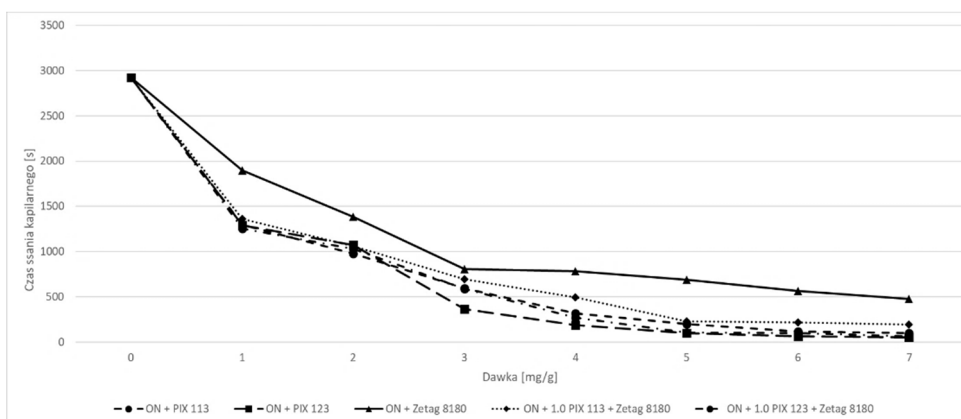
Oznaczenie	Jednostka	Wartość
Barwa	–	czarna
Zapach	–	ziemisty
pH	–	6,9
Uwodnienie początkowe	%	97,6
Uwodnienie końcowe	%	89
Sucha pozostałość	g/dm ³	23,7
Zawartość związków mineralnych	%	39,5
Zawartość związków organicznych	%	60,5
CSK	s	2639

Analiza zmian czasu ssania kapilarnego wykazała poprawę odwadniania osadów po zastosowaniu wybranych reagentów (rys. 1.2 i 1.3). Zaobserwowano, że CSK przefermentowanych osadów zmniejsza się wraz ze wzrostem dawki. Obniżenie wartości CSK przefermentowanych osadów kondycjonowanych PIX-em 113, PIX-em 123, Zetagiem 8180, PIX-em 113 w dawce 1,0 mg/g s.m.o. i Zetagiem 8180 oraz PIX-em 123 w dawce 1,0 mg/g s.m.o. i Zetagiem 8180 wynosiło odpowiednio: 96,7; 97,6; 93,9; 95,6 oraz 96,9% (rys. 2). Najkrótszy czas ssania kapilarnego uzyskano dla osadów przefermentowanych kondycjonowanych polielektrolitem PIX 123 w dawce 7,0 mg/g s.m.o.

Dla osadów nadźwiekawianych ($A = 15,25 \mu\text{m}$) w czasie 60 s i kondycjonowanych wybranymi środkami chemicznymi (PIX 113, PIX 123, Zetag 8180, PIX 113 (1,0) + Zetag 8180, PIX 123 (1,0) + Zetag 8180) obniżenie CSK nastąpiło odpowiednio w: 97,8; 98,1; 83,1; 93,4 oraz 96,7% (rys. 1.3). Największy spadek CSK odnotowano dla osadów nadźwiekawianych w czasie 60 s i dawkowaniu do nich polielektrolitu PIX 123 w ilości 7,0 mg/g s.m.o.

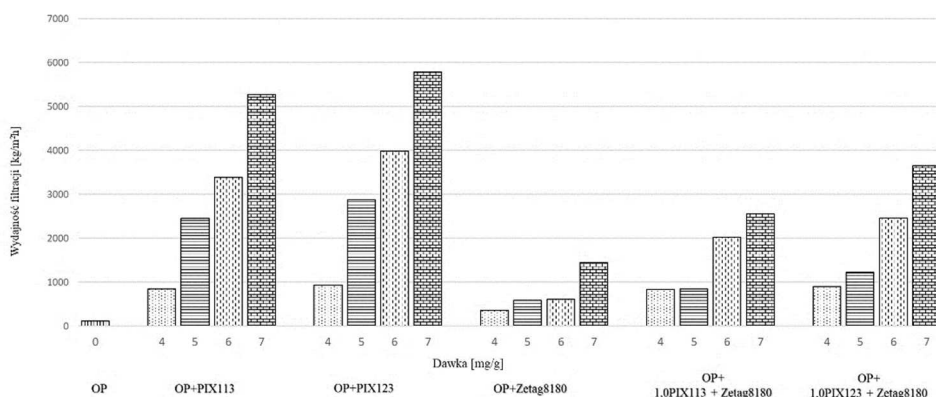


Rys. 1.2. Wpływ dawki wybranych reagentów na czas ssania kapilarnego (CSK) przefermentowanych osadów



Rys. 1.3. Wpływ dawki wybranych reagentów na czas ssania kapilarnego (CSK) przefermentowanych, nadźwiekawianych osadów ($A = 15,25 \mu\text{m}$, $t = 60 \text{ s}$)

Badania procesu filtracji ciśnieniowej przeprowadzono dla kilku wybranych kombinacji kondycjonowania przefermentowanych i nadźwiękawianych osadów ściekowych. Podczas analizy wyników procesu filtracji ciśnieniowej największą uwagę zwrócono na parametr skuteczności filtracji oraz efekt odwadniania osadów bezpośrednio związany z wydajnością. Na rysunkach 1.4 i 1.5 zestawiono wartości wydajności filtracji uzyskanych dla poszczególnych metod kondycjonowania osadów. Z analizy wyników pokazanych na rysunku 1.4 widać, że najwyższą wydajność ($5788,7 \text{ kg/m}^2\text{h}$) uzyskano dla przefermentowanych osadów kondycjonowanych PIX-em 123 w dawce $7,0 \text{ mg/g}$ s.m.o. W przypadku osadów kondycjonowanych z użyciem PIX 113 i PIX 123 w procesie filtracji uzyskano największy wzrost wydajności procesu w porównaniu z innymi metodami. Wydajność filtracji rosła wraz ze wzrostem dawki. Podobną tendencję zaobserwowano podczas analizy innych próbek. Generalnie czynnikiem determinującym wzrost efektywności procesu filtracji dla każdej kombinacji kondycjonowania osadów była zastosowana dawka. Najniższą wydajność filtracji uzyskano dla próbek osadów przefermentowanych – $121,7 \text{ kg/m}^2\text{h}$.



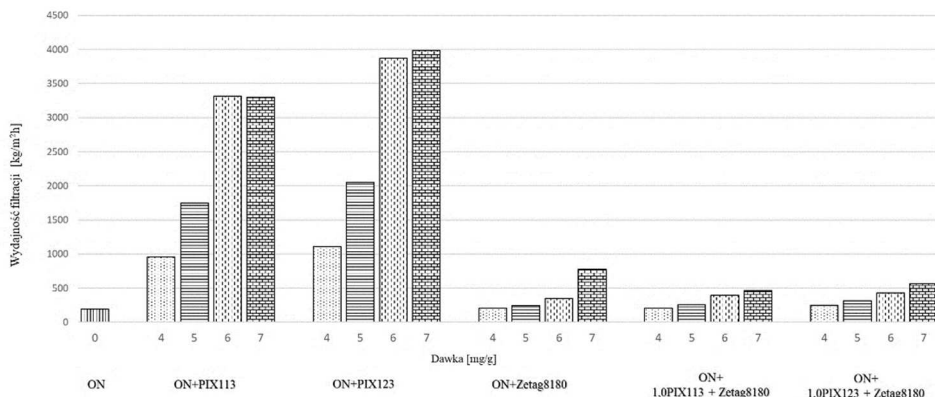
Rys. 1.4. Zmiany wydajności filtracji przefermentowanych osadów kondycjonowanych wybranymi reagentami w procesie filtracji ciśnieniowej

Podobne zależności wydajności filtracji otrzymano dla osadów nadźwiękawianych wspomaganych wybranymi reagentami i ich kombinacjami (rys. 1.5). Najwyższa wartość wydajności filtracji wynosiła $3985,4 \text{ kg/m}^2\text{h}$ dla osadów nadźwiękawianych i kondycjonowanych PIX 123 w dawce 7 mg/g s.m.o. Najniższą wydajność filtracji – $192,8 \text{ kg/m}^2\text{h}$ – uzyskano dla próbek osadów poddanych działaniu samego pola ultradźwiękowego.

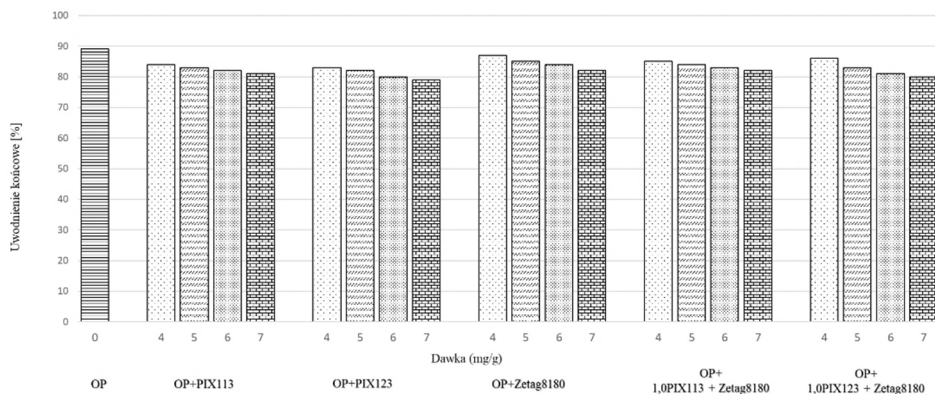
Efekt odwadniania przefermentowanych osadów ściekowych w procesie filtracji ciśnieniowej przedstawiono na rysunkach 1.6 i 1.7. Największą zawartość wody 89% odnotowano dla przefermentowanych osadów. Uwodnienie końcowe, jakie otrzymano dla przefermentowanych osadów, które preparowano wybranymi reagentami, mieściło się w zakresie (rys. 1.6):

- OP + PIX 113: 81-84%;
- OP + PIX 123: 79-83%;

- OP + Zetag 8180: 82-87%;
- OP + PIX 113 (1,0) + Zetag 8180: 82-85%;
- OP + PIX 123 (1,0) + Zetag 8180: 80-86%.



Rys. 1.5. Zmiany wydajności filtracji przefermentowanych, nadźwiękawianych osadów ($A = 15,25 \mu\text{m}$, $t = 60 \text{ s}$) kondycjonowanych wybranymi reagentami w procesie filtracji ciśnieniowej



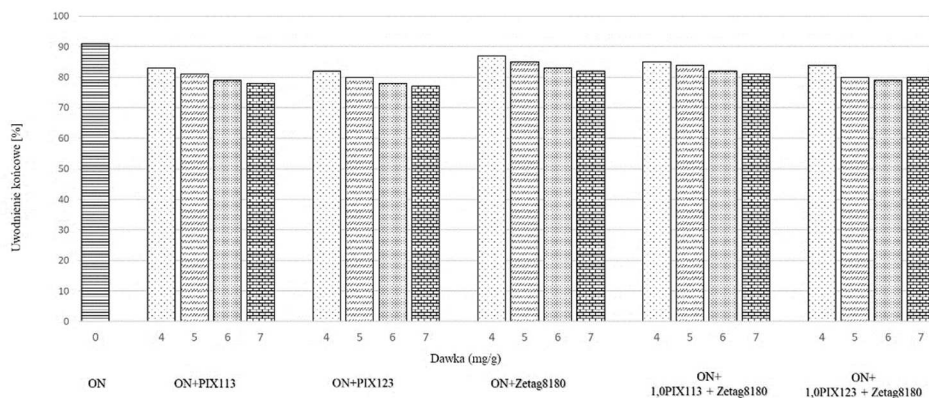
Rys. 1.6. Zmiany uwodnienia końcowego przefermentowanych osadów kondycjonowanych wybranymi reagentami w procesie filtracji ciśnieniowej

Z analizy wykresów (rys. 1.6) wynika, że wartości uwodnienia końcowego zmniejszały się wraz ze wzrostem dawki stosowanych reagentów. Najmniejszą wartość uwodnienia końcowego (79%) uzyskano dla osadów wspomaganых PIX-em 123 w dawce 7,0 mg/g, natomiast uwodnienie końcowe osadów poddanych działaniu pola ultradźwiękowego o amplitudzie $15,25 \mu\text{m}$ w czasie 60 s wynosiło 91% (rys. 1.7). Na podstawie wartości uwodnienia końcowego, jakie otrzymano dla osadów nadźwiękawianych, a następnie kondycjonowanych wybranymi reagentami, stwierdzono, że mieszczą się one w następujących przedziałach:

- ON + PIX 113: 78-83%;
- ON + PIX 123: 77-82%;

- ON + Zetag 8180: 82-87%;
- ON + PIX 113 (1,0) + Zetag 8180: 81-85%;
- ON + PIX 123 (1,0) + Zetag 8180: 80-84%.

Z danych zamieszczonych na rysunku 1.7 wynika, że wraz ze wzrostem dawki środków chemicznych dodawanych do osadów prawie w każdym przypadku wartość uwodnienia końcowego malała, natomiast tylko dla nadźwiękawianych osadów wspomaganych PIX 123 (1,0) oraz Zetag 8180 w dawce 7,0 mg/g s.m.o. nastąpił wzrost uwodnienia końcowego. Największy spadek uwodnienia końcowego odnotowano dla osadów kondycjonowanych PIX 123 w dawce 7,0 mg/g – uwodnienie to wynosiło 77%.



Rys. 1.7. Zmiany uwodnienia końcowego przefermentowanych, nadźwiękawianych osadów (A = 15,25 μ m, t = 60 s) kondycjonowanych wybranymi reagentami w procesie filtracji ciśnieniowej

Niższe wartości uwodnienia końcowego otrzymano dla osadów, które były nadźwiękawiane z dodatkiem wybranych substancji chemicznych. Pole ultradźwiękowe jako fizyczna metoda modyfikacji osadów ściekowych kondycjonowanych substancją chemiczną było czynnikiem intensyfikującym procesy odwadniania, co wykazały przedstawione wyniki. Najlepiej odwadniają się osady posiadające cząstki o możliwie jak najmniejszym zróżnicowaniu wielkościowym. Wynika to stąd, że w przypadku cząstek o podobnych wymiarach nie następuje zatykanie kanalików odprowadzających wodę przez mniejsze cząstki suchej masy osadów. Z kolei w wyniku kondycjonowania chemicznego następuje neutralizacja powierzchniowych ładunków cząstek oraz adsorpcja powierzchniowa, w wyniku której powstają „mostki” zabezpieczające kanaliki przed zatykaniem. Zatem zastosowane substancje chemiczne przyczyniają się do wzrostu porowatości osadów. Większa porowatość generalnie powoduje mniejszy opór, a tym samym wpływa na lepszy efekt odwadniania. Utworzenie sztywniejszej struktury osadów, zdolnej do utrzymania dużej porowatości pod wpływem wysokiego ciśnienia, przyczyniło się do odprowadzenia znacznej ilości wody. Łączenie chemicznego sposobu kondycjonowania z metodą fizyczną okazało się zadowalającym rozwiązaniem, zmniejszającym objętości odwodnionych osadów komunalnych.

Wnioski

Wnioski z badań są następujące:

1. Kondycjonowanie fizyczne polem ultradźwiękowym prefermentowanych osadów zwiększyło ich wartość czasu ssania kapilarnego w stosunku do prefermentowanych osadów (2639 s), natomiast zastosowanie metody łączącej pole ultradźwiękowe ze substancjami chemicznymi wpłynęło na zmniejszenie czasu ssania kapilarnego. Najlepszy efekt obniżenia czasu ssania kapilarnego (54 s) uzyskano dla osadów nadźwiękawianych 60 s, $A = 15,25 \mu\text{m}$ po dodaniu PIX 123 w dawce 7,0 mg/g s.m.o.
2. Czynnikiem determinującym wzrost wydajności procesu filtracji dla każdej metody kondycjonowania osadów była zastosowana dawka. Wydajność filtracji wzrastała wraz ze wzrostem dawki.
3. Najwyższe wartości wydajności filtracji uzyskano dla osadów kondycjonowanych PIX-em 113 i PIX-em 123 zarówno dla prefermentowanych osadów, jak i nadźwiękawianych, prefermentowanych osadów.
4. Wybrane dawki chemicznych reagentów wpłynęły na zmniejszenie uwodnienia końcowego prefermentowanych i nadźwiękawianych osadów w procesie filtracji ciśnieniowej. Największy spadek uwodnienia końcowego odnotowano dla osadów nadźwiękawianych przez 60 s ($A = 15,25 \mu\text{m}$) i kondycjonowanych PIX-em 123 w dawce 7,0 mg/g s.m.o. – uwodnienie to wynosiło 77%.

Podziękowania

Badania wykonano w ramach BS-PB-402-301/11.

Literatura

- [1] Liu M., Yuan C., Ru S., Li J., Lei Z., Zhang Z., Shimizu K., Yuan T., Li F., Combined organic reagents for co-conditioning of sewage sludge: High performance in deep dewatering and significant contribution to the floc property, *Journal of Water Process Engineering* 2022, 48, 102855.
- [2] Wójcik M., Stachowicz F., Influence of physical, chemical and dual sewage sludge conditioning methods on the dewatering efficiency, *Powder Technology* 2019, 344, 96-102.
- [3] Wang J., Wang J., Application of radiation technology to sewage sludge processing: a review, *Journal of Hazardous Materials* 2007, 143, 2-7.
- [4] Wu B., Dai X., Chai X., Critical review on dewatering of sewage sludge: influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge reutilizations, *Water Research* 2020, 180, 115912.
- [5] Schaum C., Lux J., Sewage sludge dewatering and drying, *Waste Management* 2011, 2, 727-736.
- [6] Hyrycz M., Ochowiak M., Krupińska A., Włodarczak S., Matuszak M., A review of flocculants as an efficient method for increasing the efficiency of municipal sludge dewatering: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives, *Science of the Total Environment* 2022, 820, 153328.
- [7] Bień B., Bień J., Wpływ modyfikacji standardowych sposobów kondycjonowania osadów ściekowych na ich odwadnianie, [w:] *Mikrozanieczyszczenia w ściekach, odpadach*

- i środowisku, red. L. Dąbrowska, M. Włodarczyk-Makuła, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2020, 24-38.
- [8] Fukas-Płonka Ł., Zielewicz-Madej E., Odwadnianie osadów na prasach taśmowych i komorowych, *Mat. Międzynarodowego Seminarium Szkoleniowego Podstawy oraz praktyka przeróbki i zagospodarowania osadów*, LEM s.c., Kraków 1998.
- [9] Skinner S.J., Studer L.J., Dixon D.R., Hillis P., Rees C.A., Wall R.C., Cavalida R.G., Usher S.P., Stickland A.D., Scales P.J., Quantification of wastewater sludge dewatering, *Water Research* 2015, 82, 2-13.
- [10] Ruiz-Hernando M., Martinez-Elorza G., Labanda J., Llorens J., Dewaterability of sewage sludge by ultrasonic, thermal and chemical treatments, *Chemical Engineering Journal* 2013, 230, 102-110.
- [11] Zhang J.-H., Lin Q.-M., Zhao X.-R., The hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations, *Journal Integrative Agriculture* 2014, 13(3), 471-482.
- [12] Ge D., Zhang W., Yuan H., Zhu N., Enhanced waste activated sludge dewaterability by tannic acid conditioning: efficacy, process parameters, role and mechanism studies, *Journal of Cleaner Production* 2019, 241, 118287.
- [13] Wang Y., Gu M., Ge D., Dong Y., Bai L., Han Y., Zhu N., Polyhexamethylene biguanidine used as a new type sewage sludge conditioning agent: Effect on sludge dewaterability and mechanism, *Journal of Environmental Management* 2022, 315, 115146.
- [14] Wu B., Dai X., Chai X., Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations, *Water Research* 2020, 180, 115912.
- [15] Niu M., Zhang W., Wang D., Chen Y., Chen R., Correlation of physicochemical properties and sludge dewaterability under chemical conditioning using inorganic coagulants, *Bioresource Technology* 2013, 144, 337-343.
- [16] Mohammad T.A., Mohamed E.H., Megat J., Megat M.N., Ghazali A.H., Dual polyelectrolytes incorporating *Moringa oleifera* in the dewatering of sewage sludge, *Desalination and Water Treatment* 2015, 55(13), 3613-3620.
- [17] Chen C., Zhang P., Zeng G., Deng J., Zhou Y., Lu H., Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulfuric acid, *Chemical Engineering Journal* 2010, 158, 616-622.
- [18] Hussain J., Jami M.S., Suleyman A., Muyibi S.A., Enhancement of dewatering properties of kaolin suspension by using cationic polyacrylamide (PAM-C) flocculant and surfactants, *Australian Journal of Basic & Applied Sciences* 2012, 6(1), 70-73.
- [19] Bień B., Bień J., Coagulant and polyelectrolyte application performance testing in sonicated sewage sludge dewatering, *Desalination and Water Treatment* 2016, 57(3), 1154-1162.
- [20] Kowalczyk A., Piecuch T., Sludge dewatering in a decanter centrifuge aided by cationic flocculant Praestol 855BS and essential oil of waste orange peels, *Archives of Environmental Protection* 2016, 42(1), 3-18.
- [21] Zhang Y., Lian G., Dong C., Cai M., Song Z., Shi Y., Wu L., Jin M., Wei Z., Optimizing and understanding the pressurized vertical electro-osmotic dewatering of activated sludge, *Process Safety and Environmental Protection* 2020, 140, 392-402.
- [22] Zhang W., Cao B., Wang D., Ma T., Xia H., Yu D., Influence of wastewater sludge treatment using combined peroxyacetic acid oxidation and inorganic coagulants re-flocculation on characteristics of extracellular polymeric substances (EPS), *Water Research* 2016, 88, 728-739.
- [23] Chen Z., Zhang W., Wang D., Ma T., Bai R., Yu D., Enhancement of waste activated sludge dewaterability using calcium peroxide pre-oxidation and chemical reflocculation, *Water Research* 2016, 103, 170-181.
- [24] Zhai L.F., Sun M., Song W., Wang G., An integrated approach to optimize the conditioning chemicals for enhanced sludge conditioning in a pilot-scale sludge dewatering process, *Bioresource Technology* 2012, 121, 161-168.

- [25] Thapa K.B., Qi Y., Hoadley A.F.A., Interaction of polyelectrolyte with digested sewage sludge and lignite in sludge dewatering, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2009, 334, 66-73.
- [26] Bieñ B., Bieñ J., Dewatering of sewage sludge treated by the combination of ultrasonic field and chemical methods, *Desalination and Water Treatment* 2020, 199, 72-78.
- [27] Yuan H., Cheng X., Chen S., Zhu N., Zhou Z., New sludge pretreatment method to improve dewaterability of waste activated sludge, *Bioresource Technology* 2011, 102, 5659-5664.
- [28] Dong Y., Shen Y., Ge D., Bian C., Yuan H., Zhu N., A sodium dichloroisocyanurate-based conditioning process for the improvement of sludge dewaterability and mechanism studies, *Journal Environmental Management* 2021, 284, 112020.
- [29] Ge D., Bian C., Yuan H.P., Zhu N., An in-depth study on the deep dewatering mechanism of waste activated sludge by ozonation pre-oxidation and chitosan re-flocculation conditioning, *Science of the Total Environment* 2020, 714, 136627.
- [30] Wolny L., Wolski P., Ultrasounds energy as an agent of polyelectrolyte modification prior to sewage sludge conditioning, *Energies* 2021, 14(19), 6165.
- [31] Liang J., Huang S., Dai Y., Li L., Sun S., Dewaterability of five sewage sludges in Guangzhou conditioned with Fenton's reagent/lime and pilot-scale experiments using ultrahigh pressure filtration system, *Water Research* 2015, 84, 243-254.
- [32] Pham T.T.H., Bra S.K., Tyagi R.D., Surampalli R.Y., Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pre-treatment on rheological characteristics of wastewater sludge, *Ultrasonics Sonochemistry* 2010, 17, 38-45.
- [33] Tao S., Liang S., Wu X., Hou H., Yu W., Xiao K., Liu B., Yuan S., Hu J., Yang J., Enhanced silicon bioavailability of biochar derived from sludge conditioned with Fenton's reagent and lime, *Science of the Total Environment* 2022, 806(4), 150941.
- [34] Zhen G., Lu X., Wang B., Zhao Y., Chai X., Niu D., Zhao A., Li Y., Song Y., Cao X., Synergetic pretreatment of waste activated sludge by Fe(II)-activated persulfate oxidation under mild temperature for enhanced dewaterability, *Bioresource Technology* 2012, 124, 29-36.
- [35] Wang J., Liu H., Deng H., Jin M., Xiao H., Yao H., Deep dewatering of sewage sludge and simultaneous preparation of derived fuel via carbonaceous skeleton-aided thermal hydrolysis, *Chemical Engineering Journal* 2020, 402, 125255.
- [36] Feng X., Deng J., Lei H., Bai T., Fan Q., Li Z., Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning, *Bioresource Technology* 2009, 100(3), 1074-1081.
- [37] Feng L., Liu J., Xu C., Lu W., Li D., Zhao C., Liu B., Li X., Khan S., Zheng H., Sun Y., Better understanding the polymerization kinetics of ultrasonic-template method and new insight on sludge floc characteristics research, *Science of the Total Environment* 2019, 689, 546-556.
- [38] Yu Q., Lei H., Yu G., Feng X., Li Z., Wu Z., Influence of microwave irradiation on sludge dewaterability, *Chemical Engineering Journal* 2009, 155(1), 88-93.
- [39] Chen C., Zhang P., Zeng G., Deng J., Zhou Y., Lu H., Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulfuric acid, *Chemical Engineering Journal* 2010, 158, 616-622.
- [40] Liu C., Lai L., Yang X., Sewage sludge conditioning by Fe (II)-activated persulphate oxidation combined with skeleton builders for enhancing dewaterability, *Water and Environment Journal* 2016, 30, 96-101.
- [41] Zhao Y., Enhancement of alum sludge dewatering capacity by using gypsum as skeleton builder, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2002, 211, 205-212.
- [42] Zall J., Galil N., Rehbun M., Skeleton builders for conditioning oily sludge, *Journal of Water Pollution Control Federation* 1987, 699-706.
- [43] Wójcik M., Investigation of filtration properties and microbiological characteristics of sewage sludge after physical conditioning with the use of ground walnut shells, *Powder Technology* 2020, 361, 491-498.

- [44] Ding A., Qu F., Guo S., Ren Y., Xu G., Li G., Effect of adding wood chips on sewage sludge dewatering in a pilot-scale plate-and-frame filter press process, *RSC Advances* 2014, 47, 24762-24768.
- [45] Qi Y., Thapa K.B., Hoadley A.F., Benefit of lignite as a filter aid for dewatering of digested sewage sludge demonstrated in pilot scale trials, *Chemical Engineering Journal* 2011, 166, 504-510.
- [46] Wu Y., Zhang P., Zhang H., Zeng G., Liu J., Ye J., Fang W., Gou X., Possibility of sludge conditioning and dewatering with rice husk biochar modified by ferric chloride, *Bioresource Technology* 2016, 205, 258-263.
- [47] Ning X., Luo H., Liang X., Lin M., Liang X., Effects of tannery sludge incineration slag pretreatment on sludge dewaterability, *Chemical Engineering Journal* 2013, 221, 1-7.
- [48] Zhu C., Li F., Zhang P., Ye J., Lu P., Wang H., Combined sludge conditioning with NaCl-cationic polyacrylamide-rice husk powders to improve sludge dewaterability, *Powder Technology* 2018, 336, 191-198.
- [49] Wu B., Chai X., Zhao Y., Enhanced dewatering of waste-activated sludge by composite hydrolysis enzymes, *Bioprocess and Biosystems Engineering* 2016, 39(4), 627-639.
- [50] Wong J., Zhou J., Kurade M., Murugesan K., Influence of ferrous ions on extracellular polymeric substances content and sludge dewaterability during bioleaching, *Bioresource Technology* 2015, 179, 78-83.
- [51] Huang Q., Shen Y., Wang Y., Xiao J., Yuan H., Lou Z., Zhu N., Synergy between denitrification and calcium bridging improves dewaterability of waste activated sludge, *Journal of Cleaner Production* 2020, 242, 118438.
- [52] Feng X., Lei H.Y., Deng J.C., Yu Q., Li H.L., Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2009, 48(1), 187-194.
- [53] Tiehm A., Nickel K., Zellhorn M., Neis U., Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, *Water Research* 2001, 35, 2003-2009.
- [54] Bougrier C., Albasi C., Delgenes J.P., Carrere H., Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability, *Chemical Engineering and Processing* 2006, 45, 711-718.
- [55] Yin X., Lu X.P., Han P.F., Wang Y.R., Ultrasonic treatment on activated sewage sludge from petro-plant for reduction, *Ultrasonics* 2006, 44, 397-399.
- [56] Khanal S.K., Grewell D., Sung S., van Leeuwen J.H., Ultrasound applications in wastewater sludge pretreatment: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2007, 37, 277-313.
- [57] Zhang G., Zhang P., Yang J., Chen Y., Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system, *Journal of Hazardous Materials* 2007, 145, 515-519.
- [58] Zielewicz E., Dezintegracja ultradźwiękowa osadów nadmiernego w pozyskiwaniu lotnych kwasów tłuszczowych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej* 2007, 58.
- [59] Podedworna J., Umiejewska K., *Technologia osadów ściekowych*, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
- [60] Masih H., Gholikandi G.B., Using acidic-modified bentonite for anaerobically digested sludge conditioning and dewatering, *Chemosphere* 2019, 241, 125096.
- [61] Zhu C., Zhang P., Wang H., Ye J., Conditioning of sewage sludge via combined ultrasonication-flocculation-skeleton building to improve sludge dewaterability, *Ultrasonics. Sonochemistry* 2018, 40(A), 353-360.
- [62] Technologie Sanitarne. http://www.technologie-sanitarne.com/Koagulant_zelazowy_Pix_113_-3-205541-66_6_0_73.html (11.08.2022).
- [63] Kemipol. http://www.old.kemipol.com.pl/img/pdf/karty_2009/20-1-K-PIX_113-SIARCZAN_VI_ZELAZA_III_Xn.pdf (11.08.2022).

- [64] Kemipol, http://www.old.kemipol.com.pl/img/pdf/karty_2009/20-4-K-PIX_123-SIAR-CZAN_VI_ZELAZA_III_Xn.pdf (11.08.2022).
- [65] Kemira PIX 123 – koagulanty żelazowe – Ścieki przemysłowe (sciekiprzemyslowe.pl) (11.08.2022).
- [66] Scribd. Available online: <https://pl.scribd.com/document/136007598/Chemicals-Zetag-DATA-Powder-Zetag-8180-0410> (22.07.2021).
- [67] BTC Chemical Distribution. Available online: https://www.btc-europe.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Pdf_s/Industries/Waste_Water_Treatment_EN_April2016.pdf (22.07.2021).
- [68] EN 14701-1:2006 – Characterisation of sludges – filtration properties – part 1: capillary suction time (CST).
- [69] EN 14701-2:2013 – Characterisation of sludges – filtration properties – part 2: Determination of the specific resistance to filtration.

The impact of ultrasonic disintegration and chemicals on the susceptibility to dewatering of digested sewage sludge

Abstract: The sewage sludge is a substance that is difficult to release water and, without preliminary, appropriate preparation before dewatering, the effect of such process is low. In order to obtain better sludge dewatering efficiency, it is necessary to break down the extracellular polymeric substance and the microbial cell membranes. The article analyses the effect of various conditioning methods (inorganic coagulants, cationic polyelectrolyte and ultrasonic field) on changes in filtration efficiency and final hydration of sewage sludge in the pressure filtration process. The digested sewage sludge was tested. The aim of the research was to determine the possibility of increasing the efficiency of sewage sludge dewatering using chemical and physical methods (single or combined). The scope of the research included: physical and chemical analysis of sewage sludge, the process of sludge conditioning, capillary suction time, pressure filtration. Usually, digested sludge is sludge that is difficult to dewater. The capillary suction time of the raw sludge was 2639 s. The lowest CST value (54 s) as well as the final hydration (77%) were obtained for condition where the sludge was sonicated for 60 s with a wave amplitude of 15.25 μm and next prepared with PIX 123 at a dose of 7.0 mg/g d.m.s. The use of ultrasonic wave and chemicals to modify sewage sludge resulted in a reduction of the final sludge hydration, and thus improved results of sludge dewatering in the pressure filtration process.

Keywords: sewage sludge, conditioning, dewatering, ultrasonic field, ultrasonic pressure filtration

Rozdział 2

Ocena wód i osadów dennych zbiorników rekreacyjnych na terenie miasta Częstochowa

Lidia DĄBROWSKA, Elżbieta SPERCZYŃSKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: lidia.dabrowska@pcz.pl; elzbieta.sperczyńska@pcz.pl

Streszczenie: Oceniono jakość wody i osadów dennych w kąpielisku Bałtyk-Adriatyk i zbiorniku Pacyfik, znajdujących się na terenie miasta Częstochowa, pod względem wybranych parametrów fizyczno-chemicznych. Stwierdzono na podstawie porównania z wymaganiami dla kategorii jakości wód powierzchniowych A1-A3, że wody w zbiornikach, poza zawartością OWO i stężeniem kadmu, spełniały wymagania dla najwyższej klasy A1 (w przypadku OWO dla klasy A2). Wody charakteryzowały się niskim stężeniem azotu ($< 0,75 \text{ mg N/dm}^3$) i jonów metali ciężkich: cynku, miedzi, niklu, ołowiu i kadmu ($< 0,03 \text{ mg/dm}^3$). Całkowitą zawartość metali ciężkich w osadach dennych analizowano według kryteriów geochemicznych. Stwierdzono, że osady w punktach poboru próbek były niezanieczyszczone cynkiem, miedzią, ołowiem, a miernie zanieczyszczone kadmem i niklem.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, zbiorniki rekreacyjne, woda, osady denne

Wprowadzenie

Oficjalny sezon kąpielowy w Polsce trwa od 1 czerwca do 30 września (w tych ramach czasowych sezony kąpielowe dla poszczególnych kąpielisk rozpoczynają się i kończą). Przepisy dotyczące kąpielisk to m.in. Dyrektywa 2006/7/WE z dnia 15 lutego 2006 r. dotycząca zarządzania jakością wody w kąpieliskach [1], Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo wodne [2], Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 stycznia 2019 r. w sprawie nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu okazjonalnie wykorzystywanym do kąpeli [3], Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 21 grudnia 2018 r. w sprawie ewidencji oraz sposobu oznakowania kąpielisk i miejsc okazjonalnie wykorzystywanych do kąpeli [4].

Pobieranie próbek wody i ocena jakości wody prowadzone są przez organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej (kontrola urzędowa) oraz organizatora kąpieliska (kontrola wewnętrzna). Badania wykonywane są w laboratoriach Państwowej Inspekcji Sanitarnej lub laboratoriach zewnętrznych, które są zatwierdzane przez organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej [5].

Woda w kąpieliskach klasyfikowana jest jako doskonałej, dobrej, dostatecznej i niedostatecznej jakości. Przyporządkowanie wody do odpowiedniej klasy ze względu na jej właściwości dokonywane jest przez organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej na podstawie oceny jakości wody. Woda w kąpieliskach jest monitorowana pod kątem występowania przekroczeń zanieczyszczeń mikrobiologicznych

(*Escherichia coli*, Enterokoki), które zostały zakwalifikowane jako stanowiące potencjalnie największe ryzyko zdrowotne dla osób kąpiących się. Ponadto inne wymagania dotyczą obecności w wodzie zakwitów sinic (smugi, kożuch, piana), rozmnożenia się makroalg lub fitoplanktonu morskiego, obecności innych zanieczyszczeń, takich jak materiały smoliste czy szkło.

W województwie śląskim znajduje się 18 kąpielisk śródlądowych (w Polsce 602, w tym 436 śródlądowych i 166 morskich) [5]. W Częstochowie kąpielisko Bałtyk-Adriatyk znajduje się na terenie Parku Wypoczynkowego „Lisinieć” (rys. 2.1) [6]. Sezon kąpielowy obejmuje okres od połowy czerwca do końca sierpnia. Badania oceny jakości wody są prowadzone 4-krotnie w sezonie kąpielowym przez Powiatową Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Częstochowie. Wyniki analiz mikrobiologicznych z lat 2020-2022 przedstawiono w tabeli 2.1 [7]. Woda została oceniona w tym okresie jako przydatna do kąpiele.



Rys. 2.1. Położenie zbiorników wodnych Adriatyk, Bałtyk i Pacyfik (od lewej strony) w Parku Wypoczynkowym „Lisinieć” w Częstochowie [6]

Nie stwierdzono spodziewania się zakwitów i zanieczyszczeń mikrobiologicznych [7]. Brak jest również informacji o występowaniu zrzutów zanieczyszczeń oraz rozmnażania się fitoplanktonu i cyjanobakterii.

Tabela 2.1. Jakość mikrobiologiczna wody w zbiorniku Adriatyk [7]

Data oceny	<i>E. coli</i> jtk/100 cm ³	<i>E. coli</i> jtk/100 cm ³	Enterokoki jtk/100 cm ³	Enterokoki jtk/100 cm ³	Ocena wody
10.06.2020	45	Wartość dopuszczalna ≤ 1000	36	Wartość dopuszczalna ≤ 400	Przydatna do kąpiel
2.07.2020	160		10		
24.07.2020	0		15		
14.08.2020	30		3		
10.06.2021	61	Wartość dopuszczalna ≤ 1000	3	Wartość dopuszczalna ≤ 400	Przydatna do kąpiel
1.07.2021	15		8		
22.07.2021	94		25		
12.08.2021	250		17		
15.06.2022	77	Wartość dopuszczalna ≤ 1000	22	Wartość dopuszczalna ≤ 400	Przydatna do kąpiel
5.07.2022	30		7		
21.07.2022	46		10		
16.08.2022	30		10		

Ponieważ ocena jakości wody w zbiorniku (kąpielisku) Adriatyk odbywa się poprzez analizę parametrów świadczących o zanieczyszczeniu mikrobiologicznym, celem prezentowanych w rozdziale badań była ocena wybranych parametrów fizyczno-chemicznych wód pobranych z tego zbiornika, a także wód z pozostałych niebadanych zbiorników Bałtyk i Pacyfik oraz kanału łączącego zbiorniki Bałtyk-Adriatyk. Oceniono również zawartość wybranych metali ciężkich (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w osadach dennych pobranych z wymienionych zbiorników.

2.1. Materiały i metodyka badań

2.1.1. Opis zbiorników

Park Wypoczynkowy „Lisiniec” w Częstochowie to ponad 40 ha terenów zieleni położonych w zachodniej części miasta, z czego około 11 ha powierzchni zajmują zbiorniki wodne pochodzenia antropogenicznego (Pacyfik, Bałtyk, Adriatyk), powstałe wskutek zalania glinianek [8]. Nad zbiornikiem Adriatyk utworzono plażę z piasku przywiezionego z Łeby oraz wytyczono kąpielisko.

Największym i najgłębszym zbiornikiem jest Pacyfik. Ma on około 350 m długości i 125 m szerokości. Głębokość zbiornika szacowana jest w jego najgłębszym miejscu na 15 m. Roślinność występuje przede wszystkim przy brzegu. Zbiorniki Bałtyk i Adriatyk są ze sobą połączone wąskim i płytkim kanałem. Bałtyk jest najmniejszym zbiornikiem, o powierzchni około 1 ha i dość płytkim (głębokość 1,5-3 m). Roślinność znajduje się nie tylko w strefie przybrzeżnej, zajmuje latem również część powierzchni zbiornika. Powierzchnia Adriatyku wynosi około 4,5 ha,

a jego głębokość jest niewiele mniejsza niż Pacyfiku. Roślinności w zbiorniku występuje niewiele, przeważnie na płytszych obszarach.

Wszystkie zbiorniki są zarybione, dlatego też wpisane są na listę łowisk okręgu częstochowskiego. Ze względu na istniejący łącznik pomiędzy Adriatykiem i Bałtykiem rybostan tych zbiorników jest taki sam. Występują tam między innymi: karpie, liny, karasie, płocie, wzdręgi, węgorze, leszcze, sumy, szczupaki, okonie i sandacze. W Pacyfiku występują między innymi: płocie, sieje, leszcze, karpie, liny, karasie, amury, węgorze, tołpygi. Rekreacyjnie ze zbiorników wodnych korzystają mieszkańcy Częstochowy i wędkarze.

2.1.2. Pobór próbek do badań

Wody w każdym zbiorniku (rys. 2.2 i 2.3) pobrano w lipcu i listopadzie 2021 roku w dwóch różnych miejscach oraz w kanale w jednym miejscu (rys. 2.4) za pomocą czerpaka TeleScoop z odległości 2-4 m od brzegu i z głębokości 30 cm od powierzchni wody. Osady dno pobrano w lipcu 2021 roku również w tych samych miejscach z wierzchniej warstwy o miąższości 5 cm, wykorzystując do tego celu czerpacz rurowy (rys. 2.5). Każda próbka była uśrednioną z trzech niezależnych pobrań osadu.



Rys. 2.2. Zbiorniki Pacyfik (z lewej) i Adriatyk (z prawej)



Rys. 2.3. Zbiornik Bałtyk (z lewej) i połączenie kanałem ze zbiornikiem Adriatyk (z prawej)



Rys. 2.4. Miejsca poboru wody ze zbiorników: A – Adriatyk, ł – kanał łączący zbiorniki, B – Bałtyk, P – Pacyfik



Rys. 2.5. Czerpacz rurowy do pobierania osadów dennych

2.1.3. Metodyka analiz

Analizy wód przeprowadzono z wykorzystaniem ogólnie przyjętych metod: pH – potencjometryczną, barwę – wizualnie w porównaniu z wzorcami w skali platynowo-kobaltowej, mętność – nefelometryczną z wykorzystaniem mętnościomierza HI 98703 Hanna Instruments, azotany(V) – spektrofotometryczną, fosforany –

molibdenianową, utlenialność – nadmanganianową, ogólny węgiel organiczny OWO i azot ogólny – wysokotemperaturową z detekcją spektrofotometrii w podczerwieni (analyzer vario TOC cube firmy Elementar), jony metali ciężkich: cynku, miedzi, niklu, ołowiu, kadmu – metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ASA (spektrometr novAA 400 firmy Analytik Jena).

W celu oznaczenia metali ciężkich w osadach dennych pobrane próbki osadów poddano w laboratorium suszeniu w warunkach powietrzno suchych, a następnie w suszarce w temperaturze 105°C. Potem osady przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm (odrzucając większą frakcję). Pozostałość, stanowiącą ponad 90% osadu, roztarto w moździerzu i ponownie przesiano przez sito o średnicy oczek 0,25 mm. Mineralizację osadów przeprowadzono w mieszaninie stężonych kwasów HNO₃ i HCl (1:3, v:v) z wykorzystaniem średniociśnieniowego mineralizatora mikrofalowego ETHOS EASY firmy Milestone. W uzyskanych ekstraktach oznaczono stężenia jonów metali ciężkich metodą ASA i przeliczono na zawartość tych metali w osadach dennych.

2.2. Wyniki badań

Otrzymane wyniki przeprowadzonych w lipcu i listopadzie 2021 roku badań wody pobranej z trzech zbiorników: Adriatyk, Bałtyk, Pacyfik i z kanału łączącego zbiorniki przedstawiono w tabelach 2.2-2.5.

Tabela 2.2. Fizyczno-chemiczne parametry próbek wody ze zbiornika Adriatyk

Wskaźnik	Jednostka	Punkt A1		Punkt A2	
		VII 2021	XI 2021	VII 2021	XI 2021
pH	–	8,05	8,02	8,03	7,96
Barwa	mg Pt/dm ³	15,0	10,0	15,0	13,0
Mętność	NTU	4,18	2,47	4,21	2,80
Utlenialność	mg O ₂ /dm ³	7,76	6,40	7,69	6,70
OWO	mg C/dm ³	7,95	4,88	7,82	5,81
Azot	mg N/dm ³	0,26	0,73	0,23	0,75
Azotany(V)	mg NO ₃ ⁻ /dm ³	0,71	0,49	1,15	0,62
Fosforany	mg/dm ³	0,020	0,023	0,017	0,027
Cynk	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Miedź	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Nikiel	mg/dm ³	0,023	0,008	0,025	0,007
Ołów	mg/dm ³	< 0,005	0,011	0,007	0,029
Kadm	mg/dm ³	0,009	0,011	0,007	0,013

Tabela 2.3. Fizyczno-chemiczne parametry próbek wody ze zbiornika Bałtyk

Wskaźnik	Jednostka	Punkt B1		Punkt B2	
		VII 2021	XI 2021	VII 2021	XI 2021
pH	–	8,04	8,07	7,96	8,06
Barwa	mg Pt/dm ³	15,0	13,0	15,0	13,0
Mętność	NTU	5,62	4,29	5,36	3,77
Utlenialność	mg O ₂ /dm ³	7,18	6,63	8,02	7,13
OWO	mg C/dm ³	7,67	5,95	7,73	6,50
Azot	mg N/dm ³	0,25	0,35	0,21	0,33
Azotany(V)	mg NO ₃ ⁻ /dm ³	0,40	0,18	0,44	0,22
Fosforany	mg/dm ³	0,031	0,025	0,027	0,023
Cynk	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,007
Miedź	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Nikiel	mg/dm ³	0,017	0,008	0,021	0,010
Ołów	mg/dm ³	< 0,005	0,017	0,008	0,022
Kadm	mg/dm ³	0,009	0,013	0,011	0,014

Tabela 2.4. Fizyczno-chemiczne parametry próbek wody ze zbiornika Pacyfik

Wskaźnik	Jednostka	Punkt P1		Punkt P2	
		VII 2021	XI 2021	VII 2021	XI 2021
pH	–	7,96	7,98	8,14	7,90
Barwa	mg Pt/dm ³	5,0	7,0	7,0	9,0
Mętność	NTU	2,03	5,50	2,60	3,58
Utlenialność	mg O ₂ /dm ³	6,44	5,89	6,37	4,77
OWO	mg C/dm ³	5,89	5,20	5,54	3,58
Azot	mg N/dm ³	0,19	0,42	0,22	0,45
Azotany(V)	mg NO ₃ ⁻ /dm ³	0,09	0,27	0,09	0,40
Fosforany	mg/dm ³	0,015	0,012	0,013	0,011
Cynk	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Miedź	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,007
Nikiel	mg/dm ³	0,021	0,007	0,025	0,009
Ołów	mg/dm ³	0,007	0,025	< 0,005	0,018
Kadm	mg/dm ³	0,011	0,016	0,013	0,015

Tabela 2.5. Fizyczno-chemiczne parametry próbek wody z kanału łączącego Adriatyk z Bałtykiem

Wskaźnik	Jednostka	Punkt Ł	
		VII 2021	XI 2021
pH	–	7,96	7,92
Barwa	mg Pt/dm ³	15,0	12,0
Mętność	NTU	4,64	1,79
Utlenialność	mg O ₂ /dm ³	7,72	6,65
OWO	mg C/dm ³	6,58	6,25
Azot	mg N/dm ³	0,15	0,56
Azotany(V)	mg NO ₃ ⁻ /dm ³	0,71	0,53
Fosforany	mg/dm ³	0,020	0,025
Cynk	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005
Miedź	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005
Nikiel	mg/dm ³	0,014	0,009
Ołów	mg/dm ³	0,006	0,023
Kadm	mg/dm ³	0,007	0,012

Ze względu na brak normowania parametrów fizyczno-chemicznych wód w kąpieliskach [3] analizowane wskaźniki porównywano z wymaganiami stawianymi wodom powierzchniowym wykorzystywanym do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia [9]. Wody te klasyfikowane są w kategoriach jakości A1, A2 i A3. Wśród wskaźników analizowanych podczas badań wód ze zbiorników, a ujętych w wymaganiach [9] znajdują się: pH, barwa, OWO, azotany, cynk, miedź, nikiel, ołów, kadm (tab. 2.6).

Wody pobrane ze zbiorników charakteryzowały się odczynem lekko alkalicznym. Wartości pH wód pobranych w lipcu były w zakresie 7,96-8,14, natomiast wód pobranych w listopadzie 7,90-8,07. Barwa wód wynosiła od 5 do 15 mg Pt/dm³. Wartości tych wskaźników odpowiadały wodzie klasy A1. Mętność wód była w zakresie 2,03-5,62 NTU.

Zawartość związków organicznych oznaczona wskaźnikami utlenialność i OWO wynosiła odpowiednio 4,77-8,02 mg O₂/dm³ i 3,58-7,95 mg C/dm³. Najwyższe wartości utlenialności uzyskano dla wody pobranej w lipcu ze zbiornika Bałtyk (punkt 2), a OWO ze zbiornika Adriatyk (punkt 1) (odpowiednio tabele 2.3 i 2.2). Zawartości OWO w pobranych próbkach ze wszystkich zbiorników mieściły się w klasie jakości wody A2, tylko w przypadku próbki pobranej w listopadzie w punkcie 2 ze zbiornika Pacyfik woda była klasy A1.

Tabela 2.6. Wymagania, jakim powinny odpowiadać kategorie jakości wód A1-A3 [9]

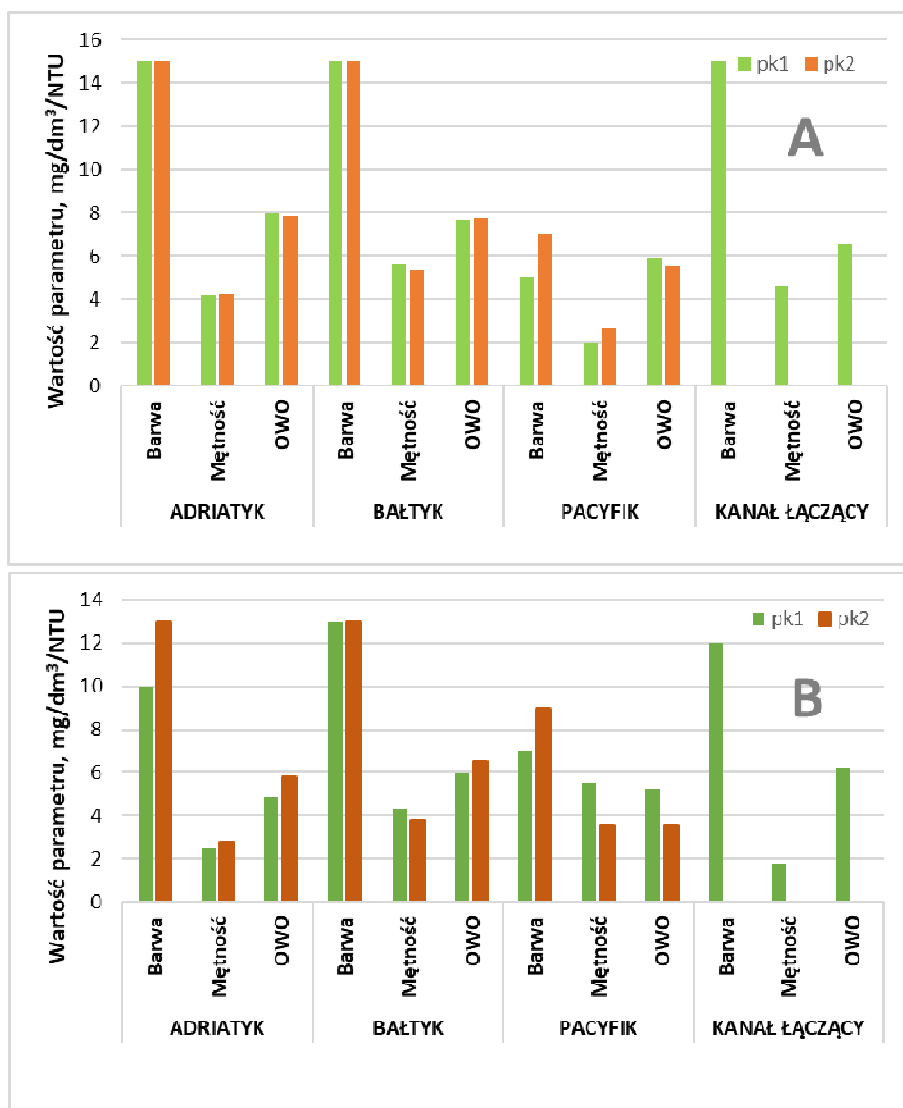
Wskaźnik	Jednostka	Dopuszczalne wartości graniczne jakości wody		
		A1	A2	A3
pH	–	6,5-8,5	5,5-9,0	5,5-9,0
Barwa	mg/dm ³	20	100	200
OWO	mg/dm ³	5	10	15
Azotany	mg NO ₃ ⁻ /dm ³	50	50	50
Cynk	mg/dm ³	3	5	5
Miedź	mg/dm ³	0,05	0,05	0,5
Nikiel	mg/dm ³	0,05	0,05	0,2
Ołów	mg/dm ³	0,05	0,05	0,05
Kadm	mg/dm ³	0,005	0,005	0,005

Zawartość związków azotu we wszystkich zbiornikach była niewielka i wynosiła od 0,15 do 0,75 mg N/dm³. Najwyższe stężenie zanotowano w listopadzie dla wody pobranej ze zbiornika Adriatyk. Azot oznaczony w formie azotanowej również występował w niewielkich ilościach. Stężenia azotanów wynosiły w lipcu 0,09-1,15 mg NO₃⁻/dm³, a w listopadzie 0,18-0,62 mg NO₃⁻/dm³.

Stężenia związków fosforu oznaczonych jako fosforany, podobnie jak azotany, były również niskie i wynosiły od 0,011 do 0,031 mg PO₄³⁻/dm³. Najniższe stężenie fosforanów oznaczono w listopadzie dla wody pobranej w punkcie 2 ze zbiornika Pacyfik, najwyższe dla wody pobranej w lipcu ze zbiornika Bałtyk (punkt 1).

Stężenia wszystkich badanych jonów metali ciężkich były niskie. Stężenie jonów cynku i miedzi było poniżej 0,01 mg/dm³. Stężenia pozostałych metali były poniżej 0,03 mg/dm³. Najwyższe stężenia jonów ołowiu (0,022-0,029 mg/dm³) stwierdzono w listopadzie, natomiast niklu (0,014-0,025 mg/dm³) w lipcu w wodach pobranych ze wszystkich zbiorników. Były to jednak stężenia klasyfikujące te wody jako jakości klasy A1. Jedynie w przypadku jonów kadmu stężenia w wodach wynoszące od 0,007 do 0,016 mg/dm³ przekraczały wartość wyznaczoną dla klas A1-A3 (tab. 2.6). Najniższe stężenia jonów kadmu stwierdzono w wodzie zbiornika Adriatyk, a ołowiu zbiornika Bałtyk.

Porównanie barwy, mętności i zawartości OWO w wodach w odniesieniu do poszczególnych zbiorników przedstawiono na rysunku 2.6. Jak wynika z tego rysunku, wartości analizowanych wskaźników wód pobranych ze zbiorników nie różniły się w sposób bardzo znaczący. Najniższą barwą (5-9 mg Pt/dm³) i zawartością OWO (3,58-5,89 mg C/dm³) charakteryzowała się woda pobrana ze zbiornika Pacyfik. Nieco wyższe zawartości OWO (4,88-5,81 mg C/dm³) stwierdzono w listopadzie w wodzie ze zbiornika Adriatyk. Najniższa mętność wody występowała w kanale łączącym zbiorniki Adriatyk i Bałtyk.



Rys. 2.6. Wartości wybranych wskaźników wód pobranych w lipcu (A) i w listopadzie (B) 2021 roku

Zawartość metali ciężkich w osadach dennych pobranych w poszczególnych punktach zbiorników przedstawiono w tabeli 2.7.

Wśród analizowanych metali ciężkich najwyższą zawartość stwierdzono w przypadku cynku, najniższą – kadmu. Ocena ilościowa zawartości ustaliła następujący szereg występowania metali: $Zn > Ni > Pb > Cu > Cd$. Najwyższą zawartością cynku, niklu i ołowiu charakteryzował się osad pobrany ze zbiornika Bałtyk (punkt B2), w przypadku miedzi i kadmu osad ze zbiornika Pacyfik (punkt P1). Najniższymi zawartościami metali charakteryzował się osad pobrany w kanale łączącym zbiorniki Adriatyk i Bałtyk.

Na potrzeby monitoringu ocena jakości osadów dennych w aspekcie ich zanieczyszczenia potencjalnie szkodliwymi pierwiastkami śladowymi wykonywana jest na podstawie kryteriów geochemicznych. W zależności od ich zawartości klasyfikuje się osady na poziomie tła geochemicznego, tj. niezanieczyszczone (I klasa) czy też jako miernie zanieczyszczone (II klasa), zanieczyszczone (III klasa) i silnie zanieczyszczone (pozaklasowe) [10, 11] – tabela 2.8.

Tabela 2.7. Całkowita zawartość metali ciężkich w osadach dennych

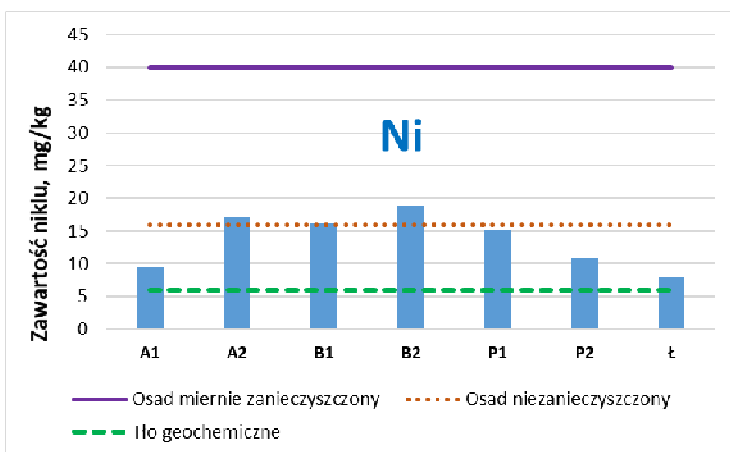
Punkt poboru	Zawartość metali ciężkich, mg/kg				
	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
A1	12,97	2,70	9,51	5,73	0,92
A2	28,11	5,57	17,23	10,58	1,35
B1	24,50	5,18	16,19	8,95	1,24
B2	30,38	6,52	18,83	13,40	1,31
P1	20,96	6,94	15,09	11,76	1,66
P2	18,36	5,41	10,88	9,20	1,26
Ł	14,30	2,43	7,82	5,16	0,87

Tabela 2.8. Kryteria geochemiczne klasyfikacji osadów wodnych [10, 11]

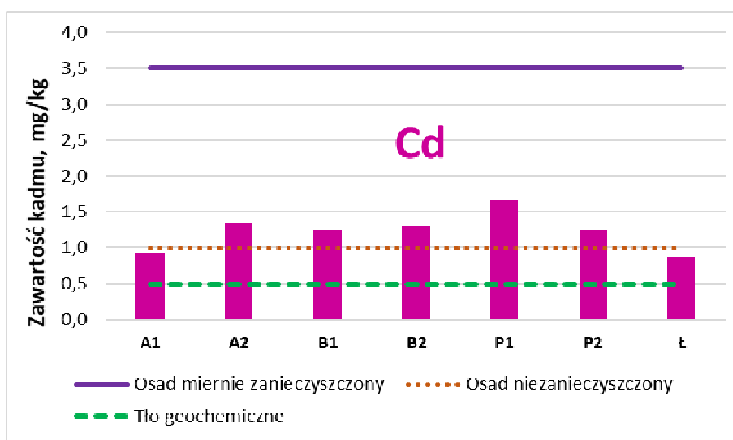
Klasyfikacja	Zawartość metali ciężkich, mg/kg				
	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
Tło geochemiczne	73	7	6	15	< 0,5
Osad niezanieczyszczoney	200	40	16	30	1
Osad miernie zanieczyszczoney	500	100	40	100	3,5
Osad zanieczyszczoney	1000	200	50	200	6
Osad silnie zanieczyszczoney	> 1000	> 200	> 50	> 200	> 6

Analizując wyniki przedstawione w tabeli 2.7, można stwierdzić, że zgodnie z kryteriami geochemicznymi zawartość cynku, miedzi i ołowiu w osadach we wszystkich punktach pomiarowych była na poziomie tła geochemicznego. Ze względu na zawartość niklu (w trzech punktach pomiarowych) i kadmu (w pięciu punktach pomiarowych) osady klasyfikowano jako miernie zanieczyszczone, w pozostałych punktach pomiarowych jako niezanieczyszczone.

Porównanie zawartości niklu i kadmu w osadach dennych analizowanych zbiorników z kryteriami geochemicznymi dla osadów przedstawiono na rysunkach 2.7 i 2.8.



Rys. 2.7. Zawartość niklu w osadach dennych



Rys. 2.8. Zawartość kadmu w osadach dennych

Podsumowanie

Działania na rzecz zapewnienia czystej wody w kąpieliskach są ważnym elementem w obszarze polityki ochrony środowiska. Kąpielisko Bałtyk-Adriatyk i zbiornik Pacyfik znajdujące się na terenie Parku Wypoczynkowego „Lisiniec” w Częstochowie charakteryzują się dobrą jakością wody pod względem mikrobiologicznym i fizyczno-chemicznym. Badania mikrobiologiczne kąpieliska przeprowadzone w latach 2020-2022 przez organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej skutkowały oceną jakości wody jako dobra lub doskonała, przydatna do kąpieli. Badania własne wybranych parametrów fizyczno-chemicznych pozwoliły stwierdzić, że wody w zbiornikach, poza zawartością OWO i stężeniem kadmu, spełniały wymagania dla najwyższej klasy wód powierzchniowych A1 (w przypadku OWO dla klasy A2). Wody charakteryzowały się niskimi stężeniami azotanów, fosforanów i jonów metali ciężkich: cynku, miedzi, niklu i ołowiu.

Stwierdzono niską zawartość metali ciężkich w pobranych próbkach osadów dennych. Zawartość cynku, miedzi i ołowiu była na poziomie tła geochemicznego, niklu i kadmu w niektórych punktach klasyfikowała osady jako miernie zanieczyszczone.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Dyrektywa 2006/7/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 lutego 2006 r. dotycząca zarządzania jakością wody w kąpieliskach i uchylająca dyrektywę 76/160/WE (Dz.U. L 64 z 4.3.2006).
- [2] Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo wodne (Dz.U. 2018 poz. 2268 z późn. zm.).
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 stycznia 2019 r. w sprawie nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu okazjonalnie wykorzystywanym do kąpielii (Dz.U. poz. 255).
- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 21 grudnia 2018 r. w sprawie ewidencji oraz sposobu oznakowania kąpielisk i miejsc okazjonalnie wykorzystywanych do kąpielii (Dz.U. poz. 2476).
- [5] Serwis Kąpieliskowy – Główny Inspektorat Sanitarny, badania, raporty, <https://sk.gis.gov.pl> (22.08.2022).
- [6] Położenie zbiorników rekreacyjnych, <https://mapy.e-turysta.pl/slaskie/czestochowa> (22.08.2022).
- [7] Ocena kąpieliska Bałtyk-Adriatyk, <https://sk.gis.gov.pl/index.php/kapielisko/721> (22.08.2022).
- [8] Park Wypoczynkowy „Lisiniec”, <http://www.mosir.pl/index.php?page=objekty&id=14> (23.08.2022).
- [9] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi (Dz.U. poz. 1747).
- [10] Bojakowska I., Sokołowska G., Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych, Przegląd Geologiczny 1998, 49(1), 49-54.
- [11] Bojakowska I., Kryteria oceny zanieczyszczenia osadów wodnych, Przegląd Ekologiczny 2001, 49(3), 213-218.

Assessment of waters and bottom sediments of recreational reservoirs in the city of Czestochowa

Abstract: The chapter assesses the quality of water and bottom sediments in the Baltic-Adriatic bathing area and the Pacific reservoir are located in the city of Czestochowa, in terms of selected physicochemical parameters. It was found on the basis of a comparison with the requirements for the A1-A3 water quality category that the water in the reservoirs, except for the TOC content and cadmium concentration, met the requirements for the highest class A1 (in the case of OWO for class A2). The waters were characterized by a low concentration of nitrogen ($< 0.75 \text{ mg N/dm}^3$) and heavy metal ions: zinc, copper, nickel, lead and cadmium ($< 0.03 \text{ mg/dm}^3$). The total content of heavy metals in the bottom sediments was analyzed according to geochemical criteria. It was found that the sediments at the sampling points were not contaminated with zinc, copper, lead, and were moderately contaminated with cadmium and nickel.

Keywords: heavy metals, recreation reservoirs, water, bottom sediments

Rozdział 3

Zanieczyszczenie środowiska naturalnego przez farmaceutyki i ich metabolity

Klaudia CAŁUS-MAKOWSKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: k.calus-makowska@pcz.pl

Streszczenie: Środowisko naturalne stale zanieczyszczane jest przez różne substancje. Jednym z typów zanieczyszczeń środowiska naturalnego są farmaceutyki oraz ich metabolity. Ich obecność wykrywana jest w środowisku wodnym oraz glebowym. Ponadto zanieczyszczenie środowiska naturalnego przez farmaceutyki stale się zwiększa, co jest wynikiem rozwijającego się przemysłu farmaceutycznego, a także większego wykorzystania leków w gospodarstwach domowych. Nie bez znaczenia jest także nadużywanie farmaceutyków w rolnictwie, gdzie służą do zwiększenia jakości plonów lub do stymulowania wzrostu zwierząt gospodarczych. Ten nasilający się problem niesie za sobą wiele zagrożeń, zarówno dla ekosystemów, jak i dla zdrowia ludzkiego, bowiem farmaceutyki mogą wtórnie kumulować się w roślinnych i zwierzęcych tkankach, które stanowią źródło pożywienia dla człowieka. Ponadto, obecność tych substancji w środowisku powoduje narastanie zjawiska antybiotykooporności wśród mikroorganizmów w nim bytujących. Aby zapobiegać tym negatywnym skutkom zanieczyszczenia środowiska przez leki, należy przede wszystkim zminimalizować ich przedostawanie się do naturalnych ekosystemów. Działania w tym zakresie powinny być wielokierunkowe i obejmować sprawne usuwanie farmaceutyków w procesie oczyszczania ścieków, zmniejszenie ilości farmaceutyków wykorzystywanych w rolnictwie, a także edukację społeczeństwa.

Słowa kluczowe: farmaceutyki, zanieczyszczenie środowiska, źródła farmaceutyków, zagrożenia

Wprowadzenie

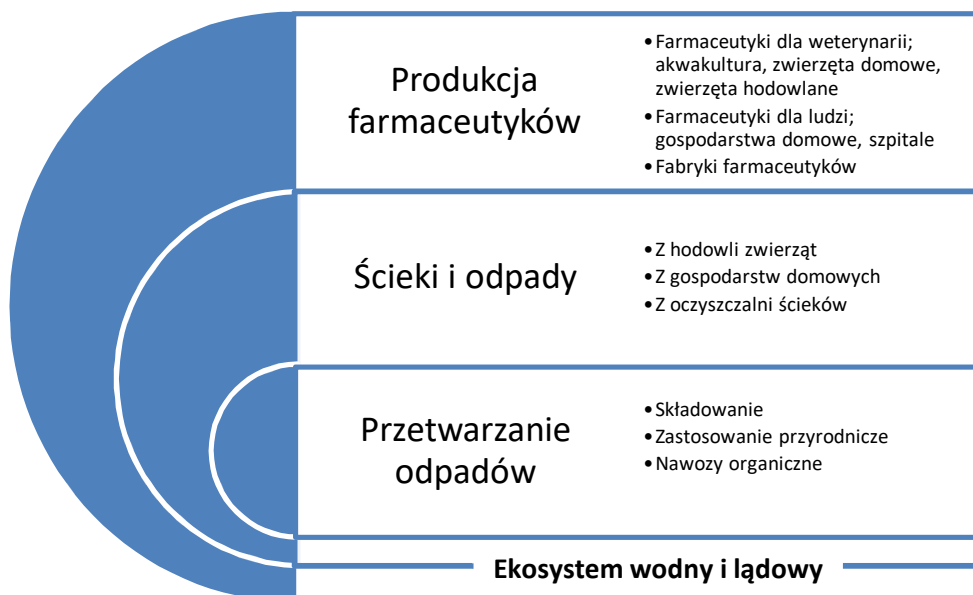
W XXI wieku obserwuje się stały rozwój gospodarczy, który dotyka każdej dziedziny życia. Jedną z gałęzi przemysłu, w której można łatwo zaobserwować jej rozwój, jest branża farmaceutyczna. Poprawa w zakresie diagnostyki wielu chorób oraz lepsze poznanie ich mechanizmów spowodowało, iż konieczne stało się poszukiwanie nowych rozwiązań terapeutycznych dla pacjentów. Wykorzystanie nowoczesnych technologii w tym obszarze pozwoliło na modyfikację wielu obecnie stosowanych leków oraz syntezę nowych leków, które trafiają na rynek i mogą ratować ludzkie życie. Jednakże stały rozwój tej branży niesie za sobą pewne niebezpieczeństwa. Największym z nich jest zanieczyszczenie środowiska farmaceutykami, a także produktami ich transformacji. Obecność farmaceutyków potwierdzono w środowisku glebowym oraz wodnym. Cząsteczki te, trafiając do środowiska naturalnego, wciąż posiadają swoją aktywność biologiczną, a co za tym idzie, są w stanie oddziaływać na występujące w nim organizmy żywe. Oddziaływania te są tylko po części poznane, a dla wielu leków znajdujących się w środowisku jeszcze nie określono mechanizmów interakcji z otoczeniem. Nie da się także ocenić wpływu

nowych substancji na organizmy żywe znajdujące się w skażonym środowisku, a także wpływu długofalowego narażenia tychże organizmów na mieszanki farmaceutyków znajdujące się w środowisku. Dlatego też niezwykle ważne jest zgłębienie tego tematu, poznanie dróg zanieczyszczenia środowiska naturalnego farmaceutykami, mechanizmów oddziaływania leków na otoczenie i identyfikacja zagrożeń, jakie te oddziaływania za sobą niosą. Pozwoli to na poszukiwanie rozwiązań, które będą miały na celu zminimalizowanie przedostawania się farmaceutyków do środowiska oraz zmniejszenia ich obecności w naturalnych ekosystemach.

3.1. Źródła zanieczyszczenia środowiska farmaceutykami

Zanieczyszczenie środowiska naturalnego farmaceutykami można podzielić na zanieczyszczenie gleb oraz zanieczyszczenie wód. Jednakże farmaceutyki przenikają w sposób ciągły pomiędzy tymi ekosystemami. Ich obecność wykazano w wodach morskich i osadach dennych, a także w wodach śródlądowych i w glebach [1, 2]. Wśród podstawowych źródeł zanieczyszczenia środowiska naturalnego farmaceutykami można wyróżnić (rys. 3.1):

- przemysł farmaceutyczny – produkcja leków;
- oczyszczalnie ścieków;
- rolnictwo (w tym także hodowle ryb);
- przydomowe oczyszczalnie ścieków oraz szamba;
- składowiska odpadów.



Rys. 3.1. Główne źródła zanieczyszczenia środowiska naturalnego przez farmaceutyki

3.1.1. Przemysł farmaceutyczny

Przedsiębiorstwa produkujące leki stanowią bezpośrednio i pośrednio ich źródło w środowisku. Producenci farmaceutyków często są wyspecjalizowani w jednym z dwóch typów produkcji: producenci cząsteczek aktywnie czynnych oraz producenci gotowych postaci leków. W obu tych przypadkach powstają duże ilości ścieków farmaceutycznych, zawierających w swoim składzie wysokie stężenia aktywnych cząsteczek leków. Brak odpowiednich systemów zarówno monitorowania, jak i oczyszczania tychże ścieków z chemikaliów oraz farmaceutyków powoduje, że firmy produkujące leki bezpośrednio wpływają na stężenie farmaceutyków w naturalnych ekosystemach [3, 4]. Rozwój tej branży jest odpowiedzią na zwiększone zapotrzebowanie rynkowe na farmaceutyki. Lepsze poznanie funkcjonowania organizmu ludzkiego, a co za tym idzie, zwiększenie świadomości na temat mechanizmów zarówno powstawania, jak i leczenia wielu chorób wpływa na szybki rozwój medycyny. Wiąże się z tym także polepszająca się diagnostyka. W związku z tym coraz częściej choroby diagnozowane są w młodym wieku i więcej młodych pacjentów przyjmuje wiele różnych substancji leczniczych. Ponadto, w krajach rozwiniętych obserwuje się tendencję do starzenia się społeczeństwa, w związku z czym należy wnioskować, iż podaż leków będzie ciągle wzrastała. Tak duże zużycie leków przez pacjentów stanowi pośrednie źródło zanieczyszczenia środowiska farmaceutykami, bowiem niejednokrotnie leki wydalone z organizmu w postaci niezmienionej trafiają do przydomowych oczyszczalni ścieków i szamb, skąd migrują do gleby i wód powierzchniowych. Także ścieki komunalne, które trafiają następnie do oczyszczalni ścieków, są źródłem farmaceutyków w środowisku. Warto też zaznaczyć, że ścieki pochodzące ze szpitali, w których podaż leków jest bardzo wysoka, również stanowią źródło zanieczyszczeń substancjami aktywnymi. Dlatego wysoka podaż leków, zarówno w gospodarstwach domowych, jak i w szpitalach, domach opieki czy hospicjach, powoduje pośredni wzrost tych substancji w naturze [2].

3.1.2. Oczyszczalnie ścieków

Wraz ze ściekami komunalnymi oraz przemysłowymi do oczyszczalni ścieków są dostarczane znaczne ilości zanieczyszczeń biologicznych, mechanicznych i chemicznych. Do zanieczyszczeń chemicznych należy zaliczyć farmaceutyki, ich metabolity oraz produkty transformacji. Obecnie stosowane metody oczyszczania ścieków nie są skuteczne w usuwaniu tych zanieczyszczeń, a brak odpowiednich przepisów prawnych powoduje, że stężenia leków w produktach oczyszczania ścieków nie są oznaczane. Wraz ze ściekami oczyszczonymi oraz osadami ściekowymi farmaceutyki trafiają do środowiska naturalnego. Ścieki oczyszczone są najczęściej odprowadzane do rzek znajdujących się blisko oczyszczalni. Jednakże ze względu na potrzebę prowadzenia gospodarki układu zamkniętego coraz częściej mówi się o wykorzystaniu produktów oczyszczania ścieków w różnych dziedzinach życia, co niesie za sobą zagrożenie bezpośredniego wprowadzania farmaceutyków do środowiska. Ścieki oczyszczone mogą stanowić dobre źródło wody do nawadniania upraw, natomiast osady ściekowe mogą być zagospodarowane:

- w rolnictwie – osady ściekowe mogą być wykorzystywane bezpośrednio w rolnictwie jako nawóz pól;
- w kompostowniach – wykorzystanie osadów w procesach kompostowania pozwala wytworzyć z nich nawóz stosowany w rolnictwie;
- w spalarniach – wykorzystywanie osadów ściekowych w procesie monospalania pozwala na wytworzenie energii niezbędnej do pracy oczyszczalni ścieków oraz na odzyskanie dużej zawartości fosforu, który jest jednym z głównych składników nawozów. Popioły w ten sposób wytworzone mogą być wykorzystywane do produkcji nawozów, a także jako produkt wtórny, np. do produkcji cegieł. Niestety niektóre substancje chemiczne, w tym niektóre leki, nie ulegają pełnemu rozpadowi w procesie spalania, a co za tym idzie, dalej wprowadzane są do środowiska;
- do produkcji biogazu – osady ściekowe poddawane są procesom fermentacji, w której powstaje biogaz oraz wtórny osad ściekowy [5-13].

Konwencjonalne procesy oczyszczania ścieków wykazują różny stopień usunięcia farmaceutyków: technologia osadu czynnego (skuteczność usuwania 7-100%), filtracja biologiczna (6-71%), osadniki wstępne (3-45%), koagulacja, filtracja i sedymentacja (5-36%), filtracja piaskowa (0-99%). Zaawansowane procesy oczyszczania ścieków, takie jak: ozonowanie (1-100%) (może być połączone z ultradźwiękami i sonokatalizą (23-45%)), ozonowanie katalityczne (9-100%), naświetlanie UV (29%), fotoliza (UV/nadtlenek wodoru) (52-100%), reakcja Fentona (80-100%), UV/TiO₂ (ponad 95%), biomembrany (23-99%), mikrofiltracja i odwrócona osmoza (91-100%), odwrócona osmoza (62-97%) i ultradźwięki (24-100%), dają lepsze rezultaty [14].

3.1.3. Rolnictwo

W rolnictwie powszechnie wykorzystywane są różne leki, które mają zapewnić szybki wzrost zwierząt hodowlanych, uchronić je przed chorobami oraz pasożytami. Wśród leków weterynaryjnych najczęściej stosuje się antybiotyki. W paszach natomiast często znajdują się hormony wzrostu. Leki te podawane zwierzętom hodowlanym, w tym także w hodowli ryb, są następnie usuwane z ich organizmów i trafiają bezpośrednio do środowiska. Obornik, będący naturalnym nawozem, zawiera znaczne ilości farmaceutyków weterynaryjnych. Ponadto wykorzystywane w rolnictwie nawozy sztuczne, które mogą być wytwarzane np. z osadów ściekowych, również mogą być źródłem farmaceutyków doprowadzonych do środowiska [15].

3.1.4. Przydomowe oczyszczalnie ścieków i szamba

Wiele domostw, szczególnie na terenach wiejskich, nie jest podłączonych pod ogólne systemy kanalizacji, a odpady komunalne w nich powstające są odprowadzane do szamb i przydomowych oczyszczalni ścieków. W przypadku przydomowych oczyszczalni ścieków wykorzystywane w nich systemy oczyszczania są głównie oparte na oczyszczaniu biologicznym. Metoda ta nie jest w pełni efektywna w usuwaniu farmaceutyków ze ścieków. Produkt, który powstaje w tym procesie, wykorzystywany jest często w domach do nawadniania trawników czy nawet

podlewania upraw. Ścieki odprowadzane do szamb powinny być odbierane i transportowane do komunalnych oczyszczalni ścieków. Niestety, wciąż w wielu domostwach ścieki z szamb wypuszczane są na pola czy do rowów. Ponadto szamba budowane wiele lat temu charakteryzują się wysoką przepuszczalnością, a co za tym idzie, składowane w nich ścieki, wraz z wszelkimi zanieczyszczeniami, także farmaceutykami, przesączają się do wód gruntowych oraz gleby.

3.1.5. Składowiska odpadów

Składowiska odpadów stanowią źródła bardzo wielu zanieczyszczeń, które przedostają się do naturalnych ekosystemów. Wraz z opadami deszczu do gleby i wód gruntowych przedostają się metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), mikroplastik, substancje chemiczne, w tym biologicznie czynne cząsteczki leków. Przeteterminowane leki oraz odpady medyczne nie powinny trafiać na składowiska odpadów, ponieważ zakwalifikowane są jako odpady problemowe, tj. odpady niebezpieczne. Powinny być zatem zbierane w wyspecjalizowanych punktach, a następnie neutralizowane. W Stanach Zjednoczonych pierwsze krajowe badanie zanieczyszczeń wzbudzających coraz większe obawy (ang. Contaminants of Emerging Concern – CEC) w odciekach składowiskowych z 19 składowisk wykazało, że świeże odcieki zawierają złożone mieszaniny CEC. Świeże odcieki zostały zdefiniowane w tym badaniu jako odcieki na początku strumienia ścieków ze źródła odpadów przed jakimkolwiek procesem przechowywania lub przetwarzania. Zanieczyszczenia wzbudzające coraz większe obawy były często wykrywane w świeżym odcieku przy stężeniach chemikaliów domowych i przemysłowych od 1000 do 1 000 000 ng/l, farmaceutyków wydawanych na receptę i bez recepty w zakresie od 100 do 1000 ng/l oraz sterydów i hormonów od 1 do 100 ng/l [16].

Mieszkańcy Europy mogą zwrócić niewykorzystane leki do aptek, jednak brak odpowiedniej edukacji społeczeństwa w tym zakresie powoduje, że odpady te wciąż trafiają do zwykłych koszy, skąd są przetransportowane do składowisk odpadów, a stamtąd mogą przedostawać się do środowiska. Nie ma dokładnych danych szacujących ilość leków, która nie została prawidłowo zutylizowana. W badaniach europejskich oszacowano, że około 5 do 10% sprzedawanych leków trafia do odpadów domowych, w USA wyrzucanie leków do śmieci, zlewu i toalety jest powszechną praktyką [17]. W Polsce badania wykazały również, że odcieki składowiskowe miały znaczny wpływ na pobliskie wody gruntowe. W Polsce stężenie diklofenaku w wodach gruntowych w pobliżu składowiska osiągnęło około jednej czwartej stężenia w odciekach składowiskowych [18]. W wodach gruntowych w okolicy starych składowisk odpadów na Tajwanie stężenia ketoprofenu, karbamazepiny i diklofenaku były porównywalne do zakresu stężeń w odciekach ze składowisk [19].

Wpływ odcieków ze składowisk na otaczające wody powierzchniowe jest spowodowany głównie bezpośrednim zrzutem lub wyciekami odcieku ze składowiska, zarówno oczyszczonego, jak i nieoczyszczonego, do otaczającej wody powierzchniowej oraz naturalnym procesem wymiany między wodami powierzchniowymi a strefą hyporeiczną. Obecnie w Europie zebrane odcieki ze składowisk nie są odprowadzane bezpośrednio do otaczających wód powierzchniowych, ale przechodzą efektywny proces oczyszczania i dalej ścieki trafiają do oczyszczalni ścieków.

W związku z tym bezpośrednio uwalnianie odcieków składowiskowych do wód powierzchniowych jest już znikome. Chociaż odcieki ze składowiska mają pewien wpływ na otaczające wody gruntowe, wymiana zanieczyszczeń w obiegu wody między wodami powierzchniowymi a gruntowymi wydaje się być ograniczona [19].

Powyżej wymieniono podstawowe źródła zanieczyszczenia środowiska przez farmaceutyki. Należy pamiętać, że jest ich znacznie więcej. Można tu wspomnieć o wymywaniu substancji chemicznych z cementarzy, o porzuconych farmaceutykach w lasach lub celowo rozrzuconych lekach weterynaryjnych w celu zahamowania rozprzestrzeniania się chorób wśród dzikich zwierząt.

3.2. Zagrożenia związane z zanieczyszczeniem środowiska farmaceutykami

Znając podstawowe drogi przedostawania się farmaceutyków do środowiska, należy również rozpoznać zagrożenia z tym związane. Leki i produkty ich transformacji w naturalnych ekosystemach zachowują swoją aktywność biologiczną, w związku z tym mogą wpływać na szlaki metaboliczne wszystkich organizmów żywych. Badania potwierdzają ponadto, iż obecność pozostałości leków w środowisku może wpływać także na zdrowie ludzkie.

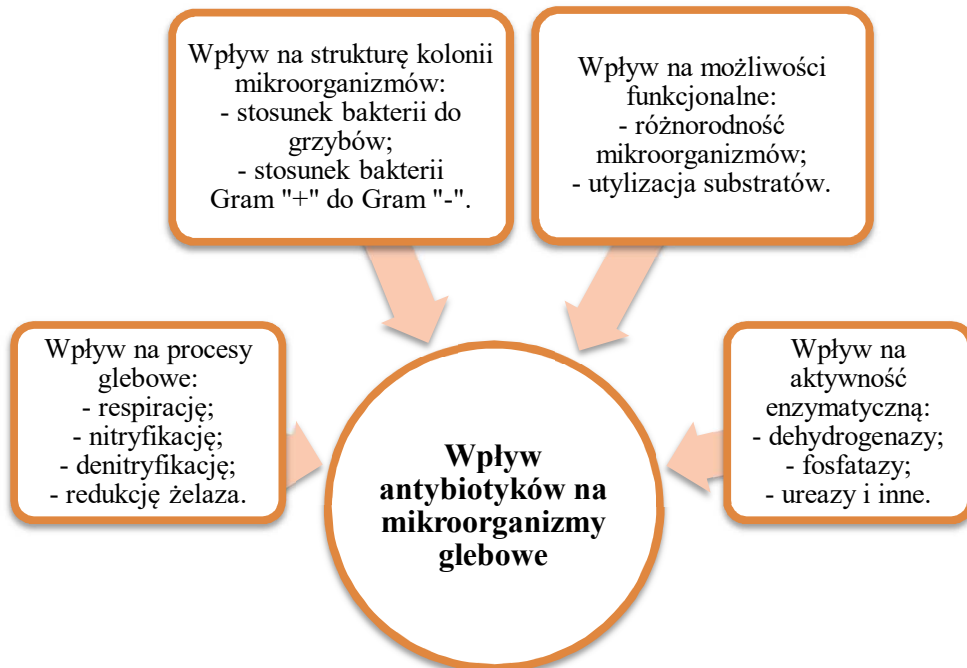
3.2.1. Zagrożenia dla zdrowia ludzkiego

W środowisku wykryto leki pochodzące z wielu grup. Leki te, mimo że często występują w niewielkich stężeniach, mają zdolność do oddziaływania na zdrowie ludzi. Farmaceutyki oraz produkty ich transformacji mogą kumulować się w tkankach roślinnych i zwierzęcych, a następnie dostawać się do organizmu człowieka. Poza drogą pokarmową, człowiek może mieć bezpośredni kontakt z farmaceutykami np. poprzez kąpiel w zanieczyszczonych zbiornikach. Cząsteczki leków w ten sposób dostające się do organizmu ludzkiego mogą zaburzać homeostazę organizmu i oddziaływać na różne procesy. W badaniach *in vitro* wykazano, że obecne w niewielkich ilościach w środowisku substancje psychoaktywne mogą wchodzić w interakcję z czynnikami genetycznymi, a co za tym idzie, powodować zaburzenia neurologiczne [20]. Ponadto, narażenie człowieka na kontakt z farmaceutykami chiralnymi w środowisku, poprzez picie, jedzenie czy kontakt skórny, może mieć potencjał rakotwórczy [21]. Poza bezpośrednim oddziaływaniem aktywnych cząsteczek leków na zdrowie człowieka, należy pamiętać o innym bardzo ważnym problemie, jakim jest narastanie antybiotykooporności wśród bakterii środowiskowych. Zjawisko to jest także modulowane poprzez dopływ do środowiska cząsteczek antybiotyków. Bakterie wytwarzają systemy oporności na znaczną ilość obecnie stosowanych antybiotyków, ponadto, ze względu na zachodzące procesy wymiany genowej pomiędzy szczepami bakterii, mechanizmy oporności bardzo szybko rozpowszechniają się w środowisku [22, 23]. W związku z tym zakażenie bakteriami środowiskowymi może powodować infekcje o silnym, trudnym do wyleczenia przebiegu, a nawet śmierć pacjenta. Niezwykle niebezpiecznym zjawiskiem jest obecność w środowisku wodnym leków cytostatycznych oraz ich metabolitów. Substancje te wykorzystywane są w terapii nowotworów, a ich zadaniem jest zahamowanie

wzrostu komórek nowotworowych, a nawet ich zabicie. Niestety, leki te często wykazują aktywność cytotoksyczną także w stosunku do komórek zdrowych. Mimo szczególnej uwagi, jaką zwraca się na schematy terapeutyczne podczas leczeniu nowotworów, odpady zawierające pozostałości tych leków trafiają wraz ze ściekami do oczyszczalni, a później do środowiska wodnego. Należy przeprowadzić szczegółowe badania, które pozwolą wykluczyć, iż narażenie na mieszaniny różnych substancji o charakterze cytotoksycznym, nawet w niewielkich stężeniach, pochodzące ze środowiska naturalnego, nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludzkiego. Pod uwagę należy wziąć różne drogi oddziaływania na organizm ludzki, w tym także przezskórną absorpcję czy przypadkowe napicie się skażonej wody [24].

3.2.2. Zagrożenia dla innych organizmów żywych

Leki znajdujące się w środowisku mogą oddziaływać na bytujące w nich organizmy żywe. Poza wzmaganiem negatywnego, z punktu widzenia człowieka, zjawiska, jakim jest antybiotykooporność, farmaceutyki zakłócają wiele szlaków hormonalnych i metabolicznych u mikroorganizmów i organizmów wyższych. Antybiotyki występujące w glebie mogą oddziaływać nie tylko na mikroorganizmy w niej bytujące, ale także na jej niektóre właściwości fizyczno-chemiczne, tj. kwasowość czy stężenie materii organicznej. Przykładowe oddziaływania antybiotyków na mikroorganizmy glebowe przedstawiono na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Wpływ antybiotyków na mikroorganizmy glebowe [24]

Leki, takie jak antybiotyki, poza oddziaływaniem na mikroorganizmy, wpływają także na wyższe organizmy żywe. Mogą działać toksycznie na populację ryb, a także kumulować się w ich tkankach. Ulegają kumulacji także w tkankach roślinnych [25]. Innymi lekami, które stanowią bardzo duży problem w środowisku, są niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ). Do tej grupy farmaceutyków należą między innymi ibuprofen, naproksen, diklofenak czy kwas acetylosalicylowy. Są to substancje o działaniu przeciwbólowym, przeciwzapalnym oraz przeciwgorączkowym. Występują w środowisku w wysokich stężeniach, ponieważ są one dostępne bez recepty (tak zwana grupa leków OTC – over the counter) i często nadużywane przez pacjentów. W przypadku tej grupy leków najwyższą toksycznością charakteryzują się mieszanki tych substancji [26, 27]. Poza toksycznością, niesteroidowe leki przeciwzapalne mogą oddziaływać na szlaki hormonalne. Podobne działanie wykazują obecne w środowisku hormony steroidowe, które zaburzają procesy rozmnażania organizmów, np. ryb. Wywołują one feminizację wielu gatunków ryb, a co za tym idzie, zmniejszają populację tych organizmów w naturalnych zbiornikach [28]. Zarówno naturalne, jak i syntetyczne estrogeny, które występują w środowisku wodnym, wykazują aktywność biologiczną w niskich stężeniach. Stały kontakt wodnych kręgowców i bezkręgowców z niskim stężeniem estrogenów może znacząco wpływać na ich reprodukcję. Estrogenem, który często jest monitorowany w badaniach środowiskowych, jest syntetyczny etynyloestradiol. Jest on najczęstszym hormonem występującym w dwuskładnikowych lekach hormonalnych, stąd jego wysoka obecność w środowisku. Charakteryzuje się on wysoką aktywnością biologiczną, a co za tym idzie, dużym wpływem na organizmy wodne. Jednym z efektów narażenia organizmów na estrogeny jest zwiększenie stężenia białka prekursorowego – witellogeniny (Vtg). Wraz ze wzrostem stężenia Vtg obserwuje się zwiększoną liczbę osobników interpleciowych, zmniejszoną produkcję jaj i nasienia, obniżoną jakość gamet, a nawet całkowitą feminizację samców ryb. Ponadto, etynyloestradiol wykazuje wpływ na procesy metaboliczne, modyfikując aktywność enzymów, a także oddziałując na procesy genetyczne [29]. Inną grupą leków, których obecność rozpatruje się pod kątem toksyczności dla organizmów środowiskowych, są cytotatyki. W przypadku leków 5-fluorouracylu i metotreksatu przeprowadzono badania toksyczności na małżach słodkowodnych z gatunku *Elliptio complanata*. Dla obu leków wykazano, iż są one w stanie oddziaływać na procesy zachodzące w tkankach małży, nie wykazano natomiast bioakumulacji w tkankach badanych organizmów [30].

Negatywnych oddziaływań zanieczyszczeń środowiska przez farmaceutyki jest dużo więcej, jednak są one trudne do określenia. Wynika to z ograniczonych badań w tym zakresie oraz dużej dywersyfikacji zanieczyszczeń farmaceutykami w różnych miejscach świata. Problem ten wynika z różnic w rozwoju danego społeczeństwa, dostępności leków, metod stosowanych w uzdatnianiu wody, a także z różnych warunków fizyczno-chemicznych panujących w danym miejscu. W związku z tym należy kontrolować stężenia leków w środowisku oraz monitorować ich oddziaływanie na organizmy żywe oraz zdrowie publiczne.

Wnioski

Ze względu na bardzo dużą skalę problemu, jakim są farmaceutyki w środowisku, należy prowadzić szereg badań mających na celu lepsze zrozumienie problemu oraz wprowadzenie rozwiązań, które zmniejszyłyby ilość tych substancji napływających do środowiska naturalnego. Działania powinny zostać podjęte na wielu płaszczyznach i obejmować:

- wprowadzenie regulacji prawnych, które mówiłyby o dopuszczalnych stężeniach farmaceutyków i ich metabolitów w produktach oczyszczania ścieków;
- wprowadzenie w procesach oczyszczania ścieków nowych technologii usprawniających usuwanie leków ze ścieków [16];
- edukację społeczną mającą na celu zmniejszenie spożycia leków, co niejednokrotnie niosłoby za sobą pozytywne skutki terapeutyczne – przyjmowanie leków wyłącznie przepisanych przez lekarza, zmniejszenie polipragmazji;
- edukację społeczną dotyczącą odpowiedniego działania z lekami przeterminowanymi, składowanie ich w odpowiednich miejscach.

Literatura

- [1] OECD, *Pharmaceutical Residues in Freshwater: Hazards and Policy Responses*, OECD Studies on Water, OECD Publishing, 2019, 17-40.
- [2] Sammut Bartolo N., Azzopardi L.M., Serracino-Inglott A., *Pharmaceuticals and the environment*, *Early Human Development* 2021, 155, 105218.
- [3] Larsson D.G.J., *Pollution from drug manufacturing: review and perspectives*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B, Biological Sciences* 2014, 369, 1656, 20130571.
- [4] Kotwani A., Joshi J., Kaloni D., *Pharmaceutical effluent: a critical link in the interconnected ecosystem promoting antimicrobial resistance*, *Environmental Science and Pollution Research International* 2021, 28(25), 32111-32124.
- [5] Wu B., Dai X., Chai X., *Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations*, *Water Research* 2020, 180, 115912.
- [6] Lü H., Chen X.H., Mo C.H., Huang Y.H., He M.Y., Li Y.W., Feng N.X., Katsoyiannis A., Cai Q.Y., *Occurrence and dissipation mechanism of organic pollutants during the composting of sewage sludge: A critical review*, *Bioresource Technology* 2021, 328, 124847.
- [7] Singh A.D., Upadhyay A., Shrivastava S., Vivekanand V., *Life-cycle assessment of sewage sludge-based large-scale biogas plant*, *Bioresource Technology* 2020, 309, 123373.
- [8] Fábervová M., Ivanová L., Szabová P., Štolcová M., Bodík I., *The influence of selected pharmaceuticals on biogas production from laboratory and real anaerobic sludge*, *Environmental Science and Pollution Research International* 2019, 26(31), 31846-31855.
- [9] Schnell M., Horst T., Quicker P., *Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review*, *Journal of Environmental Management* 2020, 263, 110367.
- [10] Ma P., Rosen C., *Land application of sewage sludge incinerator ash for phosphorus recovery: A review*, *Chemosphere* 2021, 274, 129609.
- [11] Zat T., Bandieira M., Sattler N., Segadães A.M., Cruz R., Mohamad G., Rodríguez E.D., *Potential re-use of sewage sludge as a raw material in the production of eco-friendly bricks*, *Journal of Environmental Management* 2021, 297, 113238.

- [12] Ding A., Zhang R., Ngo H.H., He X., Ma J., Nan J., Li G., Life cycle assessment of sewage sludge treatment and disposal based on nutrient and energy recovery: A review, *Science of the Total Environment* 2021, 769, 144451.
- [13] Petrie B., Barden R., Kasprzyk-Hordern B., A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Research* 2015, 72, 3-27.
- [14] World Health Organization, *Pharmaceuticals in drinking-water*, WHO, Geneva 2012.
- [15] Łukaszewicz P., Maszkowska J., Mulkiwicz E., Kumirska J., Stepnowski P., Caban M., Impact of veterinary pharmaceuticals on the agricultural environment: A re-inspection, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 2017, 243, 89-148.
- [16] Masoner J.R., Kolpin D.W., Furlong E.T., Cozzarelli I.M., Schwab E.A., Gray J.L., Contaminants of emerging concern in fresh leachate from landfills in the conterminous United States, *Environment Science Process Impacts* 2014, 16, 2335-2354.
- [17] Vogler S., Leopold C., Zuidberg C., Habl C., Medicines discarded in household garbage: analysis of a pharmaceutical waste sample in Vienna, *Journal of Pharmaceutical Policy and Practice* 2014, 7(1), 1-8.
- [18] Kapelewska J., Kotowska U., Karpińska J., Kowalczyk D., Arciszewska A., Świryo A., Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters, *Microchemical Journal* 2018, 137, 292-301.
- [19] Lu M.C., Chen Y.Y., Chiou M.-R., Chen M.Y., Fan H.-J., Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates, *Waste Management* 2016, 55, 257-264.
- [20] Kaushik G., Thomas M.A., The potential association of psychoactive pharmaceuticals in the environment with human neurological disorders, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 2019, 13, 100148.
- [21] Zhou Y., Wu S., Zhou H., Huang H., Zhao J., Deng Y., Wang H., Yang Y., Yang J., Luo L., Chiral pharmaceuticals: Environment sources, potential human health impacts, remediation technologies and future perspective, *Environment International* 2018, 121, 523-537.
- [22] Bisognin R.P., Wolff D.B., Carissimi E., Prestes O.D., Zanella R., Storck T.R., Clasen B., Potential environmental toxicity of sewage effluent with pharmaceuticals, *Ecotoxicology* 2020, 29(9), 1315-1326.
- [23] García J., García-Galán M.J., Day J.W., Boopathy R., White J.R., Wallace S., Hunter R.G., A review of emerging organic contaminants (EOCs), antibiotic resistant bacteria (ARB), and antibiotic resistance genes (ARGs) in the environment: Increasing removal with wetlands and reducing environmental impacts, *Bioresource Technology* 2020, 307, 123228.
- [24] Zhang J., Chang V.W., Giannis A., Wang J.Y., Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: a review, *Science of the Total Environment* 2013, 15, 445-446, 281-298.
- [25] Apreja M., Sharma A., Balda S., Kataria K., Capalash N., Sharma P., Antibiotic residues in environment: antimicrobial resistance development, ecological risks, and bioremediation, *Environmental Science and Pollution Research International* 2022, 29(3), 3355-3371.
- [26] Izadi P., Izadi P., Salem R., Papry S.A., Magdoui S., Pulicharla R., Brar S.K., Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the environment: Where were we and how far we have come? *Environmental Pollution* 2020, 267, 115370.
- [27] Parolini M., Toxicity of the non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review, *Science of the Total Environment* 2020, 740, 140043.
- [28] Ojogoro J.O., Scrimshaw M.D., Sumpter J.P., Steroid hormones in the aquatic environment, *Science of the Total Environment* 2021, 792, 148306.
- [29] Puckowski A., Mioduszevska K., Łukaszewicz P., Borecka M., Caban M., Maszkowska J., Stepnowski P., Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2016, 5, 127, 232-255.

- [30] Kleinert C., Poirier-Larabie S., Gagnon C., André C., Gagné F., Occurrence and ecotoxicity of cytostatic drugs 5-fluorouracil and methotrexate in the freshwater unionid *Elliptio complanata*, *Comperative Biochemistry and Physiology, Part C: Toxicology Pharmacology* 2021, 244, 109027.

Podziękowania

Badania sfinansowano w ramach projektu Studenckiego Koła Naukowego GeneInUse oraz projektu studenckiego nr SKN/SP/496788/2021 finansowanego przez Ministra Edukacji i Nauki z budżetu państwa w ramach programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” oraz projektu wewnętrznego PCz BS/PB-400/301/22.

Pollution of the natural environment by pharmaceuticals and their metabolites

Abstract: The natural environment is constantly polluted by various substances. One of the types of environmental pollution are pharmaceuticals and their metabolites. Their presence is detected in the water and soil environment. Moreover, pollution of the environment by pharmaceuticals is constantly increasing as a result of the growing pharmaceutical industry as well as the increased use of drugs in households. Another important factor is the abuse of pharmaceuticals in agriculture, where they are used to increase the quality of crops or to stimulate the growth of livestock. This growing problem carries many threats, both for ecosystems and for human health, because pharmaceuticals can accumulate in plant and animal tissues, which are a source of human food. Moreover, the presence of these substances in the environment increases the phenomenon of antibiotic resistance among the microorganisms living in it. In order to prevent these negative effects of environmental pollution from drugs, it is essential to minimize their leakage into natural ecosystems. Activities in this area should be multidirectional and include more efficient removal of pharmaceuticals in the wastewater treatment process, reduction of the amount of pharmaceuticals used in agriculture, and education of the society.

Keywords: pharmaceuticals, environmental pollution, source of pharmaceuticals, risk

Rozdział 4

Grzyby białej zgnilizny w rozkładzie wybranych wyłaniających się zanieczyszczeń w ściekach

Krzysztof FIJAŁKOWSKI, Natalia LITKOWICZ

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: krzysztof.fijalkowski@pcz.pl

Streszczenie: Związki aktywne farmaceutycznie zawarte w ściekach są trudno usuwalne i wysoce toksyczne dla organizmów żywych. Konwencjonalne metody oczyszczania, oparte na technologii osadu czynnego, nie są wystarczająco skuteczne. Opracowano szereg innowacyjnych technologii oczyszczania ścieków w celu osiągnięcia wyższej skuteczności usuwania tego typu zanieczyszczeń. Jedną z takich metod jest stosowanie grzybów białej zgnilizny (ang. white rot fungi – WRF). Posiadają one zdolność do rozkładu zarówno ligniny, jak i biopolimerów celulozy dzięki enzymom, takim jak peroksydaza ligninowa, peroksydaza manganowa, uniwersalna peroksydaza i lakkaza. Zdolność WRF można wykorzystać do rozkładu zanieczyszczeń w ściekach na dwa sposoby: poprzez zastosowanie izolatów samych enzymów lub aktywnej biomasy całego grzyba. Badacze stosują technologie, takie jak bioreaktory okresowe ze złożem fluidalnym, bioreaktory ze złożem stałym, procesy hybrydowe, bioreaktory płytowe, reaktory przepływowe, bioreaktory membranowe oraz hodowle w pożywce płynnej. Badacze otrzymywali wyniki nawet do 100% degradacji, a także zmniejszenie toksyczności. Konieczne są dalsze badania w celu oceny technicznych, ekonomicznych i środowiskowych aspektów oczyszczania z wykorzystaniem grzybów białej zgnilizny.

Słowa kluczowe: związki aktywne farmaceutycznie, grzyby białej zgnilizny, ścieki, oczyszczanie

Wprowadzenie

Związki aktywne farmaceutycznie (ang. Pharmaceutically Active Compounds – PhAC) obecne w ściekach przyciągają uwagę naukowców na całym świecie ze względu na potencjalnie szkodliwy wpływ na różne organizmy żywe [1-4], a ich możliwa transmisja ze ścieków oczyszczonych do wód gruntowych i innych zasobów wodnych, w tym wody pitnej, zwiększa narażenie ludzi na kontakt z PhAC [5, 6]. W organizmie człowieka PhAC w znacznej części wydalane są z moczem i kałem w postaci niezmetylizowanej lub metabilizowanej, trafiając ostatecznie do komunalnych oczyszczalni ścieków. Dostępne wyniki badań wskazują, że konwencjonalne oczyszczanie oparte na technologii osadu czynnego nie jest wystarczająco skuteczne, aby usunąć PhAC, ze względu na złożoną budowę tych związków, jak również utrudnioną biodegradację [7, 8]. W rezultacie oczyszczone ścieki zawierające PhAC są odprowadzane do zbiorników wodnych lub ponownie wykorzystywane do innych celów dozwolonych w krajowym prawodawstwie. Należy zwrócić uwagę, że PhAC obecne są również w osadach ściekowych, co stanowi kolejną drogę transmisji tych związków do środowiska [9, 10]. Aby temu zapobiegać,

opracowano szereg innowacyjnych technologii oczyszczania ścieków w celu osiągnięcia wyższej skuteczności usuwania tego typu zanieczyszczeń [11-16]. Wśród nich technologie wykorzystujące aktywność grzybów zasługują na szczególną uwagę ze względu na niespecyficzny układ enzymatyczny grzybów lignolitycznych, który jest w stanie degradować szeroką gamę PhAC, nawet kiedy obecne są one w bardzo niskich stężeniach [17-20]. Do tego celu można wykorzystać żywe kultury lub wyekstrahowane enzymy grzybów, takich jak grzyby białej zgnilizny [21].

Według Światowej Organizacji Zdrowia, choroby takie jak depresja, zaburzenie lękowe i choroba afektywna dwubiegunowa dotyczą nawet 360 milionów ludzi na całym świecie [22, 23]. W leczeniu tych chorób często przepisuje się leki przeciwdepresyjne, działające bezpośrednio na ośrodkowy układ nerwowy (OUN), w celu zwiększenia stężenia neuroprzekazników, takich jak serotonina i norepinefryna [24, 25]. Ostatnie badania wykazały obecność kilku leków przeciwdepresyjnych w wodach powierzchniowych w stężeniach od ng l^{-1} do $\mu\text{g l}^{-1}$ [26-34]. Thurman i Ferrer [34] przeanalizowali setki próbek wód powierzchniowych w Stanach Zjednoczonych i wykryli bupropion i fluoksetynę w 68% próbek ze średnimi stężeniami odpowiednio 140 i 65 ng l^{-1} . Badanie w Serbii zidentyfikowało karbamazepinę, lek przeciwdrgawkowy, w stężeniu 303 ng l^{-1} w ściekach z oczyszczalni ścieków. Zidentyfikowano również dwa metabolity karbamazepiny, 2-hydroksykarbamazepinę i 10,11-epoksykarbamazepinę, w stężeniach około 16 ng l^{-1} [30, 35].

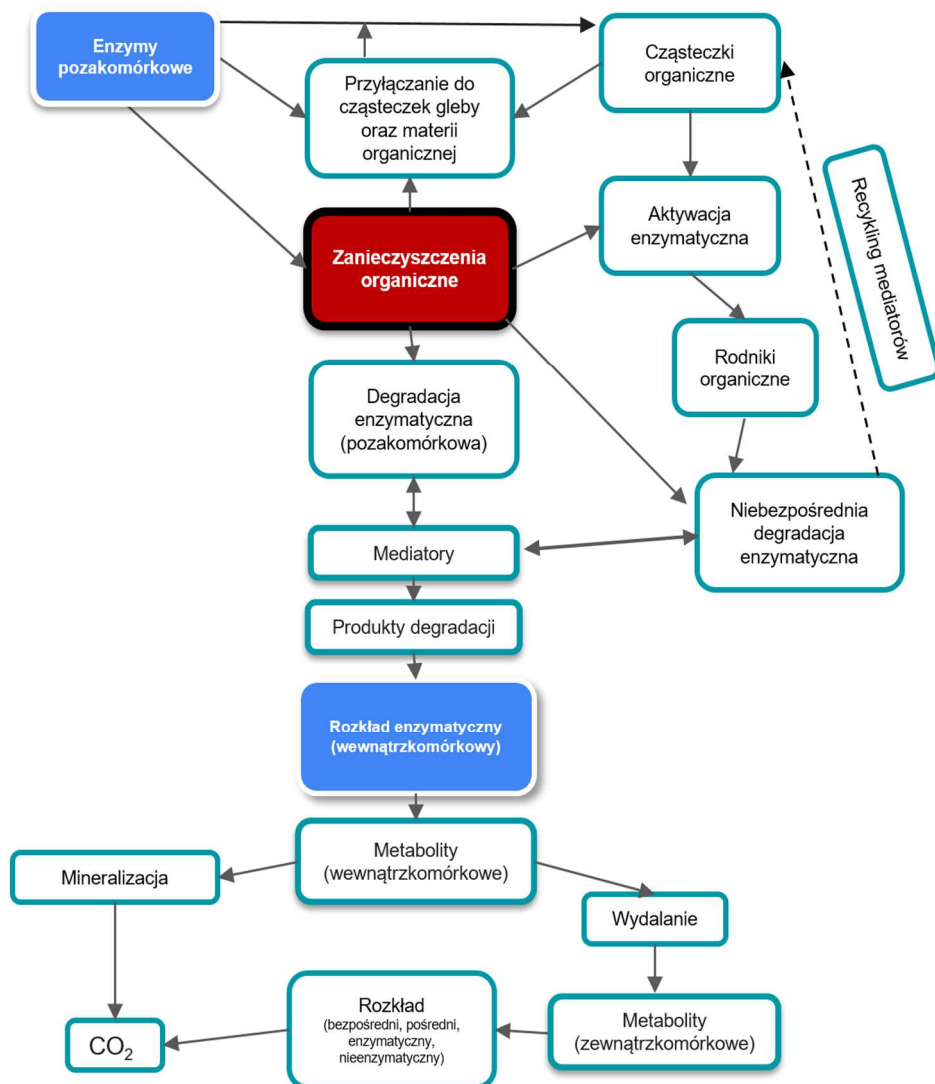
Grzyby białej zgnilizny, głównie *Basidiomycota*, są grupą podstawczaków wykazującą niezwykle zdolność do degradacji ligniny i substancji ligninopodobnych [36]. Mogą rozkładać zarówno ligninę, jak i biopolimery celulozy w biomasie lignocelulozowej, a jednocześnie posiadają unikalną zdolność do skutecznego rozkładania ligniny poprzez wytwarzanie synergicznych enzymów ligninolitycznych, takich jak peroksydaza ligninowa (LiP), peroksydaza manganowa (MnP), uniwersalna peroksydaza (VP) i lakkaza (Lac) [21, 37]. Co więcej, WRF zawierają unikalne oksydacyjne i zewnątrzkomórkowe układy ligninolityczne o niskiej specyficzności substratowej, które pozwalają im przekształcać lub degradować różne zanieczyszczenia środowiskowe [38]. Jak wskazują wyniki badań, pojedynczy gatunek grzyba nie jest w stanie wytworzyć wszystkich czterech enzymów zewnątrzkomórkowych, a kombinacja pozyskiwanych enzymów ligninolitycznych różni się w zależności od gatunku WRF, ilości składników odżywczych, m.in. węgla i azotu, oraz temperatury i pH podłoża [21].

Zdolność WRF można wykorzystać do rozkładu zanieczyszczeń w ściekach na dwa sposoby: poprzez zastosowanie izolatów samych enzymów lub aktywnej biomasy całego grzyba.

Izolowane z grzybów enzymy posiadają udowodnioną zdolność do katalizowania biotransformacji zanieczyszczeń w różnych typach ścieków w inne związki o mniejszej szkodliwości [39-41]. LiP (EC 1.11.1.14) katalizuje depolimeryzację ligniny w procesie utleniania opartym na H_2O_2 oraz wykazuje zdolność do degradacji kilku opornych zanieczyszczeń aromatycznych [40]. MnP (EC 1.11.1.13) jest enzymem glikoproteiny hemu, który może katalizować utlenianie cząsteczek organicznych w obecności H_2O_2 [42]. VP (EC 1.11.1.16) łączy specyficzność substratową MnP i LiP i jest w stanie utleniać różne typy struktur molekularnych, takie jak barwniki o niskim i wysokim potencjale redoks, związki fenolowe i hydrochinony [43].

Lac (EC 1.10.3.2) należy do rodziny enzymów wielomiedziowych o niskiej specyficzności. Może katalizować utlenianie związków dostarczających wodór, takich jak fenol, lignina lub akryloaminy, poprzez redukcję O_2 do H_2O [42, 44].

Ze względu na synergiczne działanie enzymów wewnątrz- i zewnątrzkomórkowych oraz sorpcji PhAC na biomasie grzybni wykorzystanie całego organizmu grzyba może przyczynić się do usunięcia szerszego spektrum zanieczyszczeń niż w przypadku zastosowania jedynie pojedynczego enzymu [17, 45, 46]. Całkowite usunięcie niektórych związków w bioreaktorach z grzybnią wskazuje na ważną rolę enzymów wewnątrzkomórkowych i związanych z *mycelium* oraz ich synergistyczne działanie z enzymami zewnątrzkomórkowymi [47-49].



Rys. 4.1. Schemat reakcji zachodzących pomiędzy zewnątrzkomórkowymi enzymami a zanieczyszczeniami organicznymi w różnych środowiskach [50]

Na rysunku 4.1 przedstawiono schemat złożonych interakcji prawdopodobnie zachodzących pomiędzy zewnątrzkomórkowymi enzymami (oksydazy) a zanieczyszczeniami organicznymi. Zanieczyszczenia mogą występować w postaci wolnej lub odwracalnie unieruchomionej (związanej) z cząstkami stałymi (osady ściekowe, cząstki gleby itp.) albo inną materią organiczną w formie, w której mogą być mniej szkodliwe, ale również przez to niedostępne dla enzymów. W procesie rozkładu mogą być poddawane nieenzymatycznym mechanizmom degradacji, takim jak oddziaływania rodników tlenowych, fotonów i reakcji Fentona, lub mogą być przekształcane przez bezpośrednie lub pośrednie reakcje enzymatyczne. Funkcjonalne enzymy zewnątrzkomórkowe mogą być wolne lub unieruchomione np. na cząstkach gleby, materii organicznej lub na komórkach je produkujących. W bezpośrednim działaniu enzymatycznym organizmy mogą wykorzystywać zanieczyszczenia jako własne substraty, a w pośrednim działaniu odpowiednie związki organiczne są enzymatycznie przekształcane w rodniki, które z kolei atakują jako mediatory zanieczyszczeń. Metabolity wydzielane zewnątrzkomórkowo mogą być wydalane z komórek i ulegać dalszym reakcjom pozakomórkowym lub mogą być w pełni zmineralizowane przez komórki do dwutlenku węgla [50].

4.1. Materiały i metody

W literaturze dość często wykorzystywany w badaniach był grzyb *Pleurotus ostreatus*. Kózka i inni [51] w badaniach nad oceną zdolności do rozkładu klomipraminy, citalopramu, mianseryny, paroksetyny, sertraliny, wenlafaksyny, kwasu mykofenolowego i fluoksetyny zastosowali hodowlę w płynnej pożywce. Do pomiaru produktów rozpadu zastosowali chromatografię cieczową sprzężoną ze spektrometrią mas, natomiast aby sprawdzić toksyczność produktów, wykorzystali test Spirotox z zastosowaniem pierwotniaka *Spirostomum ambiguum*. Golan-Rozen i inni [52] badali możliwości rozkładu karbamazepiny przez *P. ostreatus* hodowany w bogatej pożywce płynnej (zastosowano dwa rodzaje kontroli: zaszczipione kultury bez substratu oraz niezaszczipione próby zawierające substrat) i podczas fermentacji w stanie stałym na łądygach bawełny. Aby zmierzyć ilość pozostałej karbamazepiny, użyli chromatografii cieczowej w połączeniu ze spektrometrią mas (LC-MS). Analizę ilościową przeprowadzono w trybie monitorowania wielu reakcji (MRM) z analogami znakowanymi izotopowo jako wzorcami wewnętrznymi. Chefetz i inni [53] wykorzystali *P. ostreatus* do oceny zdolności rozkładu lamotryginy, z użyciem karbamazepiny jako czynnika współzawodniczącego, w dwóch stężeniach (1 i 10 $\mu\text{g l}^{-1}$). Badacze zastosowali hodowlę płynne, natomiast do oznaczenia ilościowego produktów rozkładu użyli metody LC-MS, badając zarówno medium, jak i biomasę grzyba. Z kolei Silva i inni [54] oceniali zdolność tego grzyba do rozkładu fluoksetyny w hodowli płynnej. Użyli dwóch rodzajów próbek, jedną zawierającą skolonizowany substrat grzybowy oraz drugą zawierającą surowe ekstrakty enzymatyczne (zewnątrzkomórkowe). Aby zmierzyć ilość produktów rozpadu, zastosowali wysokosprawną chromatografię cieczową z detektorem fluorescencyjnym (HPLC-FLD). W tabeli 4.1 przedstawiono zestawienie proponowanych mikroorganizmów stosowanych do rozkładu EC z podziałem na dominującą reakcję enzymatyczną.

Tabela 4.1. Podział usuwania wybranych EC w procesach wykorzystujących aktywność enzymatyczną grzybów

Zanieczyszczenie EC	Wykorzystany mikroorganizm	Aktywne enzymy	% usunięcia	Ocena toksyczności	Źródło literaturowe
Klomipramina Citalopram Mianseryna Paroksetyna Sertralina Wenlafaksyna Kwas mykofenolowy Fluoksetyna	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Lakkaza i peroksydaza ligninowa	98 50 94 94 93 22 100 85	Test Spirotox	[51]
Karbamazepina	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Peroksydaza manganowa i cytochrom P-450	99	–	[52]
Lamotrygina	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Cytochrom P-450	99	–	[53]
Fluoksetyna	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Lakkaza	100	–	[54]
Wenlafaksyna	<i>Trametes versicolor</i> <i>Ganoderma lucidum</i> <i>Pleurotus ostreatus</i>	Cytochrom P-450	70 70 25	Bakterie bioluminescencyjne	[55]
Karbamazepina Ibuprofen Kwas klofibrowy	<i>Trametes versicolor</i>	Cytochrom P-450	70 100 97	Microtox	[17]
Karbamazepina Naproksen	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Peroksydaza ligninowa i peroksydaza manganowa	62 90	–	[56]
Karbamazepina	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Peroksydaza manganowa	80	–	[57]
Diklofenak Ibuprofen Naproksen Karbamazepina Diazepam	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Lakkaza i peroksydaza manganowa	100 100 92 24-63 0	–	[58]
Paracetamol Diklofenak	<i>Pycnoporus sanguineus</i>	Lakkaza	97 68	–	[59]
Karbamazepina Citalopram Kodeina	<i>Trametes versicolor</i>	Lakkaza	37 100 100	Microtox	[60]
Paracetamol Sulfadimetoksyna Sulfametazyna Sulfametoksazol	<i>Pleurotus eryngii</i>	Lakkaza	100 80	–	[61]

Llorca i inni [55] zastosowali hodowle płynne nie tylko *P. ostreatus*, ale także *Ganoderma lucidum* i *Trametes versicolor* w celu oceny ich zdolności do rozkładu wenlafaksyny. Do pomiaru produktów rozpadu zastosowali chromatografię cieczową z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS). Marco-Urea [62] użył *T. versicolor*, aby weryfikować jego zdolność do rozkładu kwasu klofibrowego, karbamazepiny, atenololu i propranololu w przebiegu procesów hybrydowych (płynne kultury *T. versicolor* i reakcja podobna do Fentona). Do pomiaru ilości produktów rozpadu zastosował spektrometrię mas (MS), tandemową spektrometrię mas (MS/MS), a także ultrasprawną chromatografię cieczową (UPLC).

Tabela 4.2. Technologie zastosowane do usuwania poszczególnych zanieczyszczeń przez różne grzyby

Zanieczyszczenie EC	Wykorzystany grzyb	Technologia	Źródło literaturowe
Ścieki szpitalne z mieszaniną substancji leczniczych	<i>Trametes versicolor</i>	Bioreaktor okresowy ze złożem fluidalnym	[60]
Karbamazepina Naprosken	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Bioreaktor ze złożem stałym wypełniony mieszkanką granulek grzybni i zrębków drzewnych	[56]
Kwas klofibrowy Karbamazepina Atenolol Propranolol	<i>Trametes versicolor</i>	Procesy hybrydowe (płynne kultury <i>T. versicolor</i> i reakcja podobna do Fentona)	[62]
Karbamazepina	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Bioreaktor płytowy	[57]
Diklofenak Ibuprofen Naprosken Karbamazepina Diazepam	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Bioreaktor przepływowy z mieszanym ciągłym	[58]
Naprosken Katoprofen	<i>Trametes versicolor</i>	Ciągły bioreaktor membranowy	[48]
Klomipramina Citalopram Mianseryna Paroksetyna Sertralina Wenlafaksyna Kwas mykofenolowy Fluoksetyna	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Hodowla w pożywce płynnej	[51]

W badaniach Marco-Urea i innych [17] opisano możliwości zastosowania hodowli płynnych *T. versicolor*, *Irpex lacteus*, *Ganoderma lucidum* oraz *Phanerochaete chrysosporium* w procesie rozkładu karbamazepiny, ibuprofenu i kwasu klofibrowego. Do pomiaru ilości i jakości produktów rozkładu zastosowano takie

metody, jak wysokosprawna chromatografia cieczowa z detektorem UV (HPLC UV-VIS), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz chromatografia gazowa z izotopowym spektrometrem mas (GC/C/IRMS). Do wykonania testów toksyczności zastosowano test biologiczny Microtox z użyciem *P. phosphoreum*, morskiej bakterii luminescencyjnej, uwalniającej energię w postaci światła widzialnego (maksymalne natężenie przy 490 nm). Dane dotyczące toksyczności oparto na 5-minutowej ekspozycji bakterii na filtrowany roztwór (pH 7) w temperaturze 25°C. Cruz-Morato i inni [60] skonstruowali bioreaktor okresowy ze złożem fluidalnym, w którym zbadali możliwości *T. versicolor* do rozkładu PhAC z niesterylnej mieszaniny ścieków, zawierającej między innymi karbamazepinę oraz citalopram. Do pomiaru toksyczności zastosowali test biologiczny Microtox (z użyciem bioluminescencyjnej bakterii *V. fischeri* po kontakcie z przefiltrowaną próbką przy pH 7, stężenie efektywne, EC50, zmierzono po 15 min), natomiast do pomiaru ilości produktów rozpadu użyli ultrasprawnej chromatografii cieczowej ze spektrometrią mas UPLC-MS.

W literaturze obecne są doniesienia na temat stosowania bioreaktorów z podłożem stałym wypełnionych mieszaniną grzybni (tab. 4.2). Przykładem mogą być Li i inni [56], którzy stworzyli bioreaktor ze złożem stałym wypełnionym mieszaną fragmentów grzybni i zrębków drzewnych, *P. chrysosporium* unieruchomili z wiórami drzewnymi jako nośnikiem, sprawdzali w ten sposób zdolność grzyba do rozkładu karbamazepiny i naproksenu. Do pomiaru ilości produktów rozkładu zastosowali wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC). Również Zhang i inni [57] testowali możliwości rozkładu karbamazepiny przez *P. chrysosporium* w bioreaktorze płytowym. Aby zmierzyć ilość produktów rozpadu, zastosowali HPLC, natomiast aktywność enzymatyczną zmierzili metodą utleniania alkoholu weratrylowego i 2,6-dimetoksyfenolu.

4.2. Wyniki badań i dyskusja

Procent rozkładu poszczególnych zanieczyszczeń przedstawiono w tabeli 4.1. W badaniach Kózki i innych [51] kwas mykofenolowy został zdegradowany najszybciej, już po 4 godzinach, w pełni enzymatycznie, dzięki działaniu lakkazy i peroksydazy ligninowej. Citalopram i wenlafaksyna zostały usunięte w bardzo niewielkim stopniu, odpowiednio 50 i 22%. Inne związki usunięto, prawie całkowicie, dzięki adsorpcji i rozkładowi enzymatycznemu, po 96 godzinach (klomipramina 98%, mianseryna 94%, paroksetyna 94%, sertralina 93%, fluoksetyna 85%). Większość badanych farmaceutyków została usunięta w ponad 80% po 4 godzinach inkubacji. Po 96 h hodowli *P. ostreatus* z farmaceutykami toksyczność próbek znacznie spadła, prawie do poziomu czystej pożywki. Golan-Rozen i inni [52] osiągnęli 99% rozkładu karbamazepiny, a także zaobserwowali różnice wynikające ze środowiska badania. Karbamazepina osadzona na łądygach bawełny rozkładała się do innych produktów i wolniej niż ta w środowisku płynnym. Chefetz i inni [53] wykazali, że dla obu badanych stężeń (1 i 10 $\mu\text{g l}^{-1}$) usunięto ponad 96% wprowadzonej lamotryginy. Zauważyli także, że starzenie się plechy grzyba, zubożenie składników

odżywczych lub akumulacja związków hamujących, takich jak metabolity lamotryginy lub składniki zużytej pożywki, miały wpływ na aktywność enzymatyczną grzyba. Za główną grupę enzymów biorących udział w rozkładzie lamotryginy uważają cytochrom P-450 (CYP-450), ponieważ dodatek substancji blokujących CYP-450 znacząco spowolnił rozkład lamotryginy. Silva i inni [54] w przeprowadzonych badaniach opisali zależność, według której próbki zawierające skolonizowany substrat grzybowy osiągnęły znacznie wyższą wydajność (nawet 100%) w rozkładzie fluoksetyny niż te zawierające surowe ekstrakty enzymatyczne (zewnątrzkomórkowe), (wydajność do 20%). Wynioskowali z tego, że w rozkładzie fluoksetyny największy udział ma lakkaza.

Przeprowadzone przez Llorca i innych [55] doświadczenia wykazały, że *T. versicolor* i *G. lucidum* były w stanie usunąć do 70% wenlafaksyny w ciągu 15 dni, podczas gdy *P. ostreatus* usunął w tym samym czasie jedynie 25%. W swojej pracy z 2010 roku Marco-Urea [62] udowodnił, że w warunkach cykli redoks chinonu degradacja farmaceutyków (dodanych w dawce 10 mg l^{-1}) osiąga plateau po 6 godzinach inkubacji, przy poziomie degradacji do 80%. Przedstawił również przydatność tej nowatorskiej technologii w degradacji farmaceutyków przy niskich stężeniach powszechnie występujących w środowisku ($50 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). Natomiast jego badania z 2009 roku sugerują, że degradacja kwasu klofibrowego i karbamazepiny, które okazały się wysoce trwałe w oczyszczalniach ścieków, zachodziła wewnątrzkomórkowo przez układ cytochromu P450 *T. versicolor* z wydajnością odpowiednio 97 i 70%. Na uwagę zasługuje fakt, że degradacja ibuprofenu przez ten grzyb rozpoczęła się niemal natychmiast po jego dodaniu i osiągnęła 100% skuteczności. Kontrola abiotyczna zawierająca 10 mg l^{-1} ibuprofenu otrzymała wyniki testu Equitox na poziomie $0,05 \text{ m}^{-3}$, podczas gdy kultury siedmiodniowe wykazały poziom $8,3 \text{ m}^{-3}$. Oznacza to, że niestety toksyczność głównego metabolitu, 1,2-hydroksyibuprofenu, okazała się wyższa niż początkowa (była jednak wciąż niższa niż ta ustalona prawnie dla ścieków obszarów przemysłowych). Niestety toksyczność otrzymanego w ten sposób produktu okazała się wyższa niż początkowa (była jednak wciąż niższa niż ta ustalona dla ścieków obszarów przemysłowych) [17]. Cruz-Moratio i inni [60] wykazali możliwość zastosowania bioreaktora ze złożem fluidalnym do eliminacji PhAC w stężeniach istotnych dla środowiska w warunkach niesterylnych przez *T. versicolor*. Osiągnięto całkowite usunięcie około 50% wykrytych PhAC, podczas gdy jedynie 25% zostało usuniętych częściowo. W badaniach ekotoksyczności testem Microtox stwierdzono, że surowe ścieki komunalne wykazywały wartości nietoksyczne (EC_{50} około 20-30%). Po pierwszych 24 godzinach biodegradacji grzybowej zaobserwowano spadek toksyczności zarówno w warunkach sterylnych, jak i niesterylnych, z EC_{50} odpowiednio około 100% i 40%. Wartości te odpowiadają prawie całkowitemu usunięciu głównych PhAC wykrytych w najwyższym stężeniu. Pod koniec oczyszczania ekotoksyczność pozostała na poziomach nietoksycznych (EC_{50} w zakresie 75-100%). Ponadto wysoki procent usuwania uzyskuje się podczas degradacji metabolitów ssaków z niektórych PhAC, takich jak karbamazepina, obecnych w ściekach oczyszczalni ścieków.

Li i inni [56] pokazali, że w systemie wolnorosnącym w warunkach niesterylnych, po siedmiu dniach, z odpowiednią wydajnością, usuwano 34% karbamazepiny

i 86% naproksenu, natomiast w systemie unieruchomionym 7-dniowe wydajności usuwania wyniosły około 62 i 90% odpowiednio dla karbamazepiny i naproksenu. Wykazali też, że enzymy zewnątrzkomórkowe wytwarzane przez *P. chrysosporium* odgrywały ważną rolę w usuwaniu naproksenu, natomiast wewnątrzkomórkowy układ enzymatyczny był odpowiedzialny za usuwanie karbamazepiny. W 2012 r. Zhang i inni [57] pokazali, że skuteczna eliminacja karbamazepiny może zostać osiągnięta w czasie ok. 100-dniowej ciągłej pracy bioreaktora płytowego pod warunkiem, że dostarczy się wystarczającą ilość składników odżywczych. Około 80% karbamazepiny zostało wyeliminowane, gdy jako pokarm zastosowano rozcieńczoną pożywkę syntetyczną. Eliminacja została zmniejszona do 60%, gdy zastosowano obszarowy odplływ z dodatkową glukozą i azotem.

Wnioski

W ostatnich latach wielu naukowców badało wydajność różnych procesów usuwania PhAC z wody i ścieków. Systemy oczyszczania oparte na WRF i związanych z nimi układach enzymatycznych oksydoreduktazy oferują obiecujące i przyjazne dla środowiska rozwiązanie do usuwania takich zanieczyszczeń. Technologia ta często pozwala na wytwarzanie mniejszej ilości toksycznych produktów ubocznych. Obecność toksycznych metabolitów sprawdzano za pomocą testów Spirotox czy Microtox. Na podstawie przeanalizowanej literatury można stwierdzić, że różne środki farmaceutyczne są skutecznie usuwane zarówno przez surowe, oczyszczone enzymy, jak i przez grzybnię. Stosowanie aktywnej grzybni wykazało najwyższą skuteczność w przypadku wielu związków ze względu na synergiczne działanie enzymów wewnątrzkomórkowych i zewnątrzkomórkowych w połączeniu z sorpcją na biomasie strzępków. Konieczne są dalsze badania mające na celu oceny technicznych, ekonomicznych i środowiskowych aspektów różnych kombinacji procesów i wykorzystania różnych gatunków grzybów, aby uzyskać jak najskuteczniejszy sposób usuwania PhAC ze ścieków.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Pomati F., Castiglioni S., Zuccato E., Fanelli R., Vigetti D., Rossetti C., Calamari D., Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells, *Environmental Science and Technology* 2006, 40, 7, 2442-2447.
- [2] Quinn B., Gagne F., Blaise C., Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuate*, *Science of the Total Environment* 2009, 407, 1072-1079.
- [3] Santos L.H., Araujo A.N., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C., Montenegro M.C., Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *Journal of Hazardous Material* 2010, 175, 45-95.

- [4] Wilson B.A., Smith V.H., de Noyelles F. Jr, Larive C.K., Effects of three pharmaceutical and personal care products on natural freshwater algal assemblages, *Environmental Science and Technology* 2003, 37, 1713-1719.
- [5] Kim S., Aga D.S., Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants, *Journal of Toxicology and Environmental Health – Part B Critical Reviews* 2007, 10, 559-573.
- [6] Silva L.J., Lino C.M., Meisel L.M., Pena A., Selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs) in the aquatic environment: an ecopharmacovigilance approach, *Science of the Total Environment* 2012, 437, 185-195.
- [7] Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E., Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – a review, *Science of the Total Environment* 2012, 429, 123-155.
- [8] Frédéric O., Yves P., Pharmaceuticals in hospital wastewater: their ecotoxicity and contribution to the environmental hazard of the effluent, *Chemosphere* 2014, 115, 31-39.
- [9] da Silva B.F., Jelic A., López-Serna R., Mozeto A.A., Petrovic M., Barceló D., Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain, *Chemosphere* 2011, 85, 8, 1331-1339.
- [10] Al Aukidy M., Verlicchi P., Jelic A., Petrovic M., Barceló D., Monitoring release of pharmaceutical compounds: occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy, *Science of the Total Environment* 2012, 438, 15-25.
- [11] Escolà Casas M., Chhetri R.K., Ooi G., Hansen K.M., Litty K., Christensson M., Kragelund C., Andersen H.R., Bester K., Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by a hybrid biofilm and activated sludge system (Hybas), *Science of the Total Environment* 2015, 530, 383-392.
- [12] Escolà Casas M., Chhetri R.K., Ooi G., Hansen K.M., Litty K., Christensson M., Kragelund C., Andersen H.R., Bester K., Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR), *Water Research* 2015, 83, 293-302.
- [13] Bagheri H., Afkhami A., Noroozi A., Removal of pharmaceutical compounds from hospital wastewaters using nanomaterials: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research* 2016, 3, 1, 1-18.
- [14] Ferre-Aracil J., Valcárcel Y., Negreira N., de Alda M.L., Barceló D., Cardona S., Navarro-Laboulais J., Ozonation of hospital raw wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process, *Science of the Total Environment* 2016, 556, 70-79.
- [15] Ng K.K., Shi X., Ong S.L., Lin C.-F., Ng H.Y., An innovative of aerobic bio-entrapped salt marsh sediment membrane reactor for the treatment of high-saline pharmaceutical wastewater, *Chemical Engineering Journal* 2016, 295, 317-325.
- [16] Yan Q., Gao X., Chen Y., Peng Y., Zhanga Y., Gan X., Zi C., Guo J., Occurrence, fate and ecotoxicological assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants in Chongqing, the Three Gorges Reservoir Area, *Science of the Total Environment* 2014, 470-471, 618-630.
- [17] Marco-Urrea E., Perez-Trujillo M., Vicent T., Caminal G., Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor*, *Chemosphere* 2009, 74, 765-772.
- [18] Rodríguez-Rodríguez C.E., García-Galan M.J., Blanquez P., Díaz-Cruz M.S., Barcelo D., Caminal G., Vicent T., Continuous degradation of a mixture of sulfonamides by *Trametes versicolor* and identification of metabolites from sulfapyridine and sulfathiazole, *Journal of Hazardous Material* 2012, 213, 347-354.
- [19] Gros M., Cruz-Morato C., Marco-Urrea E., Longree P., Singer H., Sarra M., Hollender J., Vicent T., Rodriguez-Mozaz S., Barcelo D., Biodegradation of the X-ray contrast agent iopromide and the fluoroquinolone antibiotic ofloxacin by the white rot fungus *Trametes*

- versicolor in hospital wastewaters and identification of degradation products, *Water Research* 2014, 60, 228-241.
- [20] Llorens-Blanch G., Badia-Fabregat M., Lucas D., Rodriguez-Mozaz S., Barceló D., Pennanen T., Caminal G., Blánquez P., Degradation of pharmaceuticals from membrane biological reactor sludge with *Trametes versicolor*, *Environmental Science: Processes and Impacts* 2015, 17(2), 429-440.
- [21] Naghdi M., Taheran M., Kaur Brar S., Kermanshahi-pour A., Verma M., Surampalli R.Y., Removal of pharmaceutical compounds in water and wastewater using fungal oxidoreductase enzymes, *Environmental Pollution* 2018, 234, 190-213.
- [22] Racamonde I., Rodil R., Quintana J.B., Villaverde-de-Sáa E., Cela R., Determination of benzodiazepines, related pharmaceuticals and metabolites in water by solid-phase extraction and liquid-chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 2014, 1352, 69-79.
- [23] Critically Important Antimicrobials for Human Medicine, World Health Organization, 2017.
- [24] Harmer C.J., Duman R.S., Cowen P.J., How do antidepressants work? New perspectives for refining future treatment approaches, *Lancet Psychiatry* 2017, 4, 5, 409-418.
- [25] Ruddell R.G., Mann D.A., Ramm G.A., The function of serotonin within the liver, *Journal of Hepatology* 2008, 48, 4, 666-675.
- [26] Giebultowicz J., Nalecz-Jawecki G., Occurrence of antidepressant residues in the sewage-impacted Vistula and Utrata rivers and in tap water in Warsaw (Poland), *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2014, 104, 103-109.
- [27] Loos R., Carvalho R., António D.C., Comero S., Locoro G., Tavazzi S., Paracchini B., Ghiani M., Lettieri T., Blaha L., Jarosova B., Voorspoels S., Servaes K., Haglund P., Fick J., Lindberg R.H., Schwesig D., Gawlik B.M., EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents, *Water Research* 2013, 47, 17, 6475-6487.
- [28] Metcalfe C.D., Chu S., Judt C., Li H., Oakes K.D., Servos M.R., Andrews D.M., Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater, and downstream exposure in an urban watershed, *Environmental Toxicology and Chemistry* 2010, 29, 1, 79-89.
- [29] Petrie B., Youdan J., Barden R., Kasprzyk-Hordern B., Multi-residue analysis of 90 emerging contaminants in liquid and solid environmental matrices by ultra-highperformance liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 2016, 1431, 64-78.
- [30] Petrović M., Škričić B., Živančev J., Ferrando-Climent L., Barcelo D., Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole-linear ion trap in different types of water in Serbia, *Science of the Total Environment* 2014, 468-469, 415-428.
- [31] Repice C., Grande M.D., Maggi R., Pedrazzani R., Licit and illicit drugs in a wastewater, treatment plant in Verona, Italy, *Science of the Total Environment* 2013, 463-464, 27-34.
- [32] Santos L.H.M.L.M., Gros M., Rodriguez-Mozaz S., Delerue-Matos C., Pena A., Barceló D., Montenegro M.C.B.S.M., Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals, *Science of the Total Environment* 2013, 461-462, 302-316.
- [33] Sheng L.-H., Chen H.-R., Huo Y.-B., Wang J., Zhang Y., Yang M., Zhang H.-X., Simultaneous determination of 24 antidepressant drugs and their metabolites in wastewater by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Molecules* 2014, 19, 1, 1212-1222.
- [34] Thurman E.M., Ferrer I., Liquid chromatography/quadrupole-time-of-flight mass spectrometry with metabolic profiling of human urine as a tool for environmental analysis of dextromethorphan, *Journal of Chromatography A* 2012, 1259, 158-166.
- [35] Pivetta R.C., Rodrigues-Silva C., Rogério Ribeiro A., Rath S., Tracking the occurrence of psychotropic pharmaceuticals in Brazilian wastewater treatment plants and surface water, with assessment of environmental risks, *Science of the Total Environment* 2020, 727, 138661.

- [36] Bilal M., Asgher M., Iqbal M., Hu H., Zhang X., Chitosan beads immobilized manganese peroxidase catalytic potential for detoxification and decolorization of textile effluent, *International Journal of Biological Macromolecules* 2016, 89, 181-189.
- [37] Sanchez C., Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi, *Biotechnology Advances* 2009, 27, 2, 185-194.
- [38] Zhuo R., Fan F., A comprehensive insight into the application of white rot fungi and their lignocellulolytic enzymes in the removal of organic pollutants, *Science of the Total Environment* 2021, 778, 146132.
- [39] Arora D.S., Sharma R.K., Ligninolytic fungal laccases and their biotechnological applications, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2010, 160, 1760-1788.
- [40] Christian V., Shrivastava R., Shukla D., Modi H.A., Vyas B.R.M., Degradation of xenobiotic compounds by lignin-degrading white-rot fungi: enzymology and mechanisms involved, *Indian Journal of Experimental Biology* 2005, 43, 301-312.
- [41] Duran N., Esposito E., Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review, *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, 28, 83-99.
- [42] Wong D.W.S., Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2009, 157, 174-209.
- [43] Camarero S., Sarkar S., Ruiz-Dueñas F.J., Martínez M.J., Martínez A.T., Description of a versatile peroxidase involved in the natural degradation of lignin that has both manganese peroxidase and lignin peroxidase substrate interaction sites, *Journal of Biological Chemistry* 1999, 274, 10324-10330.
- [44] Yang S., Hai F.I., Nghiem L.D., Price W.E., Roddick F., Moreira M.T., Magram S.F., Understanding the factors controlling the removal of trace organic contaminants by white-rot fungi and their lignin modifying enzymes: a critical review, *Bioresource Technology* 2013, 141, 97-108.
- [45] Hata T., Kawai S., Okamura H., Nishida T., Removal of diclofenac and mefenamic acid by the white rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624 and identification of their metabolites after fungal transformation, *Biodegradation* 2010, 21, 681-689.
- [46] Tran N.H., Urase T., Kusakabe O., Biodegradation characteristics of pharmaceutical substances by whole fungal culture *Trametes versicolor* and its laccase, *Journal of Water and Environment Technology* 2010, 8, 125-140.
- [47] Nguyen L.N., Hai F.I., Kang J., Leusch F.D., Roddick F., Magram S.F., Price W.E., Nghiem L.D., Enhancement of trace organic contaminant degradation by crude enzyme extract from *Trametes versicolor* culture: effect of mediator type and concentration, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014, 45, 1855-1862.
- [48] Nguyen L.N., Hai F.I., Yang S., Kang J., Leusch F.D., Roddick F., Price W.E., Nghiem L.D., Removal of trace organic contaminants by an MBR comprising a mixed culture of bacteria and white-rot fungi, *Bioresource Technology* 2013, 148, 234-241.
- [49] Nguyen L.N., van de Merwe J.P., Hai F.I., Leusch F.D., Kang J., Price W.E., Roddick F., Magram S.F., Nghiem L.D., Laccase-syringaldehyde-mediated degradation of trace organic contaminants in an enzymatic membrane reactor: removal efficiency and effluent toxicity, *Bioresource Technology* 2016, 200, 477-484.
- [50] Kues U., Fungal enzymes for environmental management, *Current Opinion in Biotechnology* 2015, 33, 268-278.
- [51] Kózka B., Nałęcz-Jawecki G., Turło J., Giebułtowiec J., Application of *Pleurotus ostreatus* to efficient removal of selected antidepressants and immunosuppressant, *Journal of Environmental Management* 2020, 273, 111131.
- [52] Golan-Rozen N., Seiwert B., Riemenschneider C., Reemtsma T., Chefetz B., Hadar Y., Transformation pathways of the recalcitrant pharmaceutical compound carbamazepine by the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*: effects of growth conditions, *Environmental Science and Technology* 2015, 49, 12351-12362.

- [53] Chefetz B., Marom R., Salton O., Oliferovsky M., Mordehay V., Ben-Ari J., Hadar Y., Transformation of lamotrigine by white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*, *Environmental Pollution* 2019, 250, 546-553.
- [54] Silva A.D.M., Sousa J., Hultberg M, Figueiredo S.A., Freitas O.M., Delerue-Matos C., Fluoxetine removal from aqueous solutions using a lignocellulosic substrate colonized by the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2022, 19, 2672.
- [55] Llorca M., Castellet-Rovira F., Farré M.-J., Jaén-Gil A., Martínez-Alonso M., Rodríguez-Mozaz S., Sarrà M., Barceló D., Fungal biodegradation of the N-nitrosodimethylamine precursors venlafaxine and O-desmethylvenlafaxine in water, *Environmental Pollution* 2019, 246, 346-356.
- [56] Li X., Alves de Toledo R., Wang S., Shim H., Removal of carbamazepine and naproxen by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* under non-sterile condition, *New Biotechnology* 2015, 32, 2, 282-289.
- [57] Zhang Y., Geißen S., Elimination of carbamazepine in a non-sterile fungal bioreactor, *Bioresource Technology* 2012, 112, 221-227.
- [58] Rodarte-Morales A., Feijo G., Moreira M., Lema J., Operation of stirred tank reactors (STRs) and fixed-bed reactors (FBRs) with free and immobilized *Phanerochaete chrysosporium* for the continuous removal of pharmaceutical compounds, *Biochemical Engineering Journal* 2012, 66, 38-45.
- [59] García-Morales R., García-García A., Orona-Navar C., Osmá J.F., Nigam K.D.P., Ornelas-Soto N., Biotransformation of emerging pollutants in groundwater by laccase from *P. sanguineus* CS43 immobilized onto titania nanoparticles, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2018, 6, 1, 710-717.
- [60] Cruz-Morato C., Ferrando-Climent L., Rodríguez-Mozaz S., Barcelo D., Marco-Urrea E., Vicent T., Sarra M., Degradation of pharmaceuticals in nonsterile urban wastewater by *Trametes versicolor* in a fluidized bed bioreactor, *Water Research* 2013, 47, 5200e5210.
- [61] Chang B.-V., Fan S.-N., Tsai Y.-C. Chung Y.-L., Tu P.-X., Yang C.-W., Removal of emerging contaminants using spent mushroom compost, *Science of the Total Environment* 2018, 634, 922-933.
- [62] Marco-Urrea E., Perez-Trujillo M., Blanquez P., Vicent T., Caminal G., Biodegradation of the analgesic naproxen by *Trametes versicolor* and identification of intermediates using HPLC-DAD-MS and NMR, *Bioresource Technology* 2010, 101, 2159-2166.

White rot fungi in the decomposition of selected emerging pollutants in wastewater

Abstract: Pharmaceutically active compounds (PhAC) contained in wastewater are difficult to remove and highly toxic to living organisms. Conventional treatment methods based on activated sludge technology are not effective enough. A number of innovative wastewater treatment technologies have been developed to achieve higher efficiency in removing this type of pollutant. One such method is the use of White Rot Fungi. WRF have the ability to break down both lignin and cellulose biopolymers thanks to enzymes such as lignin peroxidase, manganese peroxidase, universal peroxidase and laccase, as well as unique oxidative and extracellular lignolytic systems. The ability of WRF can be used to decompose pollutants in wastewater in two ways: by the use of isolates of the enzymes themselves or the active biomass of the whole fungus. Researchers are using technologies such as fluidized bed batch bioreactors, fixed bed bioreactors, hybrid processes, plate bioreactors, flow-through reactors, membrane bioreactors, and liquid culture cultures. The researchers obtained results of up to 100% degradation as well as a reduction in toxicity. More research is needed to assess the technical, economic and environmental aspects of treatment with white rot fungi.

Keywords: pharmaceutically active compounds, white rot fungi, wastewater, decomposition

Rozdział 5

Technologie uszlachetniania biogazu do biometanu – przegląd literaturowy

Anna GROSSER, Anna JASIŃSKA, German SMETANA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

e-mail: anna.grosser@pcz.pl; anna.jasinska@pcz.pl; german.smetana@pcz.pl

Streszczenie: Zwiększenie wartości opałowej biogazu wymaga usunięcia z niego dwutlenku węgla oraz zanieczyszczeń śladowych. Taką możliwość dają metody uzdatniania/uszlachetniania biogazu. W niniejszym przeglądzie literaturowym szczegółowo omówiono istotę oczyszczania biogazu z zastosowaniem wybranych technologii, ich wady i zalety, a także aspekty ekonomiczne proponowanych rozwiązań. Wskazano również dalszy kierunek rozwoju technologii oraz omówiono stan ich implementacji w Europie i Polsce.

Słowa kluczowe: fermentacja metanowa, biogaz, uszlachetnianie biogazu, biometan

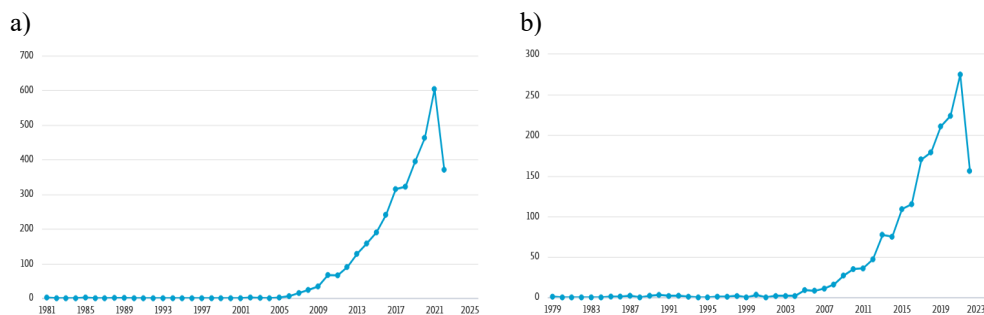
Wprowadzenie

Ograniczone źródła paliw kopalnianych, ich wysoki ślad węglowy spowodowały, że na przestrzeni ostatnich lat trwają intensywne prace nad rozwojem odnawialnych źródeł energii. Wśród dostępnych rozwiązań szczególnie interesującą opcją wydaje się produkcja biogazu [1, 2]. W porównaniu z poprzednią dekadą powstało 7800 nowych biogazowni w Europie, a ich liczba ciągle rośnie, co jest następstwem opracowywania i wdrażania nowych polityk, zasad i projektów w energetyce odnawialnej. Wśród licznych inicjatyw w tym zakresie można wymienić Ramową Konwencję Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu (UNFCCC), szczyt COP21 w Paryżu oraz ambitny projekt UE dotyczący budowy gospodarki niskoemisyjnej, w tym osiągnięcia do 2050 roku 80-95% redukcji emisji gazów cieplarnianych (ang. *Greenhouse Gas*, GHG) [3, 4]. Efektem podejmowanych zmian jest wzrost produkcji biogazu. Przykładowo, w ciągu dekady produkcja biogazu w UE wzrosła ponad trzykrotnie, z 167 PJ w 2005 roku do 654 PJ w 2015 roku [4].

Biogaz produkowany jest w wyniku fermentacji metanowej, a z chemicznego punktu widzenia stanowi mieszaninę gazów, w której największy udział ma CH_4 (zawartość w przedziale 40-60%) oraz CO_2 (zawartość od 40 do 60%). Poza wymienionymi gazami biogaz zawiera również śladowe ilości takich zanieczyszczeń gazowych, jak H_2S (0,1-3%), H_2O , CO , N_2 , NH_3 , O_2 , węglowodory, lotne związki organiczne i siloksany [5, 6]. Implikacją obecności ww. gazów śladowych oraz dwutlenku węgla jest znacznie niższa wartość opałowa biogazu (21 MJ/m^3) niż gazu ziemnego (34 MJ/m^3). Wartość tę można jednak zwiększyć dzięki usunięciu ww. zanieczyszczeń [7]. Dodatkowymi argumentami przemawiającymi za takimi

działaniami są koszty związane z transportem, kompresją oraz problemy techniczne, jakie mogłyby wystąpić przy zastosowaniu nieoczyszczonego biogazu [2]. Przykładowo, biogaz spalany w urządzeniach kogeneracyjnych przed wprowadzeniem do jednostki CHP wymaga przynajmniej usunięcia pary wodnej i siarkowodoru [8], a w silnikach o zapłonie iskrowym zawartość siarkowodoru w biogazie nie może przekraczać 200 ppm [9]. Chcąc jednak uzyskać produkt o wysokiej zawartości metanu i parametrach jakościowych zbliżonych do wysokometanowego gazu ziemnego, konieczne jest zastosowanie dodatkowych procesów, czyli uszlachetnienie/wzbogacenie biogazu [10-12]. W efekcie przeprowadzonych procesów pozyskiwany jest biometan. W polskim prawie, zgodnie z definicją zawartą w projekcie nowelizacji ustawy o OZE Ministerstwa Klimatu i Środowiska, biometan to „gaz uzyskany z biogazu lub biogazu rolniczego, którego wartość ciepła spalania wynosi nie mniej niż 34,0 MJ/m³”. W nomenklaturze zagranicznej pod pojęciem biometanu najczęściej rozumie się gaz pozyskany w wyniku usunięcia z biogazu zanieczyszczeń w postaci dwutlenku węgla, siarkowodoru i innych gazowych zanieczyszczeń śladowych. Czasem w literaturze przedmiotu biometan nazywany jest odnawialnym gazem ziemnym (ang. *Renewable Natural Gas*, RNG). Z kolei, jeśli biometan był poddany procesowi sprężania lub skraplania, używane są w stosunku do niego również określenia, takie jak skroplony biogaz wysokometanowy, czyli skroplony biometan (ang. *Liquid Biogas*, LBG), sprężony gaz biometanowy (ang. *Compressed Biogas*, CBG), lub stosowane są zamiennie skróty bio-CNG albo bio-LNG, pomimo że może to powodować pewne nieścisłości, ponieważ CNG to sprężony gaz ziemny (ang. *Compressed Natural Gas*, CNG), a skrót LNG odnosi się do skroplonego gazu ziemnego (ang. *Liquid Natural Gas*, LNG). Jedynie przedrostek bio- wskazuje na biologiczne pochodzenie tego nośnika energii [13, 14].

Podjęcie tematyki rozwoju technologii pozyskiwania biometanu z biogazu jest coraz istotniejszym zagadnieniem, o czym świadczy nie tylko wzrastająca liczba publikacji (rys. 5.1), ale zachodząca w ostatnim czasie w Europie i na świecie transformacja energetyczna.



Rys. 5.1. Liczba publikacji w bazie Scopus dotyczących: a) biometanu; b) uszlachetniania biogazu (metoda wyszukiwania uwzględniała następujące kryterium: tytuł, streszczenie, słowa kluczowe)

Podjęta w rozdziale tematyka jest zagadnieniem niezwykle aktualnym, zwłaszcza w kontekście ogłoszenia w maju 2022 roku przez Komisję Europejską planu

REPowerEU. Zgodnie z zapisami zamieszczonymi we wspomnianym dokumencie, biometan może odegrać ważną rolę w dywersyfikacji dostaw gazu i zmniejszeniu zależności UE od importowanych ze Wschodu paliw kopalnych. Jednakże, aby cel ten mógł zostać osiągnięty, produkcja biometanu musi ulec podwojeniu (w porównaniu do zapisów pakietu Fit for 55) i osiągnąć pułap 35 mld m³ rocznie do 2030 roku [15]. W kontekście zarysowanej problematyki celem rozdziału jest przegląd dostępnych i rozwijających się metod uszlachetniania biogazu. W ramach tego zagadnienia szczegółowo omówiono istotę oczyszczania biogazu z zastosowaniem wybranych technologii, ich wady i zalety, a także aspekty ekonomiczne proponowanych rozwiązań. Wskazano również dalszy kierunek rozwoju technologii.

5.1. Biogaz a biometan

Biogaz najczęściej jest pozyskiwany z osadów ściekowych, bioodpadów, odpadów z rolnictwa, a także generowanych z różnych gałęzi przemysłu. Osobną kwestię stanowi biogaz wytwarzany na składowiskach odpadów, który jest nie tylko źródłem energii, ale także jedną ze strategii zmniejszenia oddziaływania obiektu na środowisko naturalne [11]. Według prognoz Europejskiego Stowarzyszenia Biogazu (ang. *European Biogas Association*, EBA), kluczowymi surowcami do wytwarzania biometanu z biogazu w 2030 roku będą obornik zwierzęcy (32%), pozostałości rolnicze (24%) i uprawy sekwencyjne (odpowiednik dwu- i trójpolówki) (21%). Dane te kontrastują z prognozami dla 2050 roku, w którym dominującym źródłem wsadu dla komór fermentacyjnych mają być uprawy sekwencyjne (47%), przy czym ponownie znaczący jest udział obornika (19%) i pozostałości rolniczych (17%). Ścieki przemysłowe w obu opracowaniach stanowią ponad 10% potencjału [28]. Z kolei, jak pokazują analizy zawarte w raporcie opracowanym na zlecenie Magazynu Biomasa, największy potencjał produkcji biometanu w Polsce znajduje się w odpadach pochodzących z chowu zwierząt, odpadach biodegradowalnych, odpadach komunalnych oraz kiszonce z kukurydzy [12].

Skład, jak również objętość produkowanego biogazu zależą od wielu czynników, do głównych należą warunki procesu oraz typ wsadu (tab. 5.1) [1, 16]. Surowy biogaz jest zazwyczaj nasycony parą wodną. Poza obniżeniem wartości energetycznej biogazu woda może reagować z siarkowodorem, tworząc jony wodorowe i/lub kwas siarkowy [17, 18]. Z kolei siloksany pochodzące głównie ze związków zawierających krzem, szeroko stosowanych w różnych materiałach przemysłowych lub dodawanych do produktów konsumenckich, takich jak detergenty i środki higieny osobistej [18], mogą się odkładać w postaci tlenków, co zakłóca działanie silników spalinyowych [19, 20]. Natomiast siarkowodór, z wyjątkiem spalania w pochodniach, niezależnie od kierunku zastosowania biogazu powinien być z niego usuwany. Wynika to z faktu, że siarkowodór w połączeniu z parą wodną w surowym biogazie może tworzyć kwas siarkowy, który jest bardzo korozyjny dla silników i komponentów instalacji. Ponadto, w stężeniu powyżej 100 ppmv jest również bardzo toksyczny [18, 21]. W tabeli 5.2 zestawiono wpływ najważniejszych składników biogazu na infrastrukturę biogazowni oraz jakość biogazu.

Tabela 5.1. Porównanie składu biogazu w zależności od źródła pochodzenia wsadu

Składnik biogazu	Odpady rolnicze	Odpady przemysłowe	Gaz ze składowisk odpadów	Gaz ziemny	Źródło
	% v/v				
CH ₄	50-80	50-70	50-80	81-89	[22, 23]
CO ₂	30-50	30-50	20-50	0,67-1	
H ₂ S	0,70	0,80	0,10	0-2,9	
H ₂	0-2	0-2	0-5	bd	
N ₂	0-1	0-1	0-3	0,28-14	
O ₂	0-1	0-1	0-1	0	
CO	0-1	0-1	0-1	bd	
NH ₃	Ilość śladowa	Ilość śladowa	Ilość śladowa	bd	
H ₂ O	W stanie nasycenia	W stanie nasycenia	W stanie nasycenia	bd	
Siloksany	Ilość śladowa	16-400 mg/m ³	4,8-36,3 mg/m ³	bd	[22, 24]

bd – brak danych

Tabela 5.2. Wpływ składników biogazu na jego jakość i na infrastrukturę biogazowni [19, 25-27]

Składnik biogazu	Wpływ
H ₂ S	Toksyczny gaz powodujący korozję chemiczną. Prekursor SO ₂ oraz SO ₃ , związków bardziej toksycznych niż on
H ₂ O	Zmniejsza wartość opałową biogazu, może powodować zniszczenie infrastruktury (urządzeń technicznych, np. korozja kompresora, zbiorników gazu), akumulacja w rurach, kondensacja lub zamrażanie pod wpływem wysokiego ciśnienia
CO ₂	Zmniejsza wartość opałową biogazu
Siloksany	Związki krzemu odkładają się na powierzchni urządzeń technicznych, np. silników oraz zaworów, co może prowadzić do ich uszkodzenia, a nawet rozkładu katalizatorów, tworzenia tlenków krzemu i mikrokrystalicznego kwarcu podczas spalania biogazu; osadzanie się na świecach zapłonowych, zaworach i głowicach cylindrów, zmniejszając efektywność transferu ciepła
Węglowodory	Korozja chemiczna
NH ₃	Wpływa na właściwości zapłonowe biogazu, może powodować korozję w silnikach kogeneracyjnych i gazociągach po spalaniu
O ₂	Może powodować wybuch (dolna i górna granica zapalności (wybuchowości) dla metanu zawarta jest w zakresie od 5 do 20%)

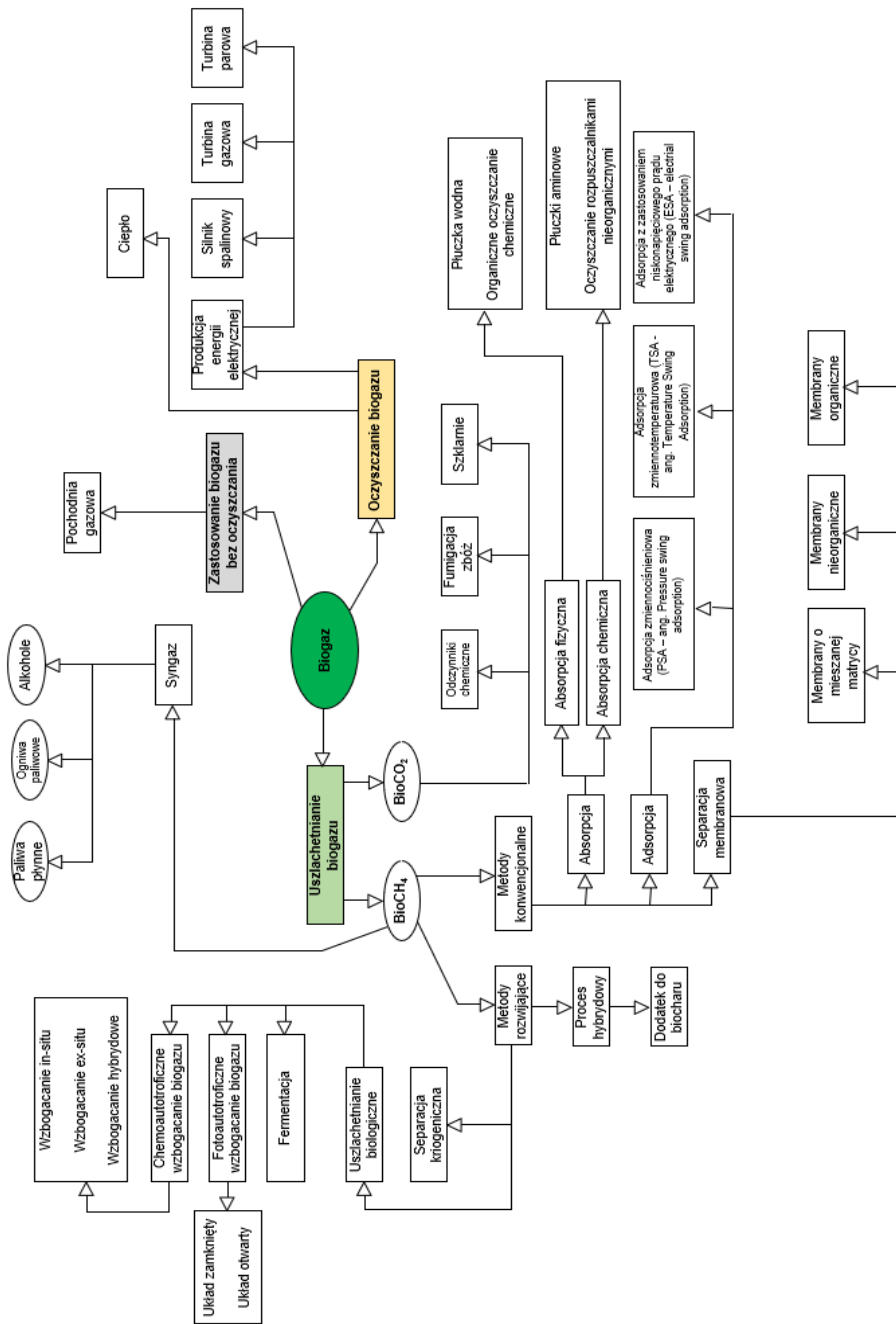
Biogaz jest o około 20% lżejszy od powietrza i ma temperaturę zapłonu od 650 do 750°C. Jest to bezwonny i bezbarwny gaz, który spala się czystym niebieskim płomieniem podobnym do gazu ziemnego. Jednak biogaz ma wartość kaloryczną znacznie niższą niż gaz ziemny [18]. Szacuje się, że w zależności od zawartości dwutlenku węgla, który nie ma żadnej wartości energetycznej, biogaz zawiera od 48 do 62% energii zawartej w równoważnej objętości gazu ziemnego. Usunięcie dwutlenku węgla, a przez to wytworzenie biometanu, tak aby zawartość metanu wzrosła do 97%, pozwala na zwiększenie wartości opałowej gazu do poziomu, która jest tylko o 6-8% niższa niż w przypadku gazu ziemnego [28].

Biogaz otrzymany na drodze fermentacji metanowej w dalszej kolejności może być oczyszczany i/lub uzdatniany/uszlachetniany (oba pojęcia stosowane w literaturze przedmiotu) do biometanu (rys. 5.2). W przypadku pierwszego podejścia z biogazu usuwane są niepożądane składniki, dzięki czemu biogaz może być spalany w celu wytworzenia energii elektrycznej lub ciepła. Z kolei drugie podejście wymaga oprócz usunięcia śladowych ilości zanieczyszczeń gazowych znaczącego zmniejszenia zawartości dwutlenku węgla [29-32]. Wybór dalszej metody postępowania z biogazem zależy od kierunku jego zagospodarowania i w dużej mierze jest uzależniony od jego składu [33]. Przykładowo, stosowanie biogazu do celów ogrzewania w kotłach wymaga usunięcia H₂S poniżej 250 ppmv, z kolei w jednostkach CHP należy obniżyć jego stężenie do poziomu 1000 ppmv, natomiast zastosowanie biogazu, a w zasadzie biometanu, w silnikach pojazdów lub wtłaczanie go do sieci wymaga usunięcia z niego H₂S, CO₂ oraz H₂O (tab. 5.3) [30].

Tabela 5.3. Wymagania dotyczące oczyszczania biogazu [33]

Urządzenia	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	Siloksany
Boiler	<100 ppm	Nie	Nie	Nie
Silnik stacjonarny	542-1742 ppm	Nie	Nie	9-44 ppm
Kuchenka gazowa	< 10 ppm	Nie	Nie	Nie
Paliwo do pojazdów	< 5 ppm	Zalecane	Tak	Nie
Sieć gazowa – gaz ziemny	< 4 ppm	Tak	Tak	Tak
Biometan płynny	< 4 ppm	< 25 ppm	< 1 ppm	Nie

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie przekształcaniem biogazu do biometanu. Wytworzenie wspomnianego nośnika wiąże się z takim stopniem oczyszczenia surowego biogazu, aby zawartość w nim metanu mieściła się w przedziale 90-99% (w zależności od standardów jakościowych dla danego kraju). Przy czym maksymalna zawartość CO₂, N₂ i O₂ powinna kształtować się poniżej 10% [1, 17].



Rys. 5.2. Kierunki zastosowania biogazu oraz metody jego uzłacznienia [30, 33]

W literaturze przedmiotu można znaleźć opis wielu różnych technologii uzdatniania/uszlachetniania biogazu. Te najstarsze, obecnie zaliczane do konwencjonalnych, bazują na absorpcji (np. wodą lub rozpuszczalnikami organicznymi), adsorpcji lub separacji membranowej. Coraz większą popularność zdobywają separacja kriogeniczna (ang. *Cryogenic Separation*) oraz procesy hybrydowe łączące różne technologie uzdatniania biogazu. Z kolei nowym rozwiązaniem są metody biologiczne *in-situ* i *ex-situ* [30, 33-35].

5.1.1. Najważniejsze parametry biometanu w zależności od sposobu jego zastosowania

Gazowy biometan ma wartość opałową ok. 33 MJ/m³, czyli porównywalną z gazem ziemnym, ale ok. 1000 razy mniejszą niż olej napędowy i benzyna. Z kolei sprężony biometan (15°C, 200-250 bar) ma wartość energetyczną 9,064 MJ/m³, o 275 razy mniejszą niż nieskompresowany biometan, ale wciąż o 3,97 i 3,53 razy niższą niż odpowiednio dla oleju napędowego i benzyny. Wysokie ciśnienie sprężonego biometanu wymaga magazynowania go w stalowych lub kompozytowych zbiornikach i ogranicza jego ilość, jaką można przetransportować ciężarówką, a także determinuje lokalizację stacji dystrybucji w pobliżu sieci gazowej. Natomiast wartość energetyczna skroplonego biometanu (15°C, 1,01325 bar) wynosi ok. 21 GJ/m³ i jest znacznie wyższa niż biometanu gazowego (nieskompresowanego i sprężonego), i nie różni się zbytnio od płynnego oleju napędowego (36 GJ/m³) i benzyny (32 GJ/m³) [28].

Biometan najczęściej wtłaczany jest do sieci dystrybucyjnej gazu ziemnego. Jednak, aby mógł on zostać wprowadzony do tej sieci, musi spełnić odpowiednie standardy, które znacznie różnią się pomiędzy krajami (tab. 5.4) [12, 36].

Znacznie rzadziej biometan stosowany jest jako paliwo do pojazdów [36, 37]. Wymaga to jednak jego wcześniejszej kompresji pod ciśnieniem 20-25 MPa (2900-3600 psi) i chociaż jest to proces kosztowny, to wysoka wartość opałowa i parametry produktu uzasadniają ten koszt [26, 38]. Poza tym, bio-CNG w porównaniu do innych paliw jest paliwem znacznie bardziej ekologicznym z uwagi na zdecydowanie niższą emisję zanieczyszczeń (tab. 5.5) [27, 39, 40]. Istnieją nawet doniesienia prasowe sugerujące, że pojazdy wykorzystujące biometan generują znacznie mniejszy hałas niż modele wykorzystujące olej napędowy i/lub benzynę. Kilka źródeł podaje informacje o zmniejszeniu poziomu hałasu o 2-10 dB, należy jednak podkreślić, że redukcja o 3 dB oznacza zmniejszenie hałasu o połowę [28]. Wymagania jakościowe bio-CNG stosowanego jako paliwo do pojazdów zestawiono w tabeli 5.6.

Uszlachetnienie biogazu do biometanu tak, aby można go było wykorzystać jako paliwo do pojazdów, wymaga znacznie wyższych kosztów niż w przypadku wtłaczania go do sieci dystrybucyjnej. W literaturze przedmiotu koszty te kształtują się w szerokim zakresie. Przykładowo, wg [41], koszty uszlachetniania wynoszą 0,27 €/Nm³ dla biometanu wtłaczanego do sieci, a dla wykorzystywanego w pojazdach kształtują się na poziomie 0,48 €/Nm³. Z kolei wg Rotunno i innych [42], koszty te wynoszą odpowiednio 0,54 €/Nm³ i 0,73 €/Nm³ dla pierwszego i drugiego sposobu zagospodarowania biometanu.

Tabela 5.4. Parametry biometanu, jaki można włączyć do sieci dystrybucyjnej gazu ziemnego w różnych krajach [28, 43]

Parametr	Jednostka	Francja		Niemcy		Szwecja	Szwajcaria		Austria	Holandia	Irlandia ¹	Polska
		N	W	N	W		Ograniczenia	Bez ograniczeń				
Ciepło spalania	MJ/m ³										36,9-42,3	34
Liczba Wobbego	MJ/Nm ³	42,48-46,8	48,24-56,52	37,8-46,8	46,1-56,5				47,7-56,5	43,46-44,41	47,2-51,41	45-56,9
CH ₄	% obj.					95-99	> 50	> 96		> 80		
CO ₂	% obj.	< 2		< 6			< 6		≤ 2		≤ 2,5	< 3,0
O ₂	% obj. ppmV mol%	< 100		< 3			≤ 0,5		≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 1,0	< 0,5
H ₂	% obj.	< 6		≤ 5			< 5		≤ 4	< 12	< 0,1	0
CO ₂ +O ₂ +N ₂	% obj.				< 5							
Temperatura punktu rosy wody	°C	< -5		< temperatura gruntu		< temp. pokojowa			≤ -8	-10		≤ -8
Wilgotność	ρ						< 60%		≤ 5			
Siarka	mg/Nm ³	< 100 < 75		< 30		< 23	< 30			< 45	< 50	< 40 ²

¹ – wartości dla Irlandii, 15°C, 1,01325 bar
² – przy czym zawartość siarkowodoru nie powinna przekraczać 7,0 mg/m³; zawartość siarki merkaptanowej nie powinna przekraczać 16,0 mg/m³
N – niskokaloryczny gaz
W – wysokokaloryczny gaz

Tabela 5.5. Emisja zanieczyszczeń z pojazdów w zależności od rodzaju paliwa [26]

Paliwo	CO	HC	NO _x	CO ₂	Cząstki stałe	Wartość opałowa
	g/km	g/km	g/km	g/km	g/km	kJ/kg
Diesel	0,2	0,4	9,73	1053	0,1	44 800
Gaz ziemny	0,4	0,60	1,1	524	0,22	50 000
Biogaz	0,08	0,35	5,44	223	0,5	35 000
Bio-CNG	0,02	0,12	0,48	100	0,1	52 000

Tabela 5.6. Parametry biometanu stosowanego jako paliwo do pojazdów [26]

Parametr	Jednostka	Francja	Szwecja	Holandia	Niemcy	Austria	Szwajcaria
Wartość opałowa	MJ/m ³	38,52-46,08	–	31,6-38,7	30,2-47,2	38,5-46	38,5-47,2
Liczba Wobbe'go	MJ/Nm ³	48,24-56,52	44,7-47,3	43,46-44,41	46,1-56,5	47,7-56,5	47,9-56,5
CH ₄	% obj.	96	> 97	–	–	96	> 96
CO ₂	% obj.	< 2,5	< 4	< 6	< 6	< 3	< 6
H ₂ S	mg S/Nm ³	< 5	< 10	< 5	< 5	< 5	< 5
O ₂	% obj.	< 1	< 1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
H ₂	% obj.	< 6	–	< 12	< 5	< 4	< 4
Temperatura punktu rosy wody	°C	< –5	< –9, 200 bar	< –10, 8 bar	< tempera- tura gruntu	< –8, 40 bar	< –8
Merkaptany	mg S/Nm ³	< 6	–	< 10	< 16	< 6	< 5
Siarka	mg S/Nm ³	< 30	< 23	< 45	< 30	< 10	< 30

5.2. Metody uszlachetniania biogazu

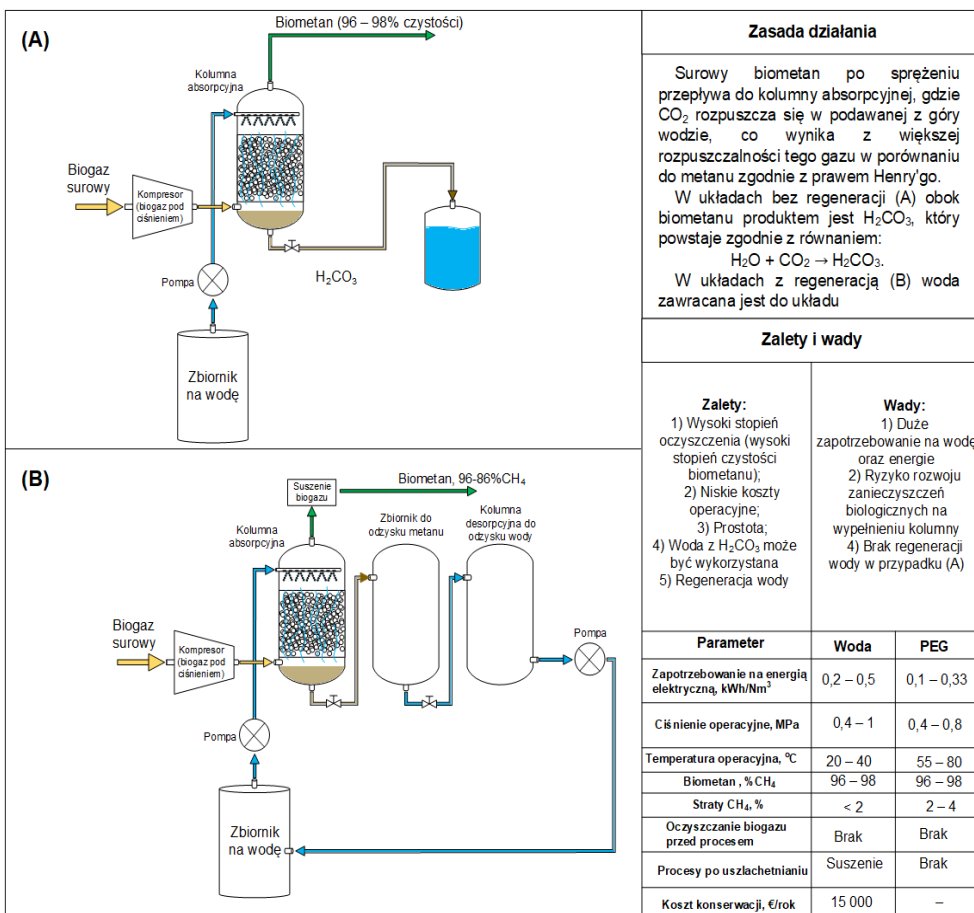
Geneza najczęściej stosowanych w skali przemysłowej technologii uzdatniania/uszlachetniania biogazu leży u podstaw technologii oczyszczania gazu ziemnego. Są to technologie zaprojektowane w taki sposób, aby wykorzystywać fizyczne, chemiczne i termodynamiczne lub transportowe właściwości składników oczyszczanego gazu. W kolejnych podrozdziałach opisano główne procesy, na których bazują najczęściej stosowane komercyjne technologie. Dodatkowo zaprezentowano technologie biologiczne, które obecnie są w fazie rozwoju.

5.2.1. Absorpcja

5.2.1.1. Absorpcja wodna (płuczka wodna)

Absorpcja wodna to jedna z najczęściej stosowanych na świecie technologii uszlachetniania biogazu. Jej udział w rynku szacowany jest na ponad 30%. Z powodzeniem stosowana jest w instalacjach o różnej przepustowości (od 10 do 10 000 Nm³/h) [36, 41]. Zasada działania rozwiązania bazuje na różnicy rozpuszczalności składników biogazu w wodzie, bowiem w temperaturze 25°C rozpuszczalność dwutlenku węgla jest bez mała 36 razy większa niż metanu, a siarkowodoru nawet 73 razy (zgodnie z prawem Henry'ego). W technologii

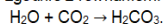
tej biogaz wstępnie skompresowany do 6-20 bar i schłodzony do 20°C (wydajność wzrasta wraz z obniżeniem temperatury) wprowadzany jest na dół kolumny absorpcyjnej. W przeciwprądzie płynie woda (jej typowe zużycie wynosi 0,18-0,23 m³/Nm³ surowego biogazu i zależy od ciśnienia w kolumnie oraz temperatury gazu). Zazwyczaj w celu zwiększenia powierzchni kontaktu pomiędzy fazami stosuje się kolumnę z wypełnieniem. Uzdatniony biogaz odprowadzany jest w górnej części kolumny absorpcyjnej, przed dalszym wykorzystaniem jest on suszony i oczyszczany w filtrze z węglem aktywnym w celu usunięcia lotnych związków organicznych. Z kolei zbierana w dolnej części kolumny woda, zawierając metan (5-6%) i dwutlenek węgla, w pierwszej kolejności kierowana jest do zbiornika pracującego pod ciśnieniem 2-4 barów (zbiornik odgazowujący), co umożliwia oddzielenie śladowych ilości rozpuszczonego metanu. Wydzielony z niej metan kierowany jest z powrotem do kolumny absorpcyjnej, a woda z CO₂ wprowadzana jest do kolumny desorpcyjnej. Regeneracja wody, czyli usuwanie z niej dwutlenku węgla, odbywa się poprzez kontakt strumienia wody z powietrzem, parą wodną lub gazem obojętnym (rys. 5.3) [16, 27, 30, 44].



Zasada działania

Surowy biometan po sprężeniu przepływa do kolumny absorpcyjnej, gdzie CO₂ rozpuszcza się w podawanej z góry wodzie, co wynika z większej rozpuszczalności tego gazu w porównaniu do metanu zgodnie z prawem Henry'go.

W układach bez regeneracji (A) obok biometanu produktem jest H₂CO₃, który powstaje zgodnie z równaniem:



W układach z regeneracją (B) woda zawracana jest do układu

Zalety i wady

Zalety:

- 1) Wysoki stopień oczyszczenia (wysoki stopień czystości biometanu);
- 2) Niskie koszty operacyjne;
- 3) Prostota;
- 4) Woda z H₂CO₃ może być wykorzystana
- 5) Regeneracja wody

Wady:

- 1) Duże zapotrzebowanie na wodę oraz energię
- 2) Ryzyko rozwoju zanieczyszczeń biologicznych na wypełnieniu kolumny
- 4) Brak regeneracji wody w przypadku (A)

Parameter	Woda	PEG
Zapotrzebowanie na energię elektryczną, kWh/Nm ³	0,2 – 0,5	0,1 – 0,33
Ciśnienie operacyjne, MPa	0,4 – 1	0,4 – 0,8
Temperatura operacyjna, °C	20 – 40	55 – 80
Biometan, % CH ₄	96 – 98	96 – 98
Straty CH ₄ , %	< 2	2 – 4
Oczyszczenie biogazu przed procesem	Brak	Brak
Procesy po uszlachetnianiu	Suszenie	Brak
Koszt konserwacji, €/rok	15 000	–

Rys. 5.3. Absorpcja wodna – podsumowanie: A) jednostopniowe oczyszczanie wody, B) regeneracja wody [1, 17, 29, 30]

Koszty inwestycyjne zmniejszają się wraz ze wzrostem przepustowości. Dla przepustowości 100 Nm³/h wynoszą one 5500 €, powyżej 500 Nm³/h kształtują się na poziomie 2500 €, natomiast dla zakładów o przepustowości 1000 Nm³/h pozostają praktycznie na stałym poziomie i wahają się w zakresie od 1800 do 2000 € [30, 34]. Na zapotrzebowanie energetyczne metody wpływa przede wszystkim zużycie energii na sprężanie gazu (0,10-0,15 kWh/Nm³), sprężanie wody (0,05-0,1 kWh/Nm³) oraz jej chłodzenie (0,01-0,05 kWh/m³) [27].

5.2.1.2. Absorpcja fizyczna z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych

Podczas absorpcji fizycznej cząsteczki dwutlenku węgla znajdujące się w surowym biogazie wiążą się z rozpuszczalnikami za pomocą sił międzycząsteczkowych, w których główną rolę odgrywają oddziaływania kwasowo-zasadowe Lewisa pomiędzy kwasem a absorbentem. Surowy biogaz schłodzony do temperatury 20°C wytłaczany jest pod ciśnieniem 7-8 bar do dolnej części skrubera. Usunięcie z niego siarkowodoru nie jest wymagane, jednak ze względu na wyższą rozpuszczalność tego gazu niż dwutlenku węgla regeneracja rozpuszczalnika przy obecności wspomnianego gazu wymaga zastosowania wyższych temperatur. Z tego względu usuwanie siarkowodoru przed procesem jest rekomendowane [30]. Podobnie jak w przypadku płuczki wodnej, schłodzony rozpuszczalnik wprowadzany jest w przeciwnym kierunku. Po skrubierach rozpuszczalnik regenerowany jest w kolumnie regeneracyjnej ogrzewanej do temperatury 80°C, w której ciśnienie obniżone jest do poziomu 1 bar [34]. Produktem opisanego procesu jest biometan o zawartości metanu wyższej niż 99%, a straty metanu szacowane są na około 0,1%, chociaż istnieją doniesienia literaturowe o wyższych stratach (max. 4%) [30].

Podobnie do absorbentów fizycznych działa wiele cieczy jonowych (ang. *Ionic Liquids*, IL), jak również oparte na silikonie hydrofobowych rozpuszczalników fizycznych [45]. W porównaniu do wody ich podstawową zaletą jest wyższa rozpuszczalność dwutlenku węgla, co z kolei przekłada się na zmniejszenie stopnia recyrkulacji absorbentu, wielkości zakładu, a co za tym idzie – na ich koszty operacyjne i inwestycyjne. Ponadto, dzięki temu, że rozpuszczalniki te nie powodują korozji, skrubery nie wymagają specjalnej konstrukcji i zastosowania dodatkowych powłok antykorozyjnych [30]. W tabeli 5.7 zestawiono najważniejsze informacje o komercyjnych absorbentach fizycznych stosowanych do usuwania dwutlenku węgla.

W kontekście absorpcji coraz więcej mówi się o cieczach jonowych (IL), a za ich wykorzystaniem przemawiają doskonałe właściwości, takie jak: niska prężność par, wysoka stabilność termiczna i chemiczna oraz wysoka zdolność solwacyjna. Równie istotna jest kwestia możliwości ich „dostosowania” do konkretnego zastosowania, bowiem odpowiedni dobór kationu i anionu maksymalizuje fizyczną absorpcję CO₂. Ciecze jonowe oparte na kationach o długim łańcuchu alkilowym i anionach fluorowych wykazują wyższą rozpuszczalność CO₂. Jednakże IL o dużych ciężarach molowych nie wykazują wyższych zdolności absorpcji usuwanego składnika w porównaniu z tradycyjnymi rozpuszczalnikami organicznymi [47].

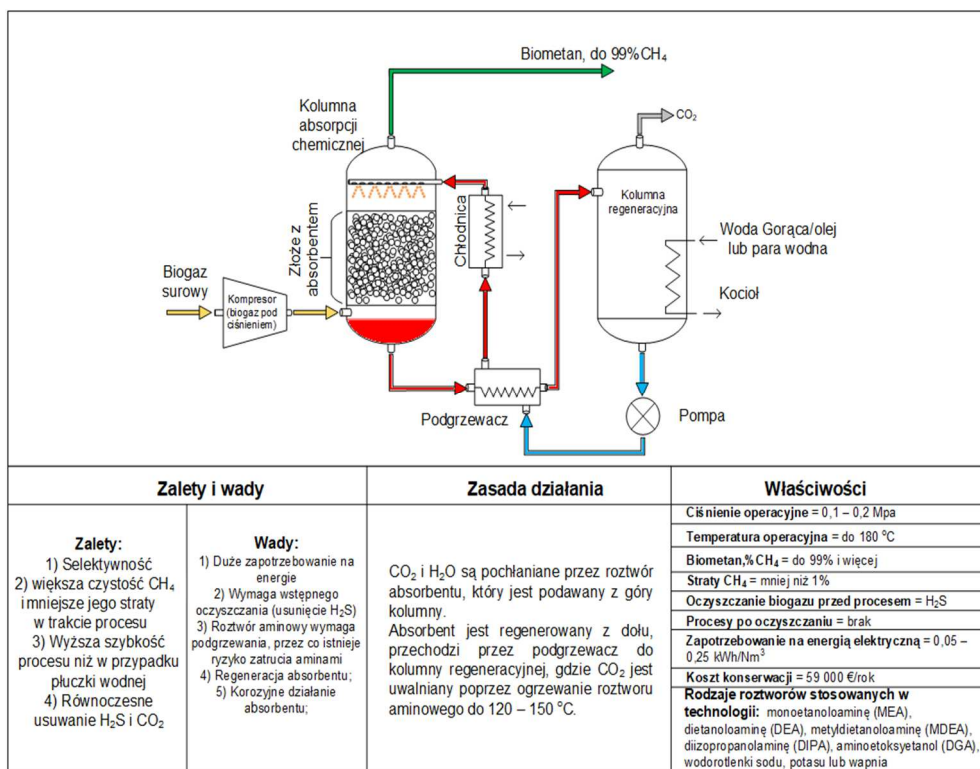
Tabela 5.7. Komercyjne dostępne absorbenty fizyczne, na podstawie [45, 46]

Proces	Rozpuszczalnik	Warunki absorpcji	Zalety	Wady
Selexol™	Eter dimetylowy poliglikolu etylenowego (PEGDME)	p: 2-14 MPa temp.: 0-5°C	Rozpuszczalnik nie wymaga termicznej regeneracji Rozpuszczalnik nie powoduje korozji	Najbardziej wydajna przy podwyższonym ciśnieniu
Rectisol™	Metanol	$p \geq 1$ MPa temp.: -70 do -10°C	Nie powoduje problemów z pienieniem	Wysokie koszty regeneracji rozpuszczalnika
Ipexol-2™	Metanol	$p \geq 1$ MPa temp.: -20 do -40°C	Wysoka stabilność chemiczna i termiczna Rozpuszczalnik nie powoduje korozji	Wysokie koszty kapitałowe; Tworzenie się amalgamatów w niskich temperaturach
Fluor™	Węglan propylenu (PC)	$p \geq 3-8$ MPa temp.: pokojowa	Wysoka rozpuszczalność CO ₂ Rozpuszczalnik nie wymaga termicznej regeneracji Rozpuszczalnik nie powoduje korozji Prostota	Cena rozpuszczalnika; Wysoki współczynnik cyrkulacji rozpuszczalnika
Purisol™	N-metylo-2-pirolidon (NMP)	$p = 2,4$ MPa temp.: < -15°C	Nie powoduje problemów z pienieniem Wysoka stabilność chemiczna i termiczna Rozpuszczalnik nie powoduje korozji Niska lotność	Wysoki koszt sprężania; Najbardziej efektywne przy wysokim ciśnieniu
Morphysorb™	N-formylo-morfolina (NFM)	p: 0,8 MPa temp.: -70 do -10°C	Wysoka pojemność rozpuszczalnika Niskie koszty kapitałowe i operacyjne Rozpuszczalnik nie powoduje korozji Niskie zapotrzebowanie na energię	Nowa technologia

5.2.1.3. Absorpcja chemiczna

Metoda uzdatniania biogazu w przypadku absorpcji chemicznej bazuje na takich samych zasadach jak płuczka wodna, ale zamiast wody do absorpcji dwutlenku węgla wykorzystywane są rozpuszczalniki organiczne. Do najczęściej stosowanych sorbentów należą aminy: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diglikoloamina (DGA), N-metyldietanolamina (MDEA) [45, 46]. Z wymienionych MEA ma najwięcej zalet, ponieważ charakteryzuje się niską lepkością i wysoką pojemnością sorpcyjną. Jej podstawową wadą jest szybkość jej rozkładu, co jednak rekompensowane jest przez jej niską cenę. Z kolei wysokie ciepło absorpcji wpływa pośrednio na wydatek energetyczny podczas desorpcji [48].

Zastosowanie amin pozwala na usunięcie z biogazu zarówno dwutlenku węgla, jak i siarkowodoru. Wychwyt CO₂ bazuje na wytworzeniu jako produktu reakcji rozpuszczalnej soli węglanowej. Absorber pracuje w temperaturze poniżej 60°C przy ciśnieniu atmosferycznym. Reakcja jest odwracalna, a proces desorpcji zachodzi w kolumnie desorpcji w temperaturze powyżej 100°C i pod ciśnieniem w zakresie pomiędzy 1,8 a 3 bar (rys. 5.4) [16, 46].



Rys. 5.4. Absorpcja chemiczna – podsumowanie [1, 17, 29, 30, 49]

Do uzdatniania biogazu są stosowane roztwory zawierające pojedyncze aminy lub ich mieszaniny. W skali przemysłowej coraz częściej stosowana jest mieszanina MDEA i piperazyiny (PZ), oznaczana skrótem aMDEA (ang. *activated* MDEA) [45]. Alternatywą do amin mogą być roztwory węglanu sodu, potasu, które z powodzeniem zostały zastosowane do wychwytu dwutlenku węgla z gazów odlotowych. Obecnie trwają prace nad rozpuszczalnikami bezwodnymi, takimi jak organiczne mieszaniny amin, aminosilikony lub aminy z dodatkiem silnej zasady nienukleofilowej, która zwiększa transfer protonu z pierwotnej grupy aminowej, ułatwiając tworzenie karbaminianów [46]. Zastosowanie znajdują również ciecze jonowe, których budowa oparta jest na bazie anionów z karboksylanów, aminokwasów lub aprotycznych anionów heterocyklicznych (ang. *Aprotic Heterocyclic Anions*, AHA) [47].

Zaletą płuczki aminowej w stosunku do wodnej jest wyższa selektywność, przez co może ona usunąć większą ilość dwutlenku węgla z jednostki objętości

uzdatnianego biogazu. Wśród zalet należy także uwzględnić mniejsze wymiary skrubów oraz pracę przy ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego, co skutkuje niższym zapotrzebowaniem na energię elektryczną. Z drugiej strony wymagane jest dostarczenie energii cieplnej do układu w celu regeneracji rozpuszczalnika. Kolejną problematyczną kwestią jest konieczność uzupełniania poziomu rozpuszczalnika, aby uniknąć obniżenia efektywności procesu [44].

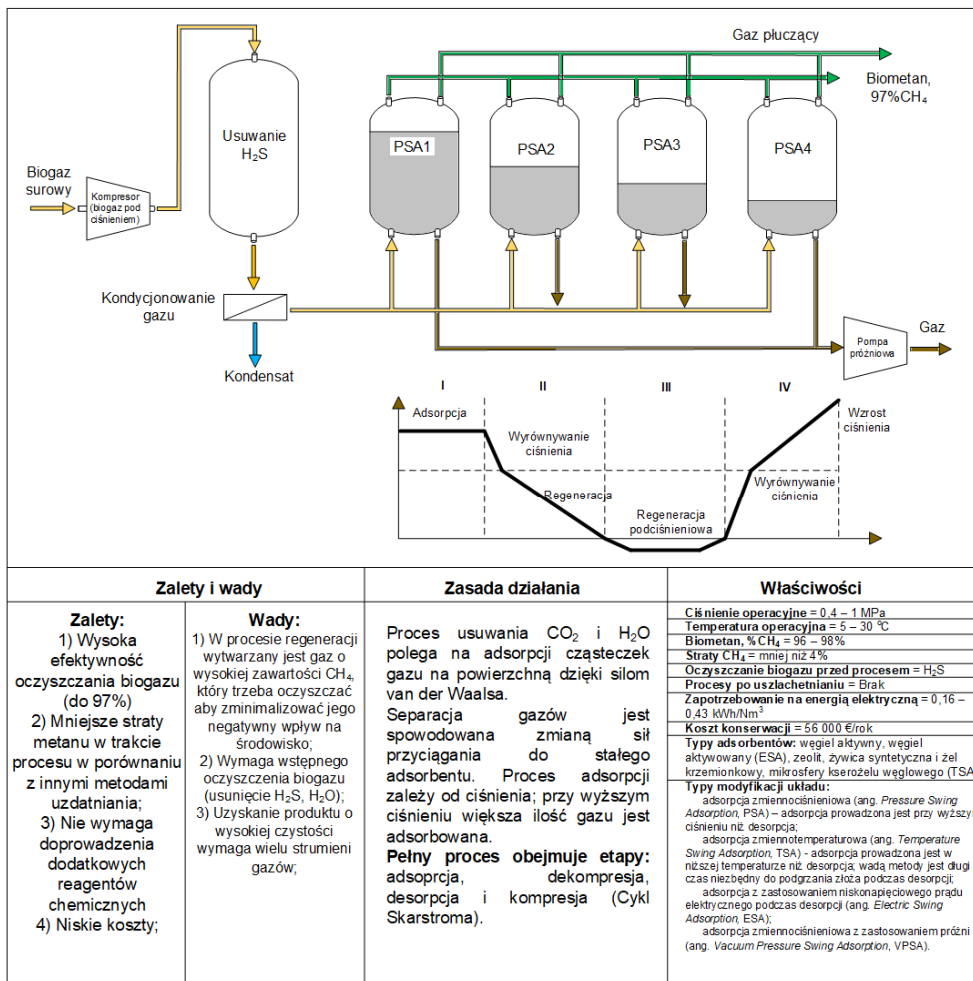
5.2.2. Adsorpcja

Podstawy procesu zostały pierwotnie opracowane przez Skarstroma w 1960 roku i od tego czasu stały się szeroko stosowane m.in. w separacji gazów, osuszaniu gazów, oczyszczaniu wodoru oraz do wychwytywania CO₂ z gazów spalinowych [50]. Adsorpcja może mieć charakter fizyczny lub chemiczny. W pierwszym przypadku kluczową rolę w wiązaniu cząsteczek dwutlenku węgla na powierzchni adsorbentu lub wewnątrz jego porów odgrywają słabe oddziaływania międzycząsteczkowe, czyli siły van der Waalsa. Z kolei podczas adsorpcji chemicznej (chemisorpcji) dochodzi do wymiany elektronów pomiędzy adsorbentem a substancją adsorbowaną, przez co wiązania te są znacznie silniejsze niż w przypadku sorpcji fizycznej [51]. Siłą napędową procesu jest różnica w ilości gazu adsorbowanego na powierzchni sorbentu w wyniku zmiany warunków prowadzenia procesu (np. zmian ciśnienia, temperatury) pomiędzy etapami adsorpcji i desorpcji. Usuwanie dwutlenku węgla odbywa się w stałych warunkach (temperatura, ciśnienie), natomiast odzysk/regeneracja adsorbentu w procesie desorpcji prowadzony jest przy zmiennych warunkach ciśnienia i/lub temperatury. Instalacja adsorpcyjna jest typowym procesem cyklicznym, który może być realizowany w sposób ciągły, jednak potrzebne są do tego co najmniej dwie kolumny adsorpcyjne [19, 51-53]. Znanych jest szereg technik adsorpcyjnych. W kontekście uszlachetniania biogazu znajdują zastosowanie [16, 51]:

- adsorpcja zmiennociśnieniowa (ang. *Pressure Swing Adsorption*, PSA) – adsorpcja prowadzona jest przy wyższym ciśnieniu niż desorpcja;
- adsorpcja zmiennotemperaturowa (ang. *Temperature Swing Adsorption*, TSA) – adsorpcja prowadzona jest w niższej temperaturze niż desorpcja; wadą metody jest długi czas niezbędny do podgrzania złoża podczas desorpcji;
- adsorpcja z zastosowaniem niskonapięciowego prądu elektrycznego podczas desorpcji (ang. *Electric Swing Adsorption*, ESA);
- adsorpcja zmiennociśnieniowa z zastosowaniem próżni (ang. *Vacuum Pressure Swing Adsorption*, VPSA).

Z wymienionych technologii najpopularniejszym rozwiązaniem jest adsorpcja zmiennociśnieniowa, która składa się z sekwencji następujących po sobie faz: adsorpcji, dekompresji, regeneracji oraz ponownej kompresji. Kolumny PSA często pracują przy ciśnieniu 4-10 barów, aby selektywnie zatrzymywać CO₂, N₂, O₂ itp. wewnątrz porów adsorbentu. Metan przepływa przez kolumnę w sposób ciągły i może być zbierany w jej górnej części, co jest możliwe po obniżeniu w niej ciśnienia. Komercyjne instalacje wzbogacania biogazu składają się z co najmniej 4 kolumn pracujących równolegle w podanej wcześniej sekwencji, przy czym poszczególne fazy realizowane są kolejno i są ze sobą ściśle powiązane. W jednej z kolumn

prowadzona jest zawsze adsorpcja, podczas gdy pozostałe trzy uczestniczą w różnych fazach regeneracji adsorbentu (rys. 5.5). Typowe warunki procesu w fazie adsorpcji to ciśnienie 3-8 bar i temperatura 50-60°C, podczas gdy ciśnienie podczas regeneracji wynosi około 100-200 mbar. Regeneracja adsorbentu, znana jako cykl Skarstroma, trwa zwykle 2-10 minut i jest procesem dwustopniowym [19, 30, 53, 54]. Przed adsorpcją wymagane jest usunięcie z surowego biogazu wilgoci oraz siarkowodoru [55].



Rys. 5.5. Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA) – podsumowanie [1, 17, 29, 30, 49]

Rolę adsorbentu może pełnić wiele materiałów, a krytycznymi parametrami decydującymi o efektywności procesu są powierzchnia właściwa adsorbentu i jego struktura (grupy funkcyjne). Cząsteczki dwutlenku węgla wiążą się na powierzchni adsorbentu, jak również wewnątrz jego porów. W drugim przypadku działanie adsorbentów można porównać do filtrów molekularnych o średniej wielkości porów

równej 3,7 Å, w których wewnątrz wiązany jest dwutlenek węgla, podczas gdy w przypadku metanu nie ma takiej możliwości, co jest następstwem wielkości ww. cząstek (3,4 Å i 3,8 Å odpowiednio dla CO₂ i CH₄) [56]. Powszechnie stosowanymi w uzdatnianiu/uszlachetnianiu biogazu adsorbentami są zeolity, materiały polimerowe i sorbenty węglowe (np. węgiel aktywny) [12]. Jako adsorbenty mogą być stosowane żele krzemionkowe, materiały porowate o strukturze MOF (ang. *metal organic framework*), czyli metaloorganicznej, złożonej z jonu metalu oraz ligandów, lub sorbenty oparte na krzemie, takie jak np. krzemoglinofosforanowe (ang. *silico-aluminophosphate sorbents*, SAPOs) [5, 57-62]. Stosowane są też sorbenty z biomasy roślinnej, np. skorup orzecha kokosowego, łusek ryżu, drewna eukaliptusowego czy kolb kukurydzy [63]. Obecnie badania nad technologią prowadzone są na pograniczu materiałoznawstwa i inżynierii i skupiają się na pracach nad doбором adsorbentów o wysokiej selektywności oraz projektowaniem i optymalizacją procesów z zastosowaniem do tego celu różnych metod numerycznych [5, 52, 64, 65].

Zalety zastosowania metod bazujących na adsorpcji obejmują wysoki poziom odzysku metanu, niskie zapotrzebowanie na energię, niskie koszty kapitałowe i eksploatacyjne, co wynika z możliwości regeneracji adsorbentu. Z kolei główne wady związane są z koniecznością zastosowania zmiennych warunków operacyjnych, trudnościami w sterowaniu procesem oraz ryzykiem zwiększenia strat metanu w przypadku awarii zaworów znajdujących się pomiędzy kolumnami [12, 38].

5.2.3. Separacja membranowa

Techniki membranowe umożliwiają selektywną separację zanieczyszczeń, w przypadku biogazu przede wszystkim dwutlenku węgla i siarkowodoru. Pomimo że procesy te są stosunkowo nowe, ich postęp jest znaczący i coraz częściej stają się konkurencyjną alternatywą dla technologii opartych na absorpcji [34]. Jak pokazują dane zestawione w pracy Assuncao i innych [66], w latach 2014-2018 odnotowano niemal czterokrotny wzrost wykorzystania technik membranowych w uszlachetnianiu biogazu, co więcej, wyniki badań nad separacją membranową wskazują na techniczne i ekonomiczne uzasadnienie jej stosowania jako jednej z najefektywniejszych metod [67].

Sercem rozwiązania jest membrana, czyli materiał filtracyjny, umożliwiający migrację przynajmniej jednego ze składników rozdzielanej mieszaniny, podczas gdy inne są na niej zatrzymywane ze względu na wielkość porów lub powinowactwo. Związane jest to z różną przepuszczalnością membrany. Transport przez membranę zachodzi dzięki odpowiedniej sile napędowej, a konkretniej różnicy potencjałów chemicznych po obu stronach membrany. Potencjał ten może być warunkowany m.in. różnicą ciśnień, stężeń, temperatury lub potencjału elektrycznego i zależy ściśle od rodzaju samego materiału (membrana porowata lub dyfuzyjna). Rozdzielenie następuje na skutek różnicy w szybkości transportu różnych substancji, składników, roztworów lub mieszanin [33, 67]. W przypadku biogazu zasada działania membranowych metod separacji polega na przenikaniu gazów przez pory membrany z różną selektywnością. Wykorzystywane w tym procesie materiały charakteryzują się wysoką przepuszczalnością dla CO₂ i O₂ (małe cząsteczki), natomiast są nieprzepuszczalne dla CH₄ i N₂ (duże cząsteczki). Membrany stosowane w uszlachetnianiu

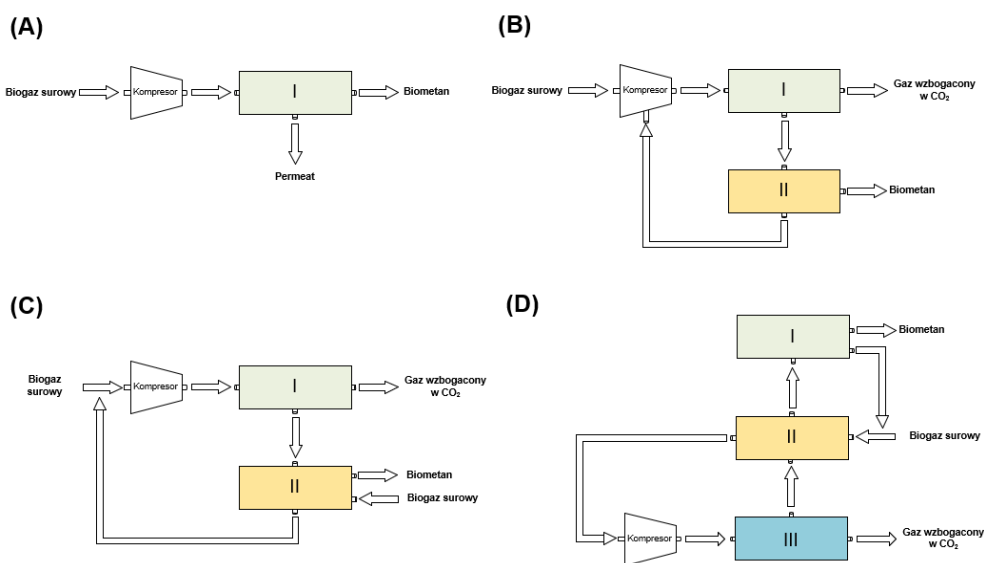
biogazu są blisko 20 razy bardziej przepuszczalne dla CO₂ niż dla CH₄, przy czym współczynniki selektywności CO₂/CH₄ sięgają nawet do 1000/1 [30, 68].

Stosowane membrany mogą mieć symetryczną lub asymetryczną budowę. Najczęściej stosowane są membrany kapilarne. Ze względu na bardzo małą średnicę przekroju tych membran w ich przypadku wymagane jest zastosowanie wysokiego ciśnienia w celu wymuszenia przepływu roztworu przez membranę. Typowe ciśnienia robocze dla separacji membranowej wynoszą od 7 do 20 barów, natomiast zapotrzebowanie na energię waha się od 0,18 do 0,33 kWh/Nm³ surowego gazu [68]. Dlatego też materiały, z których zostały wytworzone membrany, powinny charakteryzować się dużą wytrzymałością mechaniczną, zarówno na działanie wysokiego ciśnienia, jak i temperatury. Ponadto powinny być odporne na zawarte w biogazie takie zanieczyszczenia, jak H₂S i H₂O [30, 67].

Moduły membranowe mogą być wykonane zarówno z organicznych, jak i nieorganicznych materiałów i dostępne są w różnych konfiguracjach (np. moduły kapilarne, z włókien kanalikowych). Najczęściej stosowanymi komercyjnie membranami są membrany polimerowe, wykonane z polisulfonu, poliamidu, poliwęglanu, polidimetylosiloksanu lub octanu celulozy [30]. Materiały te charakteryzują się wyjątkową wytrzymałością mechaniczną i termiczną oraz prostą i taną techniką wytwarzania. Celuloza jest szczególnie preferowanym materiałem ze względu na niski koszt produkcji oraz łatwą skalowalność [33]. Jej zastosowanie limitowane jest jednak kilkoma ograniczeniami, np. podatnością na plastyfikację z powodu obecności grup funkcyjnych -OH, które łatwo rozpuszczają CO₂ na powierzchni membrany [30]. W porównaniu do konwencjonalnych membran polimerowych materiały nieorganiczne oferują więcej korzyści ze względu na wyższą wytrzymałość mechaniczną, stabilność termiczną i chemiczną, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej przepuszczalności i selektywności. Funkcję przegrody membranowej pełnią najczęściej zeolity, węgiel aktywny, krzemionka, nanorurki węglowe i membrany oparte o sieci metaloorganiczne. Ich produkcja jest jednak utrudniona ze względu na sztywną porowatą strukturę [30]. Wspomniane ograniczenia doprowadziły do opracowania membran mieszanych, składających się z materiałów polimerowych w postaci fazy ciągłej z cząstkami nieorganicznymi jako fazą rozproszoną. Rozwiązanie to zwiększa wydajność procesu oraz wytrzymałość membran na rozciąganie i poprawia ich stabilność termiczną [30]. W zależności od układu wymiany masy separacja może być prowadzona metodą suchą (separacja gaz/gaz) lub moką (separacja gaz/ciecz). Różnica pomiędzy procesem suchym a mokrym związana jest z hydrofobowymi właściwościami mikroporowatych membran stosowanych w drugim rozwiązaniu. Technologia mokra łączy zalety separacji membranowej i metody absorpcyjnej. Istota rozwiązania polega na tym, że zainstalowana membrana oddziela doprowadzany gaz od cieczy, a cząsteczki gazu są w stanie dyfundować przez membranę i być pochłaniane przez ciekłe medium, które przepływa w przeciwnym kierunku. Ciekły roztwór może być regenerowany w wysokiej temperaturze, podczas gdy uwolniony CO₂ o wysokiej czystości może być wykorzystany do innych celów w różnych gałęziach przemysłu. Głównymi wadami tej technologii są wysokie ceny membran, a także to, że są one kruche. Szacuje się, że żywotność membran do oczyszczania biogazu waha się między 5 a 10 lat [34].

Do separacji membranowej stosuje się następujące konfiguracje membran: 1) jednostopniową, 2) dwustopniową z kaskadą gazową, 3) dwustopniową z pętlą recyrkulacyjną oraz 4) dwustopniową lub trzystopniową z „wymiatającym” strumieniem biogazu (rys. 5.6) [34]. Układy kaskadowe wielostopniowe zapewniają wyższy odzysk metanu w porównaniu do kaskady pojedynczej z uwagi na pętlę cyrkulacyjną gazów, poza tym umożliwiają także regulację czystości metanu [68-70]. Niemniej jednak, stosowanie wielostopniowych systemów membranowych wiąże się z większą koniecznością przeprowadzania konserwacji, co przekłada się na wzrost kosztów eksploatacyjnych [34].

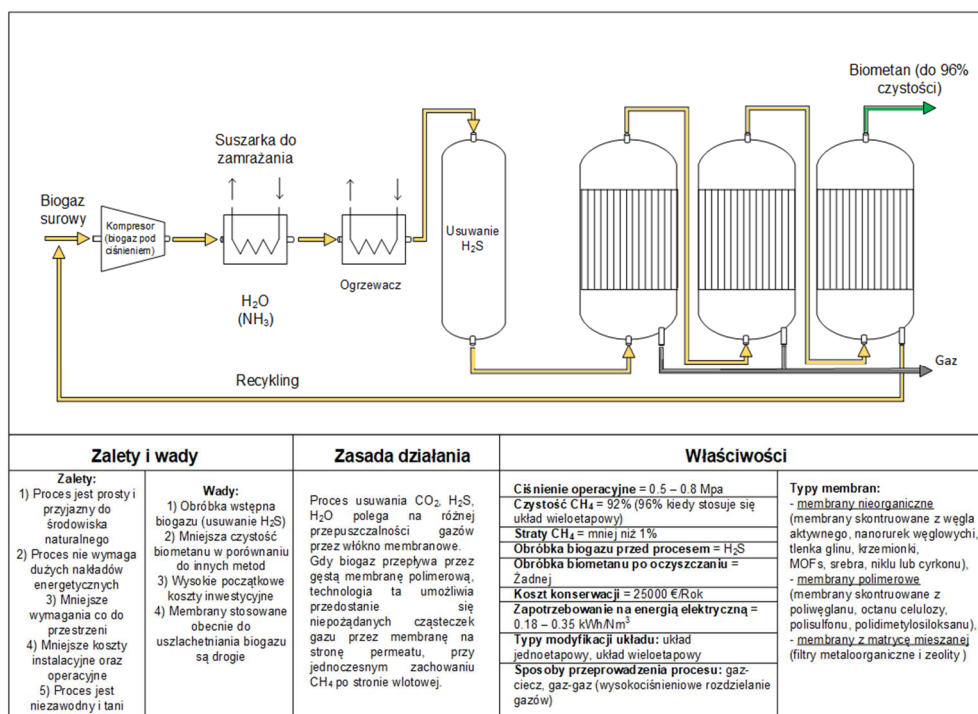
Separacja membranowa najczęściej przebiega w dwóch etapach. Zanim gaz zostanie doprowadzony do membrany, przechodzi najpierw przez filtr, który zatrzymuje kropelki wody i oleju oraz aerozole, które w przeciwnym razie negatywnie wpłynęłyby na działanie membrany [3, 29, 67, 69]. Obecnie badania nad separacją membranową skupiają się na opracowaniu rozwiązań jednostopniowych, co pozwoliłoby na zmniejszenie nakładów inwestycyjnych. Przykładowo, Żak i inni zaprezentowali w swojej pracy [71] nowatorskie rozwiązanie oparte na jednoetapowym procesie separacji biogazu z zastosowaniem asymetrycznych membrany typu „hollow fiber” z cienką, selektywną, nieporowatą warstwą wykonaną z węglanu poliestrowego, z wodą jako fizycznym absorbentem. Zaproponowana przez Autorów technika umożliwiła jednoczesne usunięcie wszystkich zanieczyszczeń z biogazu, co więcej, nakłady operacyjne były o około 60% niższe w porównaniu do powszechnie stosowanych membran poliamidowych. Odnotowano również obniżenie o 20% kosztów inwestycyjnych. Kluczowym czynnikiem wpływającym na efektywność i ekonomię rozwiązania były specyficzne cechy membrany, a mianowicie jej wysoka odporność na wilgoć i siarkowodor obecny w biogazie [71].



Rys. 5.6. Konfiguracja membran w separacji membranowej: A) konfiguracja jednostopniowa, B) konfiguracja dwustopniowa z recyrkulacją, C) konfiguracja dwustopniowa z przemiataniem, D) konfiguracja trzystopniowa z przemiataniem [30, 34]

Kluczowe zalety separacji membranowej to przede wszystkim aspekty ekonomiczne oraz prostota procesu ze względu na modułową i kompaktową konstrukcję z mniejszą liczbą części ruchomych. Jest to także technika przyjazna środowisku. Jednakże, separacja membranowa jest wciąż rozwijającą się technologią z ograniczonym doświadczeniem praktycznym. Dotychczas odnotowane wady procesu to niższa efektywność oczyszczania biogazu w porównaniu z innymi metodami oraz konieczność wstępnego przygotowania nadawy, aby uniknąć uszkodzenia membrany i zapewnić wysoką czystość odzyskiwanego metanu. Powszechnie jest także zjawisko foulingu, czyli gromadzenia się filtrowanego materiału na powierzchni membrany i w efekcie zablokowania kanałów kapilarnych, co wiąże się ze znacznym wzrostem kosztów prowadzenia procesu [29, 67, 68].

Głównym kierunkiem przyszłych badań jest opracowanie membran o zwiększonej przepuszczalności bez jednoczesnego obniżenia ich selektywności. Obiecującym rozwiązaniem jest zastosowanie w procesie cieczy jonowych, dla których obserwuje się najbardziej efektywne zdolności separacji mieszaniny metanu i dwutlenku węgla [33]. Najważniejsze cechy separacji membranowej przedstawiono na rysunku 5.7.



Rys. 5.7. Separacja membranowa – podsumowanie [1, 17, 30, 49]

5.2.4. Separacja kriogeniczna

Separacja kriogeniczna jest rozwijającą się technologią, bazującą na zastosowaniu różnych temperatur skraplania, co pozwala wyodrębnić poszczególne składniki biogazu (temperatura wrzenia CH₄ to –160°C, natomiast CO₂ wynosi –78°C). Proces

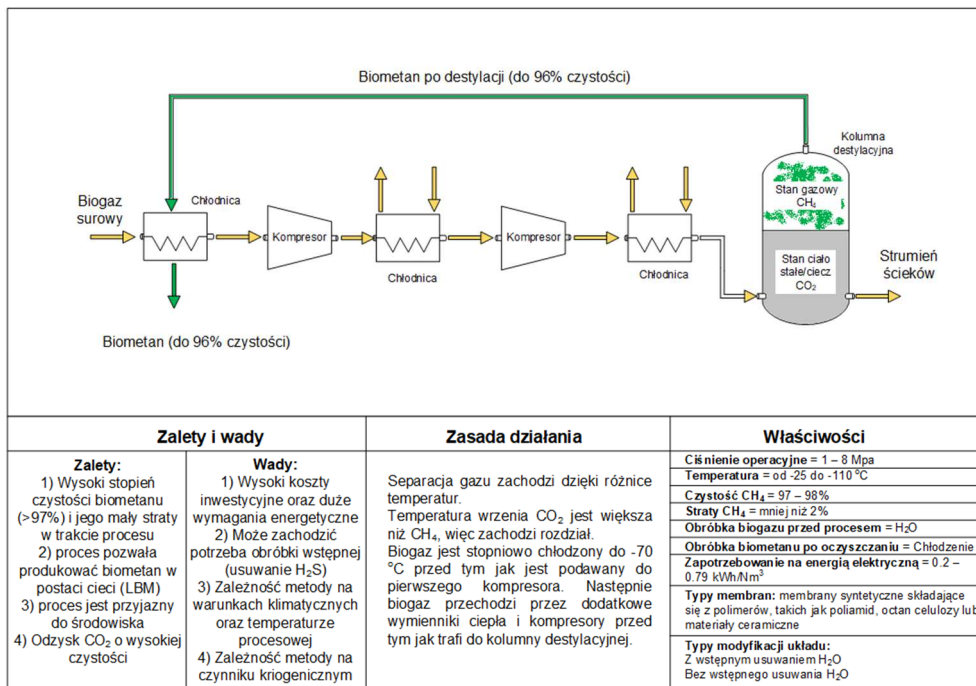
prowadzony jest w zakresie temperatur od -25°C do -110°C i ciśnieniu operacyjnym wynoszącym 1-8 MPa [3, 17, 33]. Metoda ta jest często stosowana do uszlachetniania biogazu produkowanego na składowiskach odpadów, szczególnie do usuwania CO_2 i N_2 [30]. W wyniku zastosowania separacji otrzymuje się biometan w postaci cieczy (ang. *Liquefied Biomethane*, LBM) o czystości ok. 97-99%, przy stratach metanu wynoszących mniej niż 2% [17, 30]. Proces separacji zachodzi w kilku etapach [3, 17, 30, 33]:

- 1) usuwanie H_2O , H_2S , halogenków i siloksanów z biogazu, co pozwala uniknąć zamarzania i zatykania rur w instalacji; przy czym siarkowodor jest usuwany na filtrach węglowych, a pozostałe zanieczyszczenia są usuwane podczas schładzania biogazu; w tym celu surowy biogaz jest sprężony do 17-26 barów i schładzany do -26°C za pomocą pierwszego wymiennika ciepła; celem sprężenia jest zapobiegnięcie tworzenia się suchego lodu podczas procesu;
- 2) obniżenie temperatury biogazu do -55°C w celu upłynnienia dwutlenku węgla, który następnie odprowadzany jest z układu;
- 3) dalsze schładzanie biogazu do temperatury -85°C przy ciśnieniu maksymalnie wynoszącym 8 MPa, tak aby usunąć pozostałą resztkową ilość dwutlenku węgla; konieczne jest utrzymywanie wysokiego ciśnienia w trakcie całego procesu z uwagi na ryzyko zestalenia się CO_2 poniżej -78°C ; wytworzenie suchego lodu mogłoby skutkować komplikacjami operacyjnymi, takimi jak zatkanie rurociągów lub niepożądanymi wahaniami temperatury;
- 4) oddzielenie biometanu od dwutlenku węgla w kolumnie destylacyjnej.

Usunięcie dwutlenku węgla metodą separacji kriogenicznej wymaga zastosowania układu połączonych ze sobą sprężarek i wymienników ciepła. Do pełnego funkcjonowania systemu potrzebne są również turbiny i kolumny destylacyjne (rys. 5.8). Technologia wykazuje duży potencjał i oferuje kilka istotnych zalet, do głównych można zaliczyć: brak dozowania reagentów chemicznych, wysoki stopień czystości otrzymywanego biometanu oraz CO_2 , co stwarza możliwość wykorzystania tego drugiego w różnych gałęziach przemysłu, a jego stan skupienia znacznie ułatwia transport. Wśród najważniejszych wad metody można wymienić: wysokie koszty wychwytu CO_2 (metoda wymaga wielu urządzeń technicznych, tj. kompresorów i chłodziw), silną korelację z dostępnością czynników kriogenicznych (np. azotu ciekłego), efektywność usuwania CO_2 zależną od warunków klimatycznych [3, 30, 72].

Oprócz klasycznej opisanej powyżej techniki separacji kriogenicznej istnieją także inne rozwijające się metody kriogeniczne, takie jak: destylacja kriogeniczna, metoda kriogeniczna z kolumną z wypełnieniem czy antysublimacja. Ze względu na niewielką ilość doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania tych technologii do uzdatniania biogazu poniżej omówiono krótko zasadę ich działania.

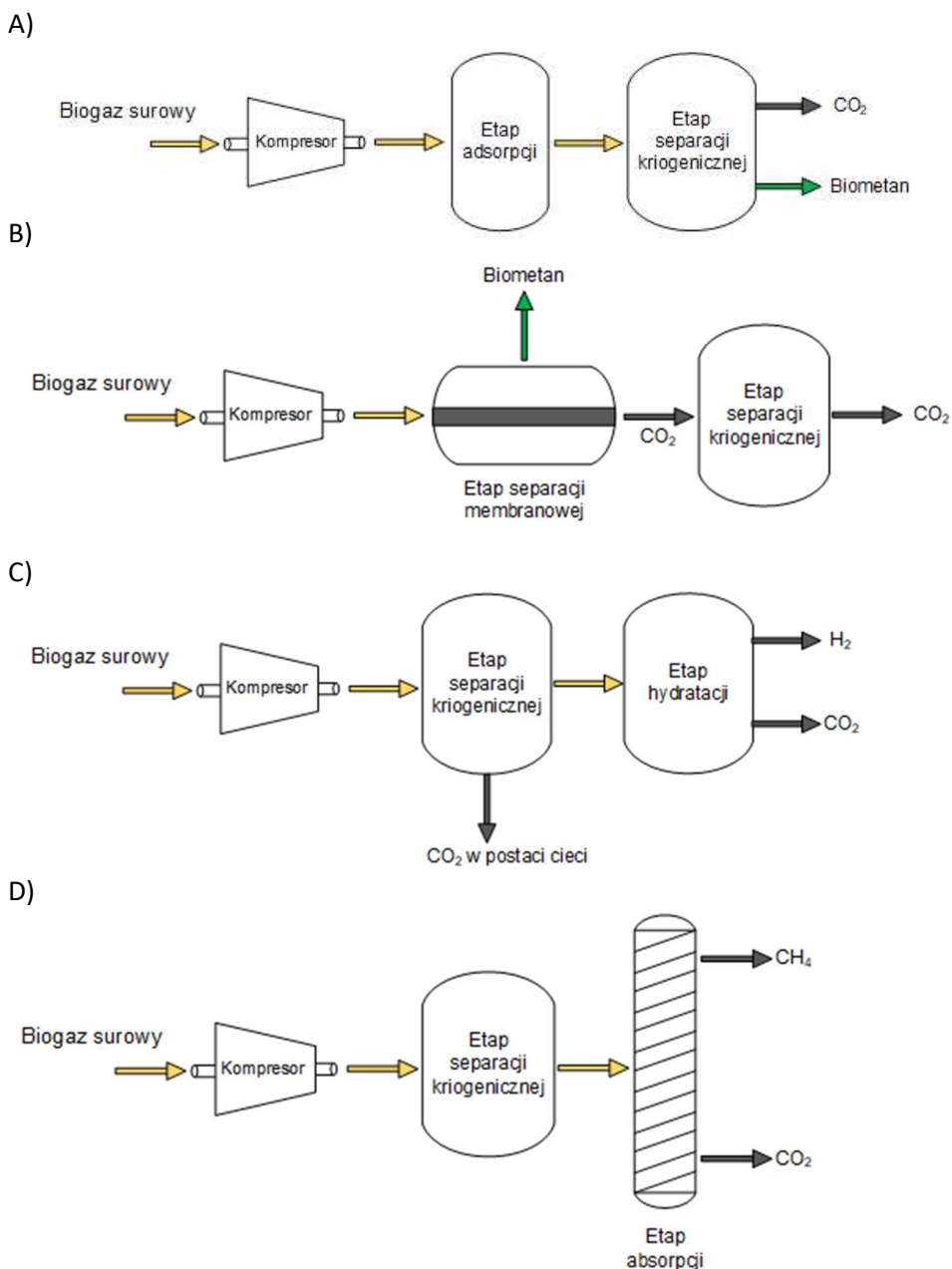
Proces kriogenicznej destylacji polega na schładzaniu surowego gazu w dwóch etapach, a następnie na wprowadzeniu go do kolumny destylacyjnej, gdzie następuje oddzielenie produktów końcowych. Metan jest odzyskiwany w górnej części kolumny poprzez skraplanie, natomiast z dolnej części usuwana jest ciecz zawierająca dwutlenek węgla. Metodę z powodzeniem zastosowano do oczyszczania gazu ziemnego [3].



Rys. 5.8. Separacja kriogeniczna – podsumowanie [3, 17, 29, 30, 49]

Metoda kriogeniczna z kolumną z wypełnieniem oraz antysublimacja znalazły zastosowanie do wychwytu dwutlenku węgla z gazów spalinowych. Antysublimacja prowadzona jest w zintegrowanej kaskadzie chłodniczej, pierwotnie opracowanej dla technologii związanych ze skroplonym gazem ziemnym, które łączą destylację i sprężanie w jednym ciągu technologicznym. Ważnym elementem układu jest wymiennik ciepła, którego zadaniem jest regulacja procesu odszraniania w celu sukcesywnej sublimacji i topnienia CO₂. Do głównych etapów antysublimacji należą: (1) usuwanie pary wodnej i schłodzenie gazu do temperatury -40°C, (2) wymiana ciepła pomiędzy bogatymi w zanieczyszczenia gazami spalinowymi a tymi o niskiej ich zawartości (proces prowadzony jest w wymiennikach ciepła, gdzie uzyskuje się zarówno ciekły, jak i gazowy CO₂); (3) końcowy odzysk CO₂ w postaci cieczy o czystości ok. 99,9% [3].

Oprócz przedstawionych powyżej kriogenicznych metod oczyszczania biogazu, proponowane są nowe hybrydowe rozwiązania, w których separacja kriogeniczna łączona jest z innymi technikami, takimi jak: adsorpcja, absorpcja, czy separacja membranowa (rys. 5.9) [3, 33]. W przypadku procesu hybrydowego łączącego separację kriogeniczną z adsorpcją największe wyzwanie stanowi wstępny etap przygotowania gazu surowego (usunięcie wody) oraz wysokie zapotrzebowanie na energię. Dla układów łączących metodę kriogeniczną z membranami problematyczne jest zjawisko foulingu membran, a dla systemów wykorzystujących absorpcję konieczne są dalsze badania nad optymalizacją procesu z uwagi na fakt, iż są to nowe rozwiązania [3].



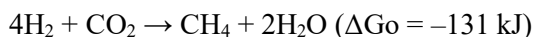
Rys. 5.9. Hybrydowe rozwiązania łączące separację kriogeniczną z: A) adsorpcją, B) procesami membranowym, C) absorpcją z wykorzystaniem wody jako rozpuszczalnika, D) absorpcją [3]

5.2.5. Metody biologiczne

Obecnie do najbardziej spopularyzowanych technologii uszlachetniania biogazu należą metody fizyczne i chemiczne, które mogą być jednak wysoce energochłonne i/lub opierać się na wykorzystaniu agresywnych reagentów. Obiecującą alternatywą

mogą być techniki oparte na procesach biologicznych, które są bardziej przyjazne dla środowiska, zarówno pod względem stosowanych reagentów chemicznych, jak i ze względu na niższe zużycie energii [8, 73, 74].

Uszlachetnianie biogazu na drodze przemian biotechnologicznych obejmuje procesy biokonwersji CO₂ do CH₄ z użyciem H₂, w przypadku chemosyntezy, lub opiera się na produkcji biomasy z niepożądanych składników biogazu na drodze fotosyntezy (CO₂ jest asymilowany przez mikroalgi), przy czym badania laboratoryjne skupiają się głównie na pierwszym z wymienionych [75]. Podczas konwersji chemo-syntetycznej wtłaczany do reaktora wodór jest wykorzystywany przez metanogeny hydrogenotroficzne do produkcji metanu zgodnie z reakcją [8]:



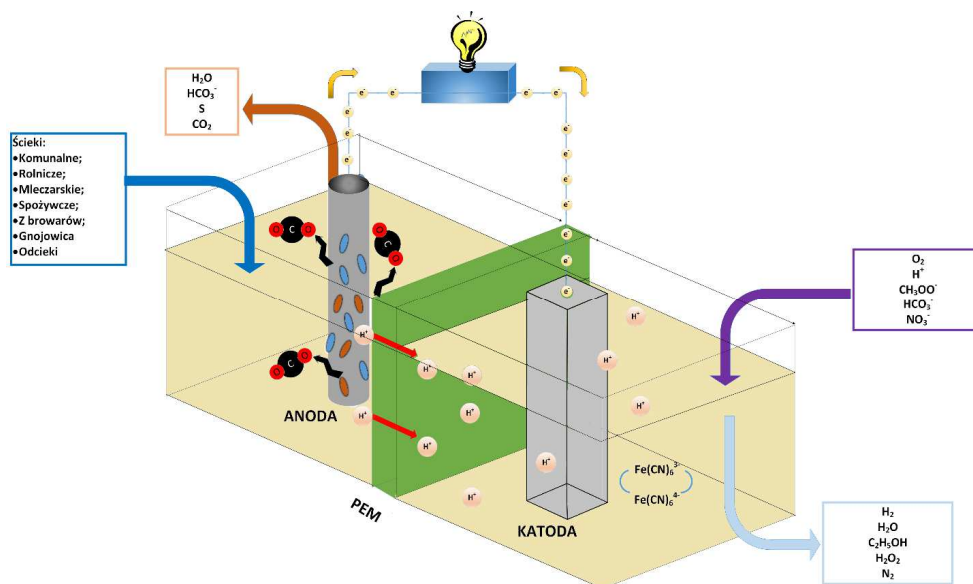
Efektywny przebieg reakcji zależy od populacji mikroorganizmów, a strategią zwiększania ich liczebności jest m.in. bioaugmentacja czystymi kulturami bakteryjnymi lub wzbogacanie endogeniczne [30]. Dotychczas w badaniach nad biokonwersją CO₂ do metanu zastosowanie znalazły następujące rodzaje archeowców: *Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanothermobacter*, *Methanosarcina*, *Methanosaeta*, *Methanospirillum* i *Methanoculleus* [8]. Warto zaznaczyć, że konwersja chemosyntetyczna może zachodzić także na skutek aktywności metanogenów acetotroficznych, szlakiem Wooda-Ljungdahla, w którym CO₂ jest przekształcany w sposób pośredni, najpierw do octanów, a następnie do metanu [30, 49]. Jednak w badaniach znacznie częściej niż metanogeny acetotroficzne stosowane są metanogeny hydrogenotroficzne, co wynika z korzystniejszych warunków termodynamicznych procesu dla drugiej grupy archeonów [30, 75].

Proces biokonwersji chemosyntetycznej z użyciem H₂ może być prowadzony w warunkach [30]:

- *in-situ*, gdzie wodór wtłaczany jest bezpośrednio do reaktora, a następnie w obecności endogennego dwutlenku węgla produkowany jest metan;
- *ex-situ*, gdzie zarówno wodór, jak i dwutlenek węgla dostarczany jest ze źródeł zewnętrznych do oddzielnego reaktora zawierającego metanogeny hydrogenotroficzne.

Koszty związane z pozyskiwaniem wodoru niezbędnego do biokonwersji są jednym z wąskich gardeł procesu, bowiem wpływają bezpośrednio na bilans energetyczny rozwiązania. Dlatego też preferowanym kierunkiem pozyskania wodoru jest elektroliza wody, przeprowadzana z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii, np. wiatrowej lub słonecznej [8, 73]. Inną bardzo ciekawą alternatywą jest wykorzystywanie wodoru powstającego w mikrobiologicznych ogniach paliwowych (rys. 5.10). W ogniach tych główną rolę odgrywają mikroorganizmy, które przekształcają energię chemiczną zawartą w związkach organicznych (np. ściekach) bezpośrednio w energię elektryczną. Mikroorganizmy zasiedlają przestrzeń wokół anody, gdyż dochodzi do utlenienia materii organicznej i wydzielane są elektrony, które potem migrują w stronę katody poprzez zewnętrzny obwód elektryczny, co prowadzi do powstania różnicy potencjału i wytworzenia prądu. Równocześnie protony powstałe na anodzie migrują przez półprzepuszczalną membranę do natlenianej

katody, gdzie ma miejsce chemiczny lub mikrobiologiczny proces redukcji i wytwarzane są woda oraz wodór. Zgodnie z najnowszymi założeniami, tak otrzymany H₂ mógłby być wykorzystany do redukcji CO₂ i wytworzenia CH₄ [76, 77].



Rys. 5.10. Schemat mikrobiologicznego ogniwa paliwowego [78]

Niestety zastosowanie mikrobiologicznych ogniw paliwowych do uzdatniania biogazu wymaga wciąż dalszych badań, zarówno w aspekcie mikrobiologicznym, jak i technicznym. Wynika to przede wszystkim z wysokich kosztów i dużej zależności od istniejącej infrastruktury [76].

Oprócz chemosyntezy CH₄ biokonwersja może także zachodzić na drodze fotosyntetycznej. W procesie tym kluczową rolę odgrywają eukariotyczne mikroalgi oraz prokariotyczne sinice, których rola polega na przekształcaniu dwutlenku węgla w biomasę w obecności elektronów uwolnionych w wyniku fotolizy wody. Produkt reakcji (biomasa) może być następnie wykorzystany do produkcji biopaliw w postaci biogazu, bioetanolu czy biodiesla [8]. Na efektywność biokonwersji fotosyntetycznej wpływają zarówno parametry procesu, jak i rodzaj zaangażowanych w proces mikroorganizmów, które powinny charakteryzować się wysokim i stabilnym tempem wzrostu. Metoda ta uważana jest nawet za bardziej przyjazną dla środowiska i opłacalną niż konwersja chemosyntetyczna z uwagi na zdolność przekształcania CO₂ i H₂S do biomasy w procesie jednoetapowym. Niemniej jednak, popularyzacja tej technologii nie jest możliwa bez opracowania odpowiednich strategii operacyjnych procesu i starannej selekcji mikroorganizmów [76].

Metody biologiczne, choć obiecujące i charakteryzujące się lepszą wydajnością, są wciąż w fazie rozwoju i należą do najmniej zbadanych rozwiązań w zakresie uzdatniania biogazu [8, 30]. Obecnie brak jest określonych standardów oraz pomocy interesariuszy w podejmowaniu decyzji inwestycyjnych, które pozwoliłyby na dynamiczny rozwój technologii uszlachetniania biogazu opartych na bioprocessach

[73]. Dotychczasowe prace skupiają się przede wszystkim na badaniach laboratoryjnych i nie zostały efektywnie wdrożone do przemysłu [8]. Pomimo postępu w dziedzinie biometanizacji sama wykonalność procesu pod względem ekonomicznym nadal nie jest jasna [73]. Do najważniejszych wyzwań metod biologicznych należy zaliczyć [76]: (1) dobór odpowiedniego źródła wodoru w przypadku technik opartych na chemosyntezie; (2) optymalizację konfiguracji reaktorów; (3) selekcję mikroorganizmów.

5.2.5.1. Wzbogacanie *in-situ*

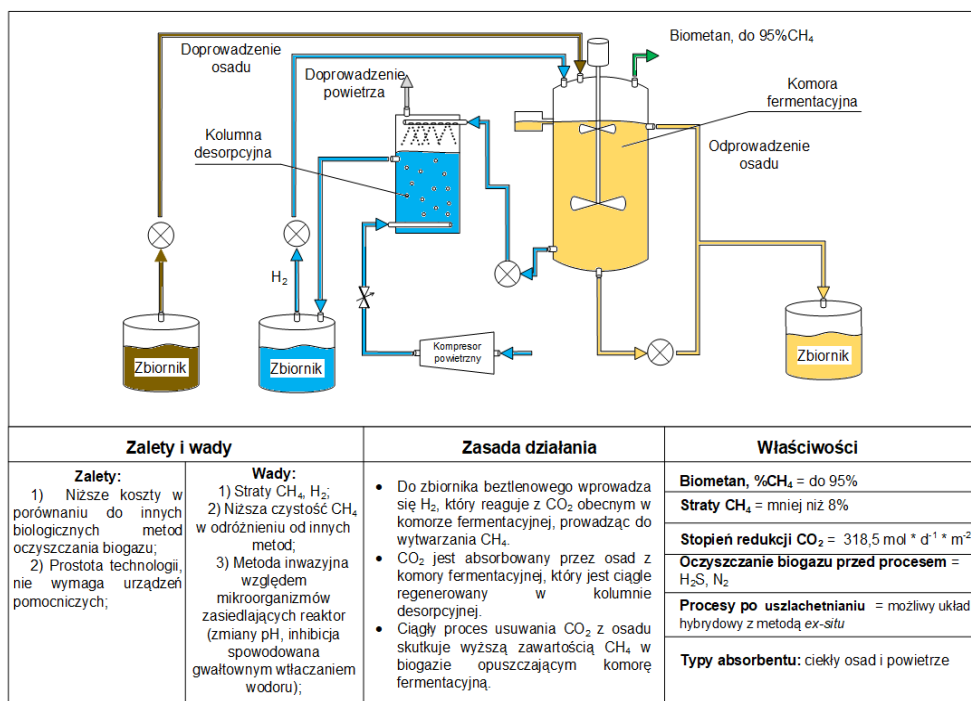
Idea wzbogacania *in-situ* sprowadza się do integracji produkcji biogazu oraz jego oczyszczania w jednym reaktorze (rys. 5.11) [74, 79]. Podejście to jest niezwykle atrakcyjne, zarówno pod względem prostoty obsługi, jak i ekonomii procesu, szczególnie, jeśli wykorzystywane są bioodpady oraz wodór ze źródeł odnawialnych. Konwersja chemosyntetyczna z wykorzystaniem H_2 w warunkach *in-situ* umożliwia odzysk metanu bliski nawet 99%, jednak tylko w przypadku, gdy parametry operacyjne są w pełni monitorowane [34]. Głównymi wyzwaniami technicznymi metody są [30]:

- optymalizacja pH, ze względu na jego wzrost w wyniku usunięcia kluczowego czynnika buforującego, tj. wodorowęglanu, co może prowadzić do inhibicji procesu metanogenezy;
- kontrola transferu masy H_2 w układzie gaz-ciecz;
- opracowanie strategii wtłaczania H_2 do reaktora w sposób, który nie spowoduje zakwaszenia w wyniku akumulacji lotnych kwasów tłuszczowych.

Przedstawione powyżej wyzwania wpływające na powodzenie technologii biologicznego uszlachetniania biogazu *in-situ* wskazują na istotną rolę H_2 , który nie tylko reguluje metanogenezę, ale może również wpływać na procesy homoacetogenezy i utleniania lotnych kwasów tłuszczowych (fermentacja metanowa wymaga niskiego ciśnienia parcjalnego tego gazu, dlatego acetogeny egzystują w ścisłej symbiozie z innymi gatunkami bakterii, między którymi ma miejsce tzw. międzygatunkowy transfer (międzygatunkowe przenoszenie) wodoru) [30]. Niewystarczająca podaż wodoru prowadzi do niekompletnej konwersji CO_2 do CH_4 , podczas gdy jego nadmiar może prowadzić do wysokiej resztkowej zawartości tego gazu w biogazie. Zwykle zaleca się, aby stosunek $H_2:CO_2$ wynosił 4:1, co odpowiada stosunkowi stechiometrycznemu reakcji biokonwersji wodoru do metanu [49].

Problem wzrostu pH można ograniczyć, stosując odpowiednie reagenty chemiczne, jednak bardziej racjonalnym rozwiązaniem jest stosowanie kofermentacji z substratami o niskiej wartości tego wskaźnika. Umowny graniczny poziom pH dla fermentacji metanowej wynosi 8,5, podczas gdy optymalny zakres zawarty jest w przedziale od 6,6 do 7,8 [49, 55]. Luo i Angelidaki [80] w swoich badaniach nad biologicznym uszlachetnianiem biogazu *in-situ* wykazali, iż wspólna fermentacja obornika i serwatki umożliwia utrzymanie pH na optymalnym poziomie. Ograniczenie w postaci niskiej rozpuszczalności wodoru w fazie ciekłej można przezwyciężyć poprzez wprowadzenie recyrkulacji cieczy, zwiększając intensywność mieszania, zastosowanie urządzeń dyfuzyjnych, minimalizujących wielkość pęcherzyków gazu lub stosując materiały uszczelniające. Rozwiązania te umożliwiają wydłużenie kontaktu fazy gazowej z ciekłą i tym samym zwiększają dostępność H_2 dla

mikroorganizmów [76]. Rozważania nad możliwością zwiększenia transferu masy H_2 w metodach *in-situ* doprowadziły do powstania innowacyjnych systemów, wykorzystujących moduł próżniowej membrany odgazowującej [74] czy membranę typu „hollow fiber” [81]. Z kolei na akumulację lotnych kwasów tłuszczowych wpływa przede wszystkim gwałtowne wtłaczanie H_2 oraz związane z tym zmiany pH. Trudność tę można ograniczyć, stosując umiarkowane dozowanie gazu do instalacji i optymalizację pH [76], ale także wykorzystując różne źródła inokulum [75]. Do tej pory większość badań dotyczących wzbogacania biogazu H_2 przeprowadzono przy niskim obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych z zastosowaniem inokulum w postaci osadu zawieszonego. Xu i inni [79] wskazują, że systemy wykorzystujące osad granulowany wykazują wyższą retencję biomasy i aktywność metanogenną niż osady kłaczkowate (zawieszone).



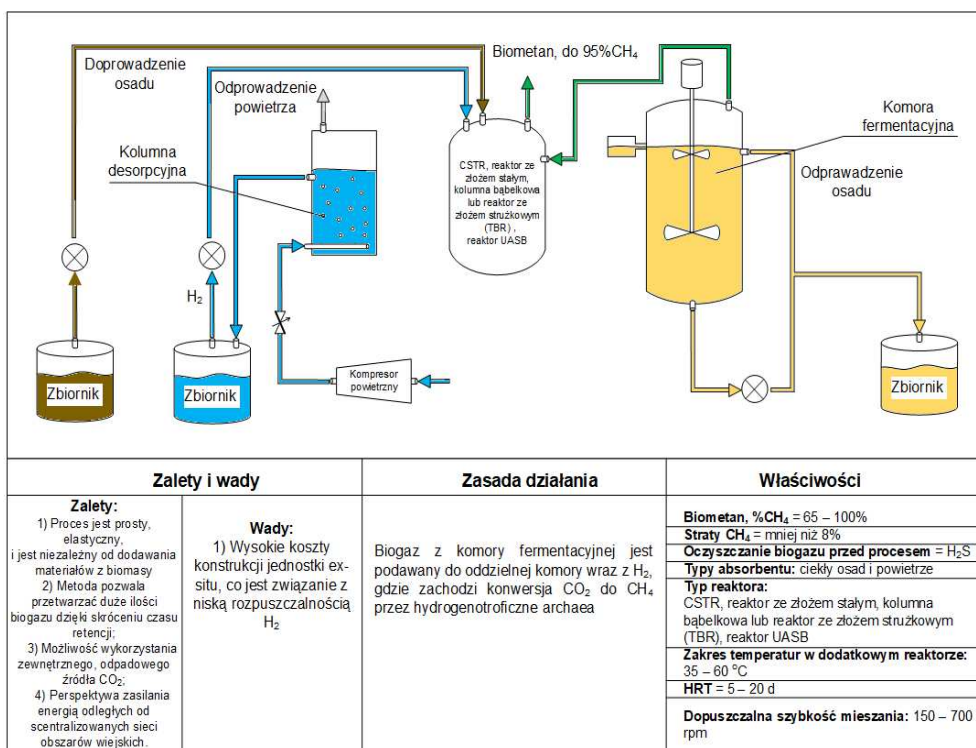
Rys. 5.11. Wzbogacanie *in-situ* - podsumowanie [2, 17, 33]

Metoda wzbogacania *in-situ* z wykorzystaniem H_2 wydaje się mieć mniejszy potencjał rynkowy w odróżnieniu od podejścia *ex-situ* ze względu na istniejące problemy z utrzymaniem stabilności procesu w jednym reaktorze. Niemniej jednak, obecnie zwiększa się liczba badań eksperymentalnych, których celem jest znalezienie optymalnej konfiguracji reaktora i dobór parametrów operacyjnych. Niezwykle pomocne w tym zakresie mogą okazać się modelowanie i symulacja komputerowa procesów *in-situ*, tak aby można było przewidzieć wydajność procesów uszlachetniania biogazu [73].

5.2.5.2. Wzbogacanie *ex-situ*

Wzbogacanie *ex-situ* wymaga wykorzystania dwóch reaktorów. W jednym z nich przeprowadzany jest proces fermentacji metanowej, a w drugim biokonwersja CO₂ do CH₄ (rys. 5.12). W odróżnieniu od metody *in-situ*, dwutlenek węgla doprowadzany jest z zewnątrz, a jego źródłem może być zarówno biogaz, jak i inne substancje, takie jak syngaz czy gaz koksowniczy [30]. Z tego względu do najważniejszych zalet technologii *ex-situ* zalicza się [34, 76]:

- większą stabilność fermentacji metanowej, ponieważ uszlachetnianie biogazu zachodzi w oddzielnej jednostce;
- prostotę samych procesów biochemicznych w reaktorze, w którym zachodzi biokonwersja CO₂ do CH₄;
- możliwość wykorzystania zewnętrznego, odpadowego źródła CO₂;
- perspektywa zasilania energią odległych od scentralizowanych sieci obszarów wiejskich.



Rys. 5.12. Wzbogacanie *ex-situ* – podsumowanie [6, 33]

Ponadto, w procesie *ex-situ* można przetwarzać duże ilości dopływających gazów, zmniejszając ich czas retencji nawet do jednej godziny, co minimalizuje wymiary reaktora do uszlachetniania biogazu. Wydajność metody jest ściśle zależna od typu reaktora, a w następstwie procesów uzyskuje się biometan o zawartości metanu od 79 do 98% [34, 82]. Badania Kougiass i innych [82] dowodzą, że najlepsze

wyniki uzyskuje się w przypadku zastosowania reaktora typu UASB (ang. *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) oraz reaktora kolumnowego typu „bubble”.

Podobnie jak w przypadku technologii *in-situ*, istotnym wyzwaniem technicznym dla uszlachetniania biogazu w warunkach *ex-situ* jest ograniczenie niskiego stopnia transferu wodoru z fazy gazowej do fazy ciekłej. Dodatkowo, obecność nierozpuszczonego H_2 w produkcie wyjściowym stwarza ryzyko wybuchu. Efektywną strategią wzbogacenia biogazu jest w tym przypadku zwiększenie intensywności mieszania i wydłużenie czasu retencji H_2 , stosując urządzenia dyfuzyjne i monitorując natężenie przepływu [76].

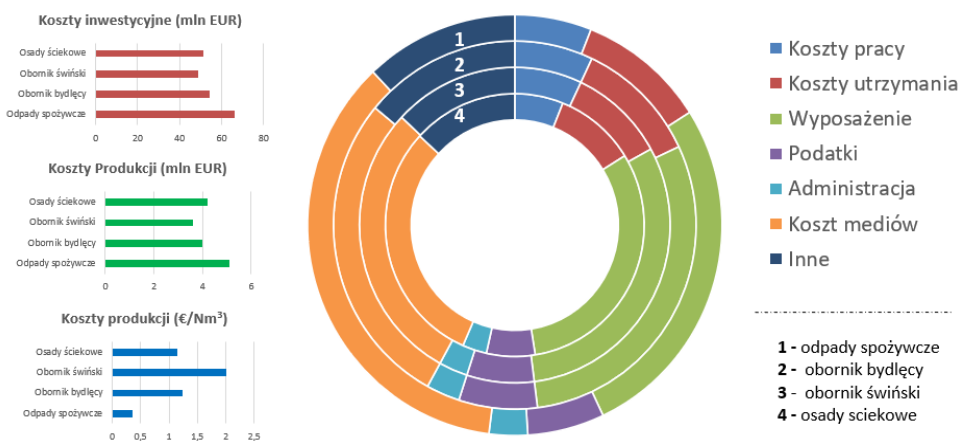
Niewątpliwie, metoda uszlachetniania biogazu prowadzona w warunkach *ex-situ* umożliwia bardziej kontrolowane uzyskanie wysokiej jakości gazu wyjściowego w odróżnieniu od procesu prowadzonego w jednym reaktorze. Niemniej jednak, technologia ta wymaga bardziej rozbudowanej infrastruktury i z tego względu obciążona jest większymi kosztami. Dlatego więc optymalizacja biologicznych metod oczyszczania biogazu z wykorzystaniem H_2 wciąż stanowi wyzwanie i skupia uwagę badaczy. Dotychczasowe wyniki umożliwiły stworzenie technologii hybrydowej, stanowiącej zintegrowany system metod *in-situ* oraz *ex-situ*. Technologia ta opiera się na początkowym uszlachetnianiu biogazu w jednym reaktorze do około 80-90% czystości metanu, a następnie procesu w warunkach *ex-situ* z produktem wyjściowym o zawartości $> 98\%$ CH_4 . Rozwiązanie to umożliwia stabilizację pH podczas oczyszczania *in-situ* oraz zmniejszenie objętości oddzielnego reaktora do biokonwersji [82].

5.3. Porównanie technologii uszlachetnienia biogazu

W literaturze pojawia się coraz więcej pozycji, w których porównywane są dostępne technologie uszlachetniania biogazu. Ciekawym głosem w tej sprawie jest artykuł Vilardi i innych [12], w którym dokonano pełnej analizy egzergetycznej i energetycznej trzech technologii uzdatniania biogazu (płuczka wodna, płuczka aminowa, separacja membranowa). Z analizowanych technologii płuczka wodna charakteryzowała się największą sprawnością egzergetyczną (94,5%) i efektywnością odzysku metanu (99%), natomiast najniższą sprawność egzergetyczną odnotowano dla separacji membranowej (90,8%), dla której zauważono również największe jednostkowe zużycie energii (0,94 kWh/m³ STP). Z kolei dla płuczki aminowej zaobserwowano najniższe jednostkowe zużycie energii (0,204 kWh/m³ STP), podczas gdy sprawność egzergetyczna wynosiła 91,1%. Natomiast Lombardi i Francini [69] wykonali ocenę techniczno-ekonomiczną i środowiskową następujących technologii uszlachetniania biogazu: płuczki wodnej (HPWS), płuczki aminowej (AS), płuczki z węglanem potasu (PCS), adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) i separacji membranowej (MP). Ogólne wyniki przeprowadzonej dla ww. metod analizy LCA pokazują, że biogazownia wraz z instalacją do produkcji biometanu ma pozytywny wpływ na środowisko. Pomimo podobnych rezultatów wśród technologii będących przedmiotem badań, system AS wykazuje najlepsze wyniki w przypadku 8 z 11 analizowanych wskaźników, głównie z powodu ograniczonych strat CH_4 i niewielkiego zużycia energii elektrycznej. Wszystko to przełożyło się m.in. na mniejszy wpływ

tego systemu na potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (ang. *Global Warming Potential*, GWP), nawet o 13% mniejszy niż dla HPWS. Badania przeprowadzone przez Lombardi i Francini [69] wykazały również, że rodzaj zastosowanej technologii nie miał wpływu na całkowity koszt instalacji, choć zgodnie z oczekiwaniami odnotowano, że wraz ze wzrostem instalacji maleją koszty jednostkowe inwestycji i skraca się czas zwrotu nakładów. Podkreślić jednak należy, że w przypadku małych instalacji HPWS okazuje się być nieco bardziej opłacalna w porównaniu do pozostałych technologii, chociaż w porównaniu z PSA HPWS wykazuje jedynie o 2% wyższą wartość w zakresie całkowitych kosztów modernizacji. Z kolei wyniki ekonomiczne, jak podkreślają Autorzy publikacji, mogą się znacznie różnić, a jednym z czynników wpływających na ostateczny efekt jest zużycie energii niezbędnej do wtłaczania biometanu do sieci. Z kolei Martín-Hernandez i inni [83] ocenili wpływ na efektywność technologii absorpcji aminowej (AS), adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) i separacji membranowej (MS) biogazu z czterech źródła odpadów (obornik bydłowy, obornik świński, odpady spożywcze oraz osady ściekowe). Bazując na modelach matematycznych, dla wskazanych technologii wybrali sorbenty. Dla AS była to dietanoloamina (DEA), dla PSA zeolit 13X, a dla MS membrany z poliamidu. Wyniki wykazały, że wychwytywanie dwutlenku węgla za pomocą systemu PSA z wykorzystaniem zeolitu 13X charakteryzuje się niższymi kosztami produkcji i inwestycji, przy czym były one zbliżone do MS. Wykazano również, że najniższe koszty związane z produkcją biometanu mają odpady spożywcze (0,36 €/Nm³) ze względu na najwyższą zawartość materii organicznej. Dla podanego rozwiązania koszty inwestycyjne oszacowano na około 66 mln EUR (rys. 5.13) przy założeniu, że przetwarzane będzie 311 kt/rok odpadów spożywczych, a szybkość produkcji biometanu z biogazu na kg odpadów będzie wynosić 0,035 kg.

W tabeli 5.8 porównano najczęściej stosowane w skali przemysłowej metody uszlachetniania biogazu do biometanu.



Rys. 5.13. Rozkład kosztów produkcji biometanu w zależności od wsadu komór fermentacyjnych [83]

Tabela 5.8. Porównanie metod uszlachetniania biogazu [1, 17, 19, 29, 30, 49]

Parametr	Absorpcja fizyczna		Pluczki aminowe	PSA	Separacja membrana- nowa	Separacja krioge- niczna
	Pluczka wodna	Absorpcja rozpuszczalnikami organicznymi				
FUNDAMENTY PROCESU						
Podstawa procesu	Absorpcja	Absorpcja	Absorpcja	Adsorpcja	Przenikanie permeatu przez membranę	Sprężanie i kondensacja
Absorbent lub adsorbent/materiał eksploatacyjny	Woda / środki przeciwporostowe, środki osuszające	Rozpuszczalniki organiczne, np. glikol polietylenowy /-	Aminy (np. MEA, DMEA) / roztwory alkaliczne oraz środki przeciwporostowe i osuszające	Adsorbenty i sита molekularne	Membrany z kauczuku silikonowego, octanu celulozy itd.	-/Glikolowy czynnik chłodniczy
Temperatura operacyjna, °C	20-40	10-20	35-50	5-30	25-60	Od -59 do -45
Ciśnienie operacyjne, bar	6-10	4-7	1	4-8	20-36	40
Ogrzewanie	Nie	Średnie, 70-80°C	Wysokie, 120-160°C	Nie	Nie	Nie
Wstępne oczyszczenie biogazu	Nie	Rekomendowane	Tak	Tak	Rekomendowane	Tak
EFEKTYWNOŚĆ PROCESU						
Usuwanie H ₂ S w trakcie procesu	Możliwe, jeśli H ₂ S < 300 cm ³ /m ³	Możliwe	Zanieczyszczenie	Możliwe	Możliwe	Tak
Usuwanie N ₂ i O ₂ w trakcie procesu	Nie	Nie	Nie	Możliwe	Częściowo	Tak
Udział metanu w biometanie, %	95-98	96-98	> 98	> 96-98	90-96	97-99
Straty metanu, %	1-3	1,5-7,5	0,04-5	1-5	1-6	2-15

ZAPOTRZEBOWANIE NA ENERGIĘ /CIEPŁO						
Zapotrzebowanie na energię kWh/Nm ³	0,2-0,5	0,1-0,33	0,05-0,25	0,16-0,43	0,18-0,35	0,2-0,79
Zapotrzebowanie na energię surowy biogaz, kWh/Nm ³	Brak danych	0,2-0,3	0,05-0,15	0,23-0,3	0,18-0,2	0,75
Zapotrzebowanie na energię oczyszczony biogaz, kWh/Nm ³	Brak danych	0,4	0,05-0,25	0,29-1	0,14-0,2	Brak danych
Zapotrzebowanie na ciepło kWh/Nm ³	0,2-0,5	<0,2	0,5-0,75	0,16-0,43	0,18-0,35	0,18-0,25
KOSZTY						
Koszty inwestycyjne €/Nm ³ biogaz	0,13-0,15	0,25	0,28	0,26	-	-
Koszty obsługi €/Nm ³ biogaz	15 000	39 000	59 000	56 000	25 000	-
Obsługa	Najłatwiejszy	Trudny	Trudny	Wymaga intensywnej kontroli procesu	-	-
Dostępność techniczna	96	96	91	94	-	-

cd. tabeli 5.8

WADY I ZALETY						
Zalety	Wysoka wydajność > 97%; usunięcie zarówno dwutlenku węgla, jak i siarkowodoru; nie wymaga dozowania reagentów chemicznych, niskie straty metanu (< 2%); prosta w obsłudze; możliwość regeneracji wody; nie wymaga wstępnego przygotowania biogazu	Wysoka wydajność > 97%; możliwość usunięcia H ₂ S, NH ₃ , HCN, H ₂ O, niskie straty metanu	Wysoka wydajność > 97%; niskie straty metanu (< 0,1%); szybsza niż HWPS; mniejsza objętość kolumny niż w HWPS, łatwiejsza regeneracja rozpuszczalników organicznych; więcej dwutlenku węgla jest absorbowane niż w HWPS	Wysoka wydajność 95-99%; niskie zapotrzebowanie na energię z niską emisją zanieczyszczeń oraz możliwością usunięcia z biogazu azotu i tlenu; łatwy i szybki rozruch	Niższe koszty inwestycyjne i kapitałowe; elastyczny, szybki rozruch; niski koszt utrzymania; małe zapotrzebowanie na przestrzeń instalacji; łatwa konserwacja i obsługa; brak wytwarzania szkodliwych odpadów	Wysoka czystość biometanu (> 98%) oraz wydzielnego w trakcie procesu CO ₂ , który może być używany jako suchy lód; niskie zapotrzebowanie na energię; możliwość uzyskania metanu w postaci płynnej, co zmniejsza objętość produktu i ułatwia jego dystrybucję
Wady	Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne; niska efektywność; mniejsza wydajność w porównaniu z innymi metodami; niska elastyczność, długi czas procesu, wysokie zapotrzebowanie na energię; problemy z korozją ze względu na obecność siarkowodoru; wodorochłonna	Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne, najwyższe dla małych instalacji; wysokie zapotrzebowanie na energię niezbędną do regeneracji rozpuszczalników; drogie trudne do regeneracji, jeżeli nie jest z nich wcześniej usunięty siarkowódor; znacznie trudniejsza obsługa	Wysokie koszty inwestycji; energochłonna, ciepło niezbędne do regeneracji rozpuszczalnika, problemy z korozją; odpady generowane podczas procesu mogą wymagać unieszkodliwiania	Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne ze względu na dużą liczbę kolumn; konieczność usunięcia przed procesem z biogazu siarkowodoru i wody; przy nieprawidłowym działaniu zaworów duże straty metanu	Zużywa znacznie więcej energii elektrycznej na jednostkę wytworzonego gazu niż inne metody; wysoka cena membran; dla produktów o wysokiej czystości wymagany jest układ złożony z kilku membran	Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne; skomplikowany układ z wieloma urządzeniami procesowymi (sprężarki; wymienniki ciepła, chłodnice); wysokie wymagania energetyczne

Temat korelacji pomiędzy wielkością zakładu oraz zastosowanego wsadu był przedmiotem badań Cucchiella i D'Adamo [32]. W publikacji Autorzy wykazali, że zastosowanie organicznej frakcji odpadów komunalnych jako substratu w biometanowniach jest opłacalne dla wszystkich analizowanych w pracy przepustowości instalacji (100, 250, 500, 1000 m³/h). Dla mieszaniny kukurydzy i obornika było to uzasadnione dla instalacji powyżej 500 m³/h, co więcej, w przypadku małych instalacji (100 m³/h) istnieje wysokie prawdopodobieństwo uzyskania ujemnej wartości bieżącej netto (ang. *Net Present Value*, NPV), co czyni ją nieopłacalną z ekonomicznego punktu widzenia.

5.4. Instalacje uzdatniania biogazu w skali przemysłowej

Implementacja technologii uzdatniania biogazu wiąże się ze znacznymi inwestycjami i może się istotnie różnić w zależności od skali obiektu i regionu, w którym znajduje się biogazownia. Szacuje się, że koszty związane z oczyszczaniem i uszlachetnianiem stanowią zwykle około 20-40% całkowitych kosztów inwestycyjnych nowej biogazowni, a samo rozwiązanie jest najczęściej stosowane dla biogazowni o wydajności większej niż 200 m³/h surowego biogazu, choć przykład rolników z Brälandy w południowo-zachodniej Szwecji pokazuje, że można je z powodzeniem zastosować do mniejszych obiektów. Warunkiem jest jednak budowa scentralizowanego zakładu uzdatniania, do którego rurociągami transportowany jest biogaz z wielu małych biogazowni [28].

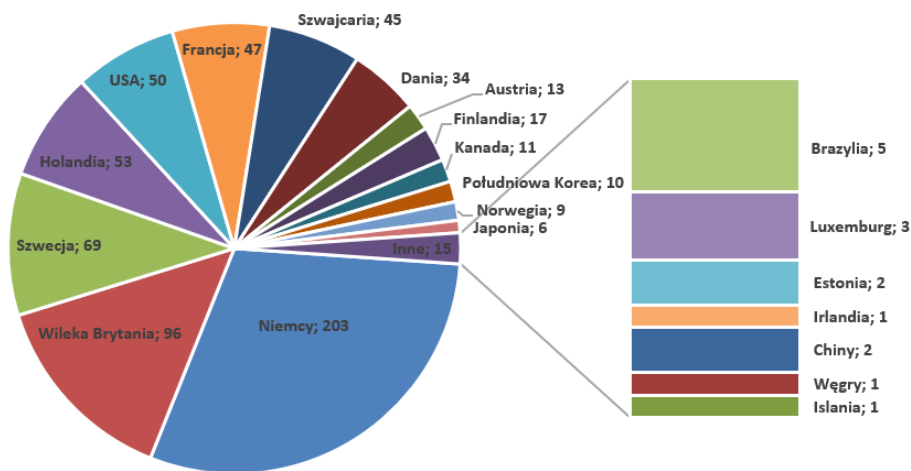
Według danych zebranych przez Międzynarodową Agencję Energetyczną (ang. *International Energy Agency*, IEA), w 2019 roku działało ponad 600 instalacji uszlachetniania biogazu, zlokalizowanych głównie na starym kontynencie (rys. 5.14A). Prym w stosowanych rozwiązaniach wiodły technologie oparte na absorpcji, separacji membranowej i adsorpcji (rys. 5.14B). Jednak w ostatnich latach zostały uruchomione biometanownie bazujące na innych procesach (rys. 5.15). Największy rozwój odnotowano w sektorze separacji kriogenicznej [36]. W porównaniu do 2016 roku liczba biogazowni wykorzystujących wspomnianą technologię zwiększyła się czterokrotnie (z 5 w 2016 roku do 20 w 2021 roku) [33].

Przez długi czas liderem w liczbie instalacji w krajach europejskich były Niemcy. Jednak ostatnie dane *European Biogas Association* (stan na październik 2021 r.) oddają pierwszeństwo Francji z 337 instalacjami, co jest efektem uruchomienia w tym kraju w 2021 roku aż 123 instalacji. Osiągnięcie jest tym bardziej imponujące, że pierwsza instalacja we Francji powstała w 2014 roku [13].

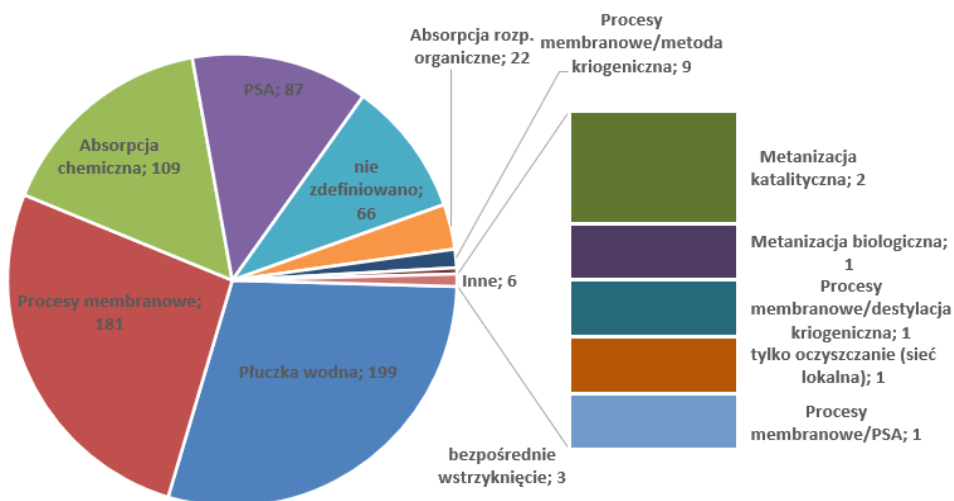
W Polsce na dzień dzisiejszy nie działa żadna instalacja do wytwarzania biometanu, pomimo faktu, że szacuje się, iż w naszym kraju można rocznie pozyskać 5 mld m³ tego gazu. Jednak wymaga to znacznych inwestycji niezbędnych nie tylko do budowy instalacji biometanowych, ale związanych również z dostosowaniem i rozbudową sieci gazowych, a także uruchomieniem instalacji skraplania i sprężania biometanu czy zwiększeniem pojemności podziemnych magazynów gazu wysokometanowego (PMG). Równie istotne są zmiany legislacyjne oraz stworzenie odpowiednich instrumentów wsparcia do rozwoju rynku biometanu; w ciągu ostatnich

kilku lat trwają intensywne prace w tym zakresie. Ich efektem są m.in. zapis w Polityce energetycznej Polski do 2040 roku o konieczności rozbudowy PMG czy budowy rozproszonych zakładów, a także prace nad nowelizacją ustawy o odnawialnych źródłach energii, prawa energetycznego oraz ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych.

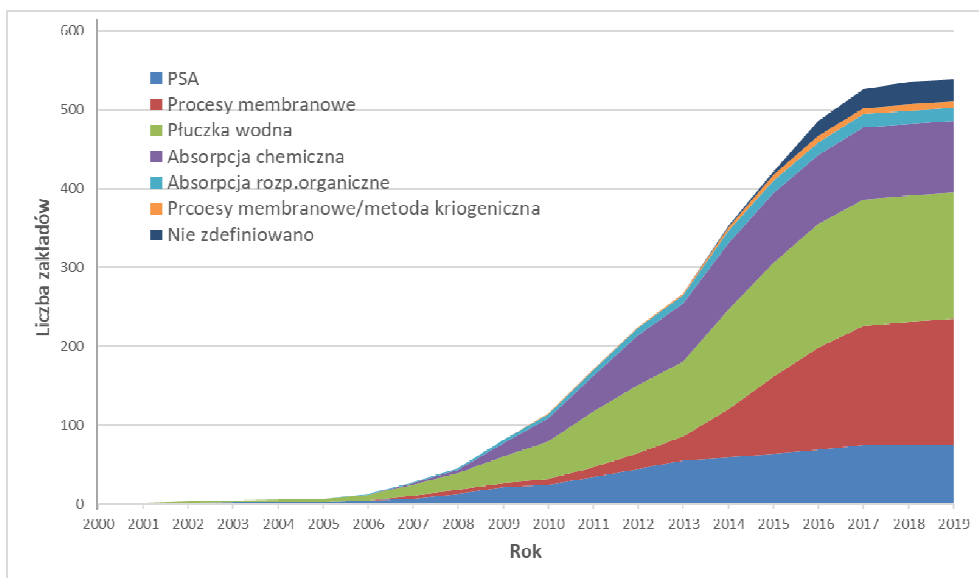
A)



B)



Rys. 5.14. Liczba działających w 2019 roku instalacji uszlachetniania biogazu, podział uwzględniający: A) kraj, B) rodzaj zastosowanej technologii, opracowanie własne na podstawie danych zawartych w [36]



Rys. 5.15. Zmiany liczby zakładów uszlachetniania biogazu w ciągu 20 lat w zależności od zastosowanej technologii uzdatniania, opracowanie własne na podstawie danych zawartych w [36]

Oprócz wymienionych, interesującymi aktami prawnymi są również Ustawa z dnia 2 grudnia 2021 roku o zmianie ustawy o elektromobilności i paliwach alternatywnych oraz niektórych innych ustaw, a także Projekt Rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 23 września 2021 roku, zmieniającego rozporządzenie w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego, które tworzą rynek zbytu dla biometanu. Ustawa otwiera możliwość wykorzystania biometanu jako paliwa w transporcie (paliwo niskoemisyjne). Z kolei projekt rozporządzenia definiuje parametry jakościowe, jakie powinien spełniać biometan tak, aby można go było wtłaczać do gazowych sieci dystrybucyjnych. Projekt ten określa także wymagania techniczne dla przyłączenia do sieci gazowej instalacji wytwarzających biometan oraz podaje w załączniku sposoby zwiększania kaloryczności biometanu [13].

5.6. Podsumowanie i kierunki rozwoju technologii w przyszłości

Na rynku dominują obecnie fizyczno-chemiczne metody uszlachetniania biogazu oparte na adsorpcji, absorpcji, reakcji chemicznej, separacji kriogenicznej i membranowej. Różnią się one ceną, zapotrzebowaniem na energię i ogólną wydajnością (tab. 5.8). Większość z tych metod skupia się na usunięciu CO₂ jako podstawowego zanieczyszczenia i podniesieniu wartości opałowej produkowanego biometanu. Ich wysokie koszty są jednym z czynników ograniczających, co sprawia, że biometan z biogazu jest mniej konkurencyjnym nośnikiem energii niż gaz ziemny. Sytuację dodatkowo komplikuje fakt, że większość z tych metod wymaga również

usunięcia zanieczyszczeń z biogazu (głównie siarkowodoru). Dlatego nie dziwi, że w poszukiwaniu bardziej zrównoważonych i efektywnych rozwiązań w produkcji energii coraz więcej uwagi poświęca się nie tylko ich rozwojowi, ale tworzeniu nowych rozwiązań, w tym coraz bardziej obiecujących technologii opartych na metodach biologicznych. Jak pokazują zebrane w przeglądzie literaturowym dane, dalsze badania powinny być ukierunkowane na optymalizację procesów, minimalizację strat CH₄, wytwarzanie wydajnych adsorbentów lub absorbentów oraz rozszerzenia ścieżek wykorzystania nie tylko biometanu, ale również wydzielanego w procesach dwutlenku węgla.

Reasumując, biogaz, a w zasadzie wytwarzany z niego biometan, jest obiecującym źródłem energii odnawialnej z olbrzymim potencjałem do substytucji gazu ziemnego. Jednak dalszy rozwój rynku biometanowego wymaga zwiększonej i szerszej promocji tych technologii, obniżenia kosztów inwestycyjnych biometanowni i zbudowania realnego systemu wsparcia uwzględniającego rozwiązania systemowe, w tym również zmiany legislacyjnych, zmiany w polityce, i stworzenia sieci wsparcia rządowego, w tym dotacji. Nie należy również zapominać o rozwoju infrastruktury towarzyszącej biometanowniom, w tym budowie podziemnych magazynów gazu wysokometanowego (obecne w Polsce istnieje 7 instalacji PMG). Wydaje się, że biogazownie przetwarzające odpady, w których zaimplementowane zostaną technologie uzdatniania/uszlachetniania biogazu, mogą być kluczowe nie tylko dla gospodarki odpadami, ale również stać się istotnym ogniwem dla zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego i łagodzenia zmian klimatycznych.

Podziękowania

Rozdział opracowany w ramach działań statutowych BS/PB-400-301/22.

Literatura

- [1] Kadam R., Panwar N.L., Recent advancement in biogas enrichment and its applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 73, 892-903.
- [2] Sahota S., Shah G., Ghosh P., Kapoor R., Sengupta S., Singh P., Vijay V., Sahay A., Vijay V.K., Thakur I.S., Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives, *Bioresource Technology Reports* 2018, 1, 79-88.
- [3] Baena-Moreno F.M., Rodríguez-Galán M., Vega F., Vilches L.F., Navarrete B., Zhang Z., Biogas upgrading by cryogenic techniques, *Environmental Chemistry Letters* 2019, 17, 1251-1261.
- [4] Scarlat N., Dallemand J., Fahl F., Biogas: developments and perspectives in Europe, *Renewable Energy* 2018, 129, 457-472.
- [5] Shah G., Ahmad E., Pant K.K., Vijay V.K., Comprehending the contemporary state of art in biogas enrichment and CO₂ capture technologies via swing adsorption, *International Journal of Hydrogen Energy* 2021, 46, 6588-6612.
- [6] Aryal N., Kvist T., Ammam F., Pant D., Ottosen L.D.M., An overview of microbial biogas enrichment, *Bioresource Technology* 2018, 264, 359-369.
- [7] Recebli Z., Selimli S., Ozkaymak M., Gonc O., Biogas production from animal manure, *Journal of Engineering Science and Technology* 2015, 10, 6, 722-729.

- [8] Butelski K., Metody uzdatniania biogazu z uwzględnieniem możliwości integracji termicznej z procesem fermentacji biomasy, *Problemy Inżynierii Rolniczej* 2016, 2,92, 67-83.
- [9] Płatek W., Metan z biomasy jako jeden ze sposobów dywersyfikacji dostaw gazu ziemnego w Polsce, *Polityka Energetyczna* 2007, 10, 2, 317-329.
- [10] Boggula R.R., Fischer D., Casaretto R., Born J., Methanation potential: Suitable catalyst and optimized process conditions for upgrading biogas to reach gas grid requirements, *Biomass and Bioenergy* 2020, 133, 105447.
- [11] IEA Bioenergy IEA Bioenergy Task 37: A perspective on the state of the biogas industry from selected member countries, 2021, ISBN 9791280907042.
- [12] Vilardi G., Bassano C., Deiana P., Verdona N., Exergy and energy analysis of three biogas upgrading processes, *Energy Conversion and Management* 2020, 224, 113323.
- [13] Raport Biogaz w Polsce, *Magazyn Biomasa*, 2022.
- [14] Sun Q., Li H., Yan J., Liu L., Yu Z., Yu X., Selection of appropriate biogas upgrading technology – a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 51, 521-532.
- [15] UE Biomethane Available online: https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biomethane_en.
- [16] Zhou K., Chaemchuen S., Verpoort F., Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 79, 1414-1441.
- [17] Katariya H.G., Patolia H.P., Advances in biogas cleaning, enrichment, and utilization technologies: a way forward, *Biomass Conversion and Biorefinery* 2021, 1-17.
- [18] Frazier R.S., Ndegwa P., Biogas utilization and cleanup, Available online: <https://farm-energy.extension.org/biogas-utilization-and-cleanup/>.
- [19] Abd A.A., Othman M.R., Naji S.Z., Hashim A.S., Methane enrichment in biogas mixture using pressure swing adsorption: process fundamental and design parameters, *Materials Today Sustainability* 2021, 11-12, 100063.
- [20] Khalid A., Arshad M., Anjum M., Mahmood T., Dawson L., The anaerobic digestion of solid organic waste, *Waste Management* 2011, 31, 1737-1744.
- [21] Kougiaris P.G., Angelidaki I., Biogas and its opportunities – A review, *Frontiers of Environmental Science and Engineering* 2018, 12, 14, 1-22.
- [22] Chen X.Y., Vinh-Thang H., Ramirez A.A., Rodrigue D., Kaliaguine S., Membrane gas separation technologies for biogas upgrading, *RSC Advances* 2015, 5, 13, 24399-24448.
- [23] Momayez F., Karimi K., Taherzadeh M.J., Energy recovery from industrial crop wastes by dry anaerobic digestion: A review, *Industrial Crops and Products* 2019, 129, 673-687.
- [24] Dewil R., Appels L., Baeyens J., Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, *Energy Conversion and Management* 2006, 47, 1711-1722.
- [25] Ranjan S., Dasgupta N., Lichtfouse E., *Nanoscience in Food and Agriculture* 5, 2017, Vol. 26, ISBN 978-3-319-58495-9.
- [26] Ullah Khan I., Hafiz Dzarfan Othman M., Hashim H., Matsuura T., Ismail A.F., Rezaei-Dasht Arzhandi M., Wan Azelee I., Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage, *Energy Conversion and Management* 2017, 150, 277-294.
- [27] Golmakani A., Ali Nabavi S., Wadi B., Manovic V., Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation, *Fuel* 2022, 317, 123085.
- [28] Ammenberg C., Gustafsson J., O'Shea M., Gray R., Lyng N., Eklund K.-A., Murphy M.D., Perspectives on biomethane as a transport fuel within a circular economy, energy, and environmental system, *IEA Bioenergy* 2021, 37, ISBN 978-1-910154-95-3.
- [29] Adnan A.I., Ong M.Y., Nomanbhay S., Chew K.W., Show P.L., Technologies for biogas upgrading to biomethane: A review, *Bioengineering* 2019, 6, 1-23.
- [30] Kapoor R., Ghosh P., Kumar M., Vijay V.K., Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: A review, *Environmental Science and Pollution Research* 2019, 26, 11631-11661.
- [31] Peppers J., Li Y., Xue J., Chen X., Alaimo C., Wong L., Young T., Green P.G., Jenkins B., Zhang R., Kleeman M.J., Performance analysis of membrane separation for upgrading

- biogas to biomethane at small scale production sites, *Biomass and Bioenergy* 2019, 128, 105314.
- [32] Cucchiella F., D'Adamo I., Technical and economic analysis of biomethane: A focus on the role of subsidies, *Energy Conversion and Management* 2016, 119, 338-351.
- [33] Khan M.U., Lee J.T.E., Bashir M.A., Dissanayake P.D., Ok Y.S., Tong Y.W., Shariati M.A., Wu S., Ahring B.K., Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 149, 111343.
- [34] Angelidaki I., Treu L., Tsapekos P., Luo G., Campanaro S., Wenzel H., Kougias P.G., Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives, *Biotechnology Advances* 2018, 36, 452-466.
- [35] Ali Abd A., Roslee Othman M., Biogas upgrading to fuel grade methane using pressure swing adsorption: Parametric sensitivity analysis on an industrial scale, *Fuel* 2022, 308, 121986.
- [36] IEA Bioenergy Plant Lists Available online: <http://task37.ieabioenergy.com/plant-list.html>.
- [37] Lai C.Y., Zhou L., Yuan Z., Guo J., Hydrogen-driven microbial biogas upgrading: Advances, challenges and solutions, *Water Research* 2021, 197, 117120.
- [38] Chen Y.F., Lin P.W., Chen W.H., Yen F.Y., Yang H.S., Chou C.T., Biogas upgrading by pressure swing adsorption with design of experiments, *Processes* 2021, 9(8).
- [39] Khoshnevisan B., Tabatabaei M., Tsapekos P., Rafiee S., Aghbashlo M., Lindeneg S., Angelidaki I., Environmental life cycle assessment of different biorefinery platforms valorizing municipal solid waste to bioenergy, microbial protein, lactic and succinic acid, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2020, 117, 109493.
- [40] Köppel W., Götz M., Graf F., Biogas upgrading for injection quality aspects, technological and ecological consideration greenhouse gas emission, *Biogas International Issue* 2009, 26-35.
- [41] Magli F., Capra F., Gatti M., Martelli E., Process selection, modelling and optimization of a water scrubbing process for energy-self-sufficient biogas upgrading plants, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 2018, 27, 63-73.
- [42] Rotunno P., Lanzini A., Leone P., Energy and economic analysis of a water scrubbing based biogas upgrading process for biomethane injection into the gas grid or use as transportation fuel, *Renewable Energy* 2017, 102, 417-432.
- [43] Rządowe Centrum Legislacyjne, projekt rozporządzenia ministra klimatu i środowiska w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu elektroenergetycznego, Available online: <https://legislacja.rcl.gov.pl/projekt/12349752>.
- [44] Ardolino F., Cardamone G.F., Parrillo F., Arena U., Biogas-to-biomethane upgrading: A comparative review and assessment in a life cycle perspective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 139, 110588.
- [45] Carranza-Abaid A., Wanderley R.R., Knuutila H.K., Jakobsen J.P., Analysis and selection of optimal solvent-based technologies for biogas upgrading, *Fuel* 2021, 303.
- [46] Vega F., Cano M., Camino S., Fernández L.M.G., Portillo E., Navarrete B., Solvents for carbon dioxide capture, w: *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*, Karamé I., Shaya J., Srour H. (eds.), IntechOpen, London 2018, 141-163.
- [47] Moya C., Santiago R., Hospital-Benito D., Lemus J., Palomar J., Design of biogas upgrading processes based on ionic liquids, *Chemical Engineering Journal* 2022, 428, 132103.
- [48] Krótki A., Śpiewak D., Więclaw-Solny L., Spietz T., Tatarczuk A., Badanie procesu usuwania CO₂ metodą absorpcji aminowej w skali półtechnicznej, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2014, 53, 4, 265-267.
- [49] Fu S., Angelidaki I., Zhang Y., In situ biogas upgrading by CO₂-to-CH₄ bioconversion, *Trends in Biotechnology* 2021, 39, 4, 336-347.
- [50] Durán I., Rubiera F., Pevida C., Modeling a biogas upgrading PSA unit with a sustainable activated carbon derived from pine sawdust. Sensitivity analysis on the adsorption of CO₂ and CH₄ mixtures, *Chemical Engineering Journal* 2022, 428, 132564.
- [51] Sztekler A.K., Komorowski M., Wal K., Modelowanie procesu ograniczania emisji CO₂ z układów energetycznych, *Energetyka* 2015, 11, 740-747.

- [52] Zhang R., Shen Y., Tang Z., Li W., Zhang D., A review of numerical research on the pressure swing adsorption process, *Processes* 2022, 10, 812.
- [53] Magomnang A.-A.S.M., Maglinao Jr. A.L., Capareda, S.C., Villanueva E.P., Evaluating the system performance of a Pressure Swing Adsorption (PSA) unit by removing the carbon dioxide from biogas, *Indian Journal of Science and Technology* 2018, 11, 17, 1-17.
- [54] Canevesi R.L.S., Andreassen K.A., Silva E.A., Borba C.E., Grande C.A., Evaluation of simplified pressure swing adsorption cycles for bio-methane production, *Adsorption* 2019, 25, 783-793.
- [55] Ahmed S.F., Mofijur M., Tarannum K., Chowdhury A.T., Rafa N., Nuzhat S., Kumar P.S., Vo D.V.N., Lichtfouse E., Mahlia T.M.I., Biogas upgrading, economy and utilization: a review, *Environmental Chemistry Letters* 2021, 19, 4137-4164.
- [56] Nakao S., Yogo K., Goto K., Kai T., Yamada H., *Advanced CO₂ capture technologies: absorption, adsorption, and membrane separation methods*, Springer, 2019, ISBN 3030188582.
- [57] Khan A., Qyyum M.A., Saulat H., Ahmad R., Peng X.S., Lee M., Metal-organic frameworks for biogas upgrading: Recent advancements, challenges, and future recommendations, *Applied Materials Today* 2021, 22, 100925.
- [58] Chidambaram A., Le D.H., Navarro J.A.R., Stylianou K.C., Robust metal-organic frameworks for dry and wet biogas upgrading, *Applied Materials Today* 2021, 22, 100933.
- [59] Rodríguez-Reinoso F., Silvestre-Albero J., *Nanoporous Materials for Gas Storage*, 2019, ISBN 9789811335037.
- [60] Fischer M., Porous aluminophosphates as adsorbents for the separation of CO₂ /CH₄ and CH₄ /N₂ mixtures – a Monte Carlo simulation study, *Sustainable Energy and Fuels* 2018, 2, 1749-1763.
- [61] Pérez-Botella E., Martínez-Franco R., González-Camuñas N., Cantín Á., Palomino M., Moliner M., Valencia S., Rey F., Unusually low heat of adsorption of CO₂ on AlPO and SAPO molecular sieves, *Frontiers in Chemistry* 2020, 8, 1-10.
- [62] Grande C.A., Morence D.G.B., Bouzga A.M., Andreassen K.A., Silica gel as a selective adsorbent for biogas drying and upgrading, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2020, 59, 10142-10149.
- [63] Mulu E., M'Arimi M.M., Ramkat R.C., A review of recent developments in application of low cost natural materials in purification and upgrade of biogas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 145, 111081.
- [64] Canevesi R.L.S., Borba C.E., Da Silva E.A., Grande C.A., Towards a design of a pressure swing adsorption unit for small scale biogas upgrading at, *Energy Procedia* 2019, 158, 848-853.
- [65] Canevesi R.L.S., Andreassen K.A., Da Silva E.A., Borba C.E., Grande C.A., Pressure swing adsorption for biogas upgrading with carbon molecular sieve, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2018, 57, 23, 8057-8067.
- [66] Assunção L.R.C., Mendes P.A.S., Matos S., Borschiver S., Technology roadmap of renewable natural gas: Identifying trends for research and development to improve biogas upgrading technology management, *Applied Energy* 2021, 292, 116849.
- [67] Gis W., Samson-Bręk I., Review of technology for cleaning biogas to natural gas quality, *Combustion Engines* 2012, 1, 33-39.
- [68] Nguyen L.N., Kumar J., Vu M.T., Mohammed J.A.H., Pathak N., Commault A.S., Sutherland D., Zdarta J., Tyagi V.K., Nghiem L.D., Biomethane production from anaerobic co-digestion at wastewater treatment plants: A critical review on development and innovations in biogas upgrading techniques, *Science of the Total Environment* 2021, 765, 142753.
- [69] Lombardi L., Francini G., Techno-economic and environmental assessment of the main biogas upgrading technologies, *Renewable Energy* 2020, 156, 440-458.

- [70] Baena-Moreno F.M., le Saché E., Pastor-Pérez L., Reina T.R., Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review, *Environmental Chemistry Letters* 2020, 18, 1649-1658.
- [71] Žák M., Bendová H., Friess K., Bara J.E., Izák P., Single-step purification of raw biogas to biomethane quality by hollow fiber membranes without any pretreatment – An innovation in biogas upgrading, *Separation and Purification Technology* 2018, 203, 36-40.
- [72] Hassan T.N.A.T., Shariff A.M., Pauzi M.M.M., Khidzir M.S., Surmi A., Insights on cryogenic distillation technology for simultaneous CO₂ and H₂S removal for sour gas fields, *Molecules* 2022, 27, 4, 1424.
- [73] Lawson N., Alvarado-Morales M., Tsapekos P., Angelidaki I., Techno-economic assessment of biological biogas upgrading based on danish biogas plants, *Energies* 2021, 14, 24, 8252.
- [74] Luo G., Wang W., Angelidaki I., A new degassing membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to achieve in-situ biogas upgrading and recovery of dissolved CH₄ from the anaerobic effluent, *Applied Energy* 2014, 132, 536-542.
- [75] Zhao J., Li Y., Dong R., Recent progress towards in-situ biogas upgrading technologies, *Science of the Total Environment* 2021, 800, 149667.
- [76] Wu L., Wei W., Song L., Woźniak-Karczewska M., Chrzanowski Ł., Ni B.J., Upgrading biogas produced in anaerobic digestion: Biological removal and bioconversion of CO₂ in biogas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 150, 111448.
- [77] Markowska K., Grudniak A.M., Wolska K.I., Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe: Podstawy technologii, jej ograniczenia i potencjalne zastosowania, *Postępy Mikrobiologii* 2013, 52, 1, 29-40.
- [78] Neczaj E., The methods used to intensify a biogas production from sewage sludge, *Monografie, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa* 2016, ISBN 9788371936470.
- [79] Xu H., Wang K., Zhang X., Gong H., Xia Y., Holmes D.E., Application of in-situ H₂-assisted biogas upgrading in high-rate anaerobic wastewater treatment, *Bioresource Technology* 2020, 299, 122598.
- [80] Luo G., Angelidaki I., Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: Process performance and microbial insights, *Applied Microbiology and Biotechnology* 2013, 97, 1373-1381.
- [81] Xu L., Peng S., Dong D., Wang C., Fan W., Cao Y., Huang F., Wang J., Yue Z., Performance and microbial community analysis of dry anaerobic co-digestion of rice straw and cow manure with added limonite, *Biomass and Bioenergy* 2019, 126, 41-46.
- [82] Kougias P.G., Treu L., Benavente D.P., Boe K., Campanaro S., Angelidaki I., Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems, *Bioresource Technology* 2017, 225, 429-437.
- [83] Martín-Hernández E., Guerras L.S., Martín M., Optimal technology selection for the biogas upgrading to biomethane, *Journal of Cleaner Production* 2020, 267, 122032.

Biogas to biomethane upgrading technologies – a literature review

Abstract: Increasing the calorific value of biogas requires removing carbon dioxide and trace impurities from it. Biogas upgrading methods provide such an opportunity. This literature review discusses the essence of biogas upgrading methods, their advantages and disadvantages, and the proposed solutions' economic aspects. The chapter also showed the further direction of technology development and its implementation status in Europe and Poland.

Keywords: anaerobic digestion, biogas, upgrading biogas, biomethane

Rozdział 6

Odzysk surowców z odpadów organicznych poprzez fermentację suchą

Anna GROSSER

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: anna.grosser@pcz.pl

Streszczenie: Usystematyzowano wiedzę na temat suchej fermentacji metanowej, czynników wpływających na jej efektywność, typów reaktorów stosowanych do jej realizacji, łącznie z wybranymi komercyjnymi rozwiązaniami. Dodatkowo omówiono kwestie zagospodarowania produktów fermentacji, jakimi są biogaz oraz osady przefermentowane (poferment).

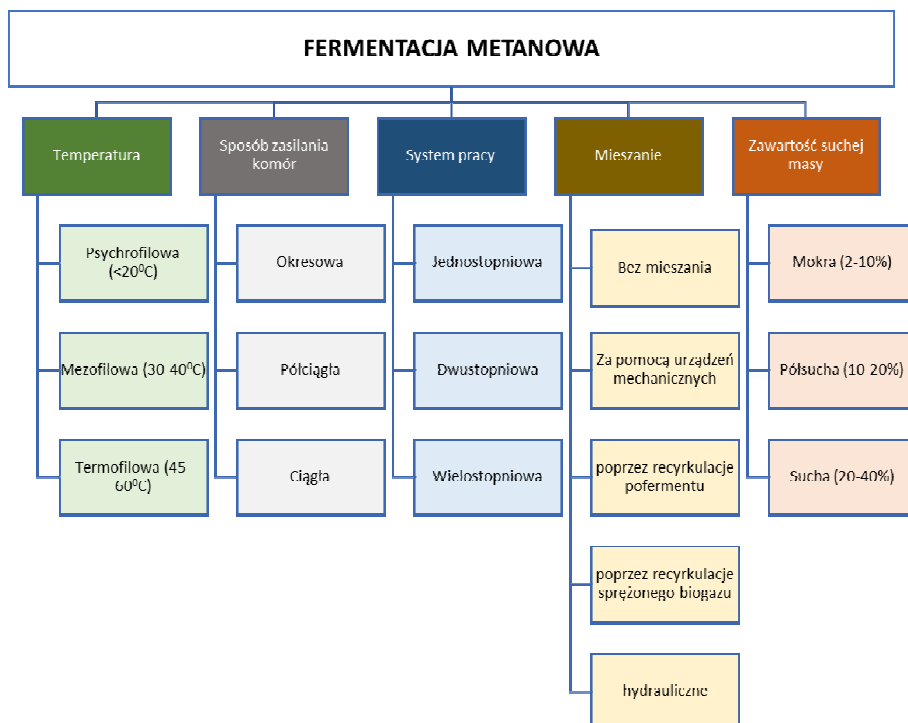
Słowa kluczowe: fermentacja sucha, odpady organiczne, biogaz, poferment

Wprowadzenie

Przez długi okres składowanie odpadów było najpowszechniej stosowaną metodą ich zagospodarowania. Jednak ograniczenia obszarowe oraz prawne sprawiły, że w ciągu ostatnich lat obserwowany jest trend wdrażania nowych rozwiązań w gospodarce organicznymi odpadami biodegradowalnymi. W przypadku wielu krajów UE najważniejszym impulsem do zmian w tym zakresie była implementacja Dyrektywy 1999/31/EC, zakładającej redukcję masy odpadów ulegających biodegradacji w stosunku do masy tych odpadów wytworzonych w 1995 roku w 2010, 2013 i 2020 roku odpowiednio o 25, 50 i 65% [1, 2]. Podjęte działania znalazły odzwierciedlenie w KPGO, w którym podkreślono konieczność wdrażania nowoczesnych technologii odzysku i unieszkodliwiania odpadów, wyraźnie sygnalizując, że jedną z preferowanych technologii będzie recykling biologiczny.

Uznanymi metodami odzysku i unieszkodliwiania biodegradowalnych odpadów, w tym również osadów ściekowych, wpisującymi się w podane kryterium i popartymi wieloletnimi doświadczeniami są: kompostowanie oraz fermentacja metanowa. W porównaniu do procesu kompostowania koszt inwestycyjny instalacji do fermentacji odpadów jest wyższy, aczkolwiek maleje on wraz z wielkością instalacji [3]. Pomimo wyższych nakładów inwestycyjnych za zastosowaniem fermentacji przemawia niższe zapotrzebowanie na energię elektryczną, stabilizacja odpadów, ograniczenie emisji gazów cieplarnianych (GHG) z niekontrolowanego rozkładu odpadów (szacuje się, że działania związane z zagospodarowaniem odpadów organicznych odpowiedzialne są odpowiednio za 5 i 9% globalnej emisji gazów cieplarnianych oraz metanu), a także zmniejszenie ich objętości oraz niewielkie wymagania obszarowe dla obiektów, w których proces ma być realizowany. Równie istotna jest produkcja nośnika energii – biogazu o wartości opałowej wahającej się w zależności

od zawartości w nim metanu od 18,630 do 26,081 kJ/m³ [4, 5]. Kolejnym argumentem przemawiającym za fermentacją metanową odpadów jest wytwarzanie obok biogazu drugiego cennego produktu, jakim jest pofermentat. Ten bogaty w nutrienty produkt może być z powodzeniem stosowany w rekultywacji lub w rolnictwie najczęściej po poddaniu go wcześniej innej metodzie stabilizacji, np. kompostowaniu [6, 7]. Dodatkowym argumentem przemawiającym za stabilizacją beztlenową jest to, że proces fermentacji odpadów organicznych może stać się jednym z narzędzi do wypełnienia międzynarodowych zobowiązań, takich jak na przykład ograniczenie emisji gazów cieplarnianych (GHG) wynikające z ratyfikacji Protokołu z Kioto czy też zwiększenia zgodnie z przyjętą polityką UE udziału biogazu w odnawialnych źródłach energii do 5% (wg danych GUS obecnie jest to 2,88%, co odpowiada wartości energetycznej uzyskiwanego w ten sposób biogazu rzędu 5014 TJ) [8]. Szacuje się, że wykorzystanie energii pochodzącej z biogazu wytworzonego na drodze biometanizacji odpadów organicznych jako substytutu paliw kopalnych spowodowałoby zmniejszenie emisji dwutlenku węgla o 200-300 kg na tonę bioodpadów. Z kolei zastosowanie pofermentatu zamiast nawozów mineralnych zapewniłoby dalszą redukcję emisji dwutlenku węgla o 30-40 kg CO₂/Mg bioodpadów [6]. W tym świetle fermentacja metanowa wydaje się szczególnie interesującą opcją.

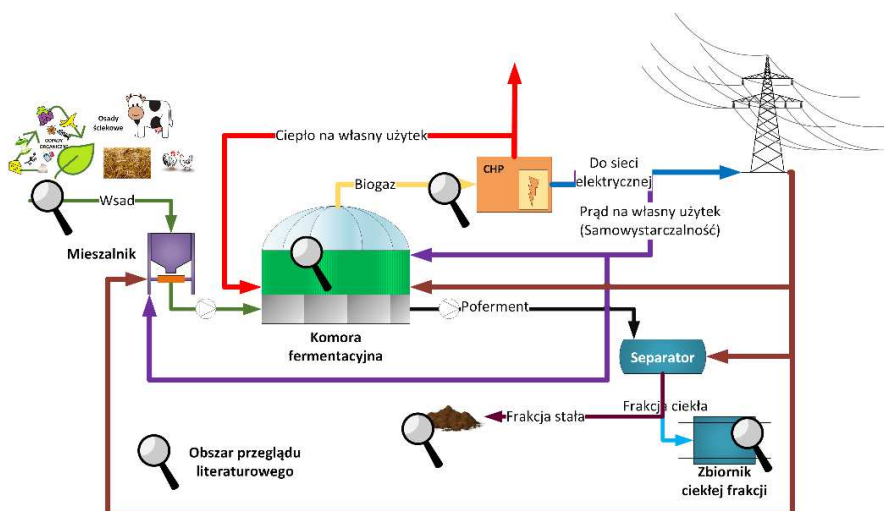


Rys. 6.1. Klasyfikacja typów fermentacji metanowej [11]

W literaturze można znaleźć wiele systemów klasyfikacji procesu fermentacji metanowej (rys. 6.1). Jeden z najpopularniejszych dzieli je w zależności od zawartości suchej masy we wsadzie na „suche” oraz „mokre”. W pierwszym

przypadku fermentacji poddawany jest wsad o zawartości suchej masy do 10% (niektóre źródła podają nawet do 15%), podczas gdy w drugim systemie jej zawartość waha się w przedziale od 20 do 40%. W niektórych publikacjach wyodrębniany jest trzeci typ fermentacji, czyli tzw. systemy „półsuche”, w których zawartość suchej masy mieści się pomiędzy podanymi wcześniej zakresami [9, 10]. O ile w języku polskim nie ma rozbieżności w nazewnictwie fermentacji suchej, to w literaturze anglojęzycznej zamiennie stosowane są w odniesieniu do niej różne określenia, do najczęściej stosowanych należą „dry-fermentation”, „dry-digestion”, „solids-digestion”, „solid-state digestion”, „high solid digestion” [11].

Obecnie na świecie najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest fermentacja mokra. Jednak ma ona pewne ograniczenia wynikające z dużego uwodnienia wsadu, przez co wymaga budowy komór fermentacyjnych o dużych objętościach. Poza tym charakteryzuje się dużym zapotrzebowaniem na wodę, co może być dyskusyjne w regionach borykających się z jej niedoborem, np. Indie. Problematyczne jest również zagospodarowanie osadów przefermentowanych (pofermentu); jego suszenie nie tylko wymaga dużego zapotrzebowania na powierzchnię i energię, ale również może prowadzić do straty składników [9]. Z tego względu coraz większą uwagę poświęca się rozwojowi technologii suchych, za których stosowaniem przemawia przede wszystkim możliwość pracy przy wyższym obciążeniu ładunkiem organicznym, mniejsza objętość reaktorów oraz minimalna konieczność odwadniania pofermentu (tab. 6.1). Celem rozdziału jest usystematyzowanie wiedzy na temat suchej fermentacji metanowej, czynników wpływających na jej efektywność, typów reaktorów stosowanych do jej realizacji, łącznie z wybranymi komercyjnymi rozwiązaniami. Omówiono nie tylko podstawy procesu, ale również kwestie zagospodarowania w nim różnych grup odpadów organicznych oraz sposobów postępowania z produktami fermentacji metanowej, jakimi są biogaz oraz osady przefermentowane (poferment) (rys. 6.2).



Rys. 6.2. Schemat instalacji produkcji biogazu z odpadów organicznych

Tabela 6.1. Porównanie systemów fermentacji [12-15]

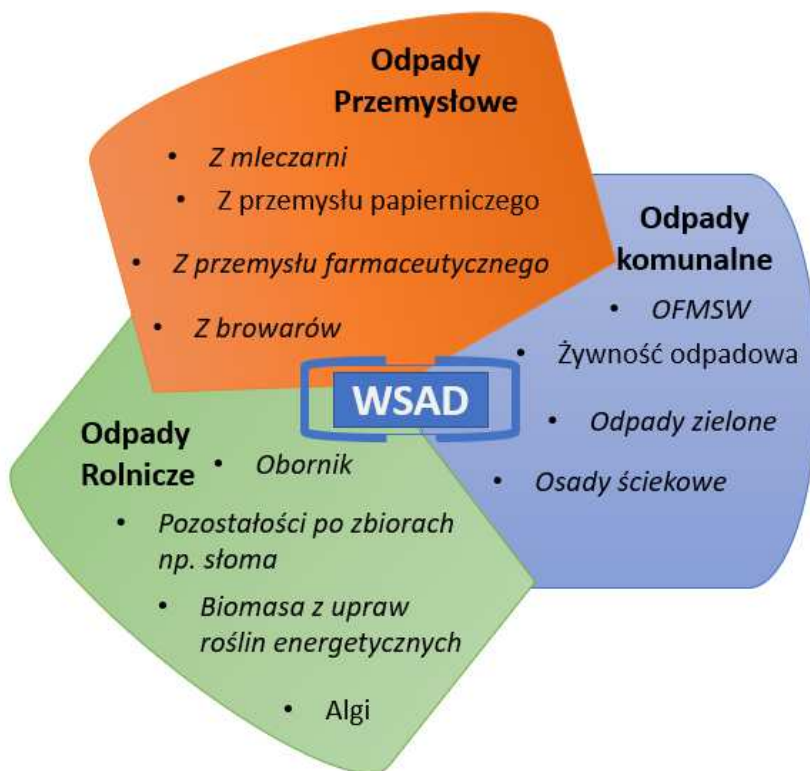
Parametr/Czynnik	Fermentacja mokra	Fermentacja sucha
Sucha masa, %	< 10	10-40
Tryb pracy	Jednostopniowy, wielostopniowy	Jednostopniowy, wielostopniowy
Sposób zasilania	Półciągły, ciągły	Okresowy, półciągły, ciągły
Produkcja biogazu	Wysoka zawartość wody, wysoka produkcja biogazu; znacznie wyższa niż dla fermentacji suchej	Niska zawartość wody, niska produkcja biogazu, szacuje się, że na tonę odpadów można pozyskać 78 m ³ biogazu
Stopień przefermentowania, %	50-70	< 40
Obciążenie komór fermentacyjnych ładunkiem zanieczyszczeń, kg s.m.o./m ³ d	< 7	7-15
Objętość komór fermentacyjnych	Duża	Mniejsza niż dla fermentacji mokrej
Inhibicja	Większa dyspersja i dyfuzja	Mniejsza dyspersja i wysoka adsorpcja na materiale organicznym
Mieszanie	Mechaniczne, cieczą lub poprzez recyrkulację biogazu	Przez recyrkulację odcieków i biogazu, biogazu, częściowe mieszanie mechaniczne, systemy bez mieszania
Ogrzewanie	Wysokie ze względu na dużą objętość reaktorów	Niskie ze względu na mniejszą objętość reaktorów
Czas zatrzymania	Dłuższy niż dla systemów suchych 30-100 d	Krótszy niż dla fermentacji mokrej 12-20 d
Konsumpcja energii	22 funty / tonę wsadu	35 funtów / tonę wsadu
Problemy operacyjne	Nie wymaga złożonych systemów pompowania substratów; substraty zachowują się jak płyn newtonowski	Wymaga złożonych systemów pompowania substratów, ponieważ wsad o zawartości s.m. > 10% zachowuje się jak płyn pseudoplastyczny, który wykazuje granice plastyczności i lepkości na poziomie 20 Pas
Postępowanie z pofermentem	Wymaga odwadniania	Minimalne odwadnianie
Jakość pofermentu	Mniej stabilny, wyższa zawartość nutrientów, jednak jego przechowywanie, transport i zastosowanie jest bardziej problematyczne niż pofermentu uzyskiwanego po fermentacji suchej	Bardziej stabilny, niższa zawartość nutrientów

6.1. Odpady organiczne jako wsad do fermentacji metanowej

Szeroka gama odpadów może być z powodzeniem stosowana jak wsad do fermentacji metanowej. Substratem mogą być odpady komunalne, odpady rolnicze, w tym biomasa lignocelulozowa, oraz odpady przemysłowe (rys. 6.3 i 6.4) [16-18]. Z wymienionych najbardziej problematyczne są odpady lignocelulozowe, takie jak np. pozostałości leśne, odpady rolnicze (np. słoma) czy drewno odpadowe, które, pomimo że charakteryzują się wysoką wartością energetyczną i niską zawartością wilgoci, są uznawane za wsad trudny do stabilizacji beztlenowej [19]. Wynika to z faktu, że ich podatność na degradację determinuje udział procentowy trzech polimerów, a mianowicie: celulozy, hemicelulozy oraz ligniny [14, 20, 21]. Frakcje hemicelulozy łatwo ulegają hydrolizie do cukrów prostych. Jednak celuloza i lignina są znacznie trudniejsze do degradacji. Hydroliza ligniny jest procesem skomplikowanym, głównie ze względu na liczne wiązania węglowe i eterowe pomiędzy pochodnymi alkoholu fenolowego (podstawowymi monomerami są alkohole: trans-p-koniferyl, trans-p-kumaryl i trans-p-sinapyl). Ponadto lignina otacza hemicelulozę i celulozę i tworzy barierę ograniczającą dostępność enzymów, przez co rozkład polisacharydów staje się utrudniony. Z tego względu przed wprowadzeniem odpadów o wysokiej zawartości ligninocelulozy do komór fermentacyjnych wymagane jest ich wstępne przygotowanie [14, 22-25]. Niestety dodanie energochłonnych procesów obróbki wstępnej (kondycjonowania) może spowodować dodatkowe koszty przetwarzania, co może pogorszyć wyniki ekonomiczne procesu [9, 16, 19, 20]. Przy czym warto odnotować, że konieczność wstępnego przygotowania wsadu przed fermentacją suchą dotyczy wszystkich odpadów organicznych i może obejmować takie działania, jak separacja mechaniczna, grawitacyjna, rozdrabnianie, przesiewanie czy pasteryzacja [13].

Obecnie szczególnie interesującym substratem jest organiczna frakcja odpadów komunalnych (OFMSW). Wynika to z faktu, że co roku na świecie generowanych jest ponad 800 mln ton odpadów, co więcej szacuje się, że do 2025 roku liczba ta wzrośnie do miliarda. Pomimo dostępności OFMSW charakteryzuje się dużą zmiennością, a jej właściwości uzależnione są między innymi od pory roku czy systemu zbiórki [17, 26].

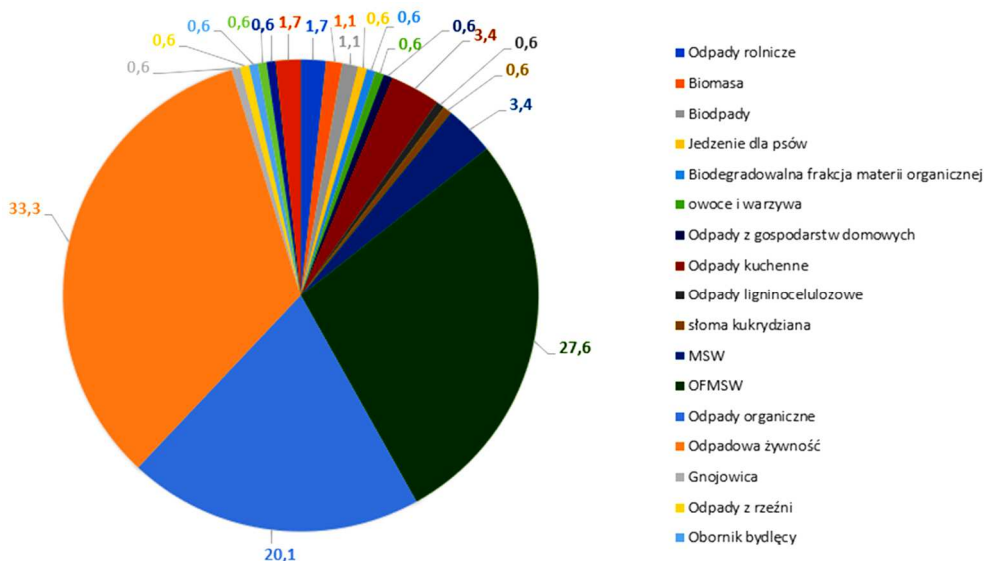
W doborze wsadu do fermentacji kluczowe jest to, aby materiał ten charakteryzował się wysoką zawartością substancji biodegradowalnych, niskim poziomem materiałów ligninocelulozowych, brakiem inhibitorów (np. pestycydów, antybiotyków, dezynfektantów) oraz zbalansowanym składem w odniesieniu do makro- i mikroskładników [9]. Równie istotne są iloraz węgla do azotu, stopień uwodnienia materiału oraz wspomniana już jego czystość [27]. Nie należy bowiem zapominać, że we wsadzie mogą występować niepożądane składniki, takie jak np. szczecina, pióra czy piasek w oborniku zwierzęcym lub kości w odpadowej żywności, których obecność może negatywnie wpływać na wydajność procesu [9, 16]. W tabeli 6.2 zestawiono właściwości fizyczno-chemiczne przykładowych substratów do suchej fermentacji metanowej, natomiast w tabeli 6.3 przedstawiono rodzaje substratów, jakie wprowadzane są do komór fermentacyjnych w różnych regionach świata, a w przypadku stosowania kofermentacji najczęściej stosowane kosubstraty.



Rys. 6.3. Przykłady substratów do suchej fermentacji metanowej [9, 28]

Tabela 6.2. Właściwości fizyczno-chemiczne odpadów organicznych [29]

	Biomasa drzewna	Biomasa zielona	Biomasa wodna (np. mikroalgi)	Odpady pochodzenia zwierzęcego	Biomasa mieszana
s.m.o., %	30-80	41-77	42-53	43-62	41-79
Uwodnienie %	5-63	4-48	8-14	3-9	3-38
s.m.m., %	1-8	1-19	11-38	23-34	3-43
C, %	49-57	42-58	27-43	56-61	45-71
O, %	32-45	34-49	34-46	21-25	16-46
H, %	5-10	3-9	4-6	7-8	6-11
S, %	< 1	< 1	1-3	1-2	< 1-2
N, %	< 1	< 1-3	1-3	6-12	1-6



Rys. 6.4. Udział procentowy różnych rodzajów odpadów organicznych, jakie były stosowane jako substrat w 176 pracach badawczych dotyczących suchej fermentacji; MSW – komunalne odpady, OFMSW – organiczna frakcja odpadów komunalnych [30]

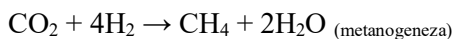
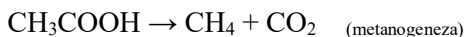
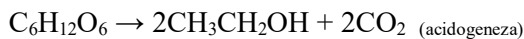
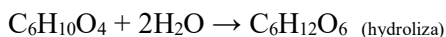
Tabela 6.3. Substraty i kosubstraty stosowane w procesach fermentacji metanowej w zależności od regionu świata

Region	Wsad	Kosubstrat
Europa	MSW, OFMSW, bioodpady, owoce, odpady żywieniowe, odpady z gospodarstw domowych, owoce i warzywa, odpady rolnicze, gnojowica świńska	osady ściekowe, ścieki, obornik zwierzęcy, osady z papierni, glicerol, odcieki
Azja	MSW, OFMSW, biomasa, bioodpady, odpady żywieniowe, odpady z gospodarstw domowych, jedzenie dla psów, odpady ligninocelulozowe, słoma kukurydziana	osady ściekowe, ścieki, obornik zwierzęcy
Australia	odpady żywieniowe	osady ściekowe
Afryka	OFMSW	pomiot kurzy
Ameryka Północna	OFMSW, odpady żywieniowe, biodegradowalna frakcja, materia organiczna, odpady rolnicze, odpady z rzeźni	osady ściekowe, ścieki, odpady o wysokiej zawartości tłuszczów
Ameryka Południowa	OFMSW, odpady żywieniowe, obornik świński	osady ściekowe, ścieki, obornik bydlęcy, glicerol

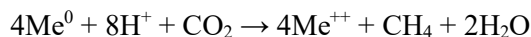
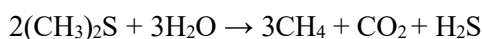
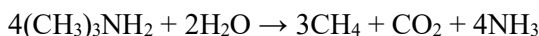
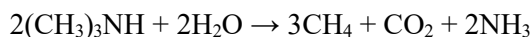
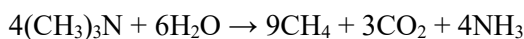
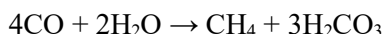
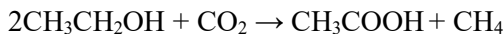
6.2. Fermentacja sucha

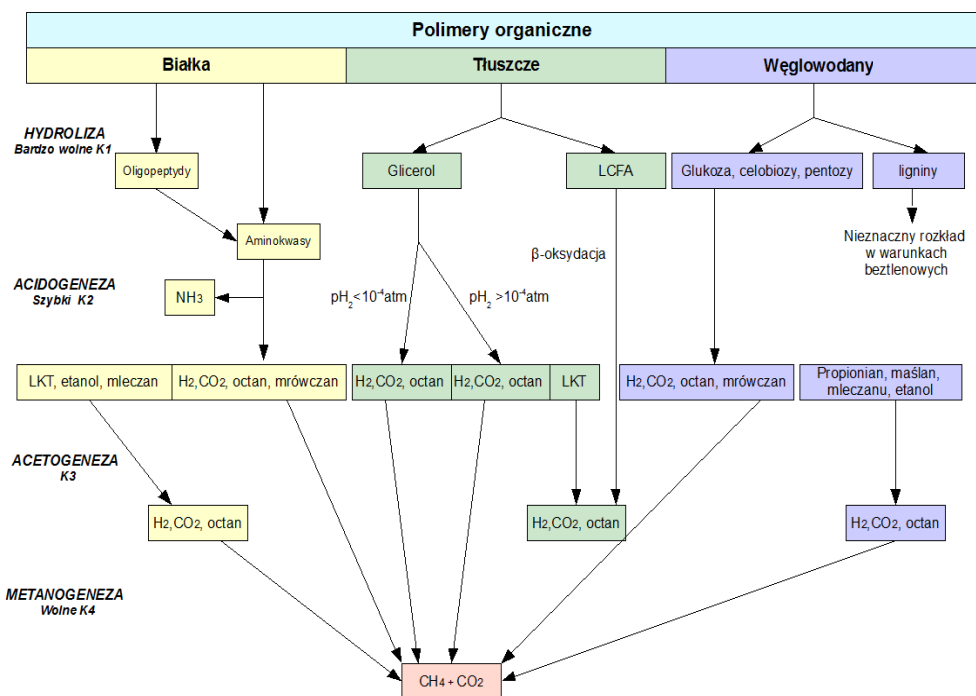
6.2.1. Podział i podstawy procesu

Fermentacja metanowa to złożony proces biochemiczny prowadzony w warunkach beztlenowych przez konsorcja mikroorganizmów, podczas którego związki organiczne zawarte we wsadzie przekształcane są w biogaz. Proces przebiega w czterech fazach, a mianowicie hydrolizie, acidogenezie, acetogenezie i metanogenezie. Podczas dwóch pierwszych organiczne polimery rozkładane są do cukrów, aminokwasów, glicerolu oraz wyższych kwasów tłuszczowych, po czym przekształcane są do lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), alkoholi, wodoru i dwutlenku węgla. W trzeciej fazie kwasy i alkohole utleniane są do octanów, wodoru i dwutlenku węgla. Wszystkie wymienione produkty w ostatniej fazie przekształcane są do metanu (rys. 6.5), przy czym w jego produkcję zaangażowane są dwie grupy bakterii. Metanogeny acetotroficzne wytwarzają metan z octanów/kwasu octowego, podczas gdy metanogeny hydrogenotroficzne do tego celu stosują wodór i dwutlenek węgla. Efektywność procesu uzależniona jest od synergicznych oddziaływań pomiędzy populacjami mikroorganizmów zaangażowanych w każdą fazę [9, 13, 31-33]. Zakładając, że mieszanina odpadów organicznych może być przedstawiona formułą $C_6H_{10}O_4$, stechiometryczny przebieg reakcji zachodzących w kolejnych faz może być przedstawiony następującymi reakcjami [9]:



Metan może być wytwarzany również w wyniku następujących reakcji [34]:





Rys. 6.5. Fazy fermentacji metanowej [35]

Szereg czynników wpływa na efektywność procesu fermentacji. Obok charakterystyki wsadu, konfiguracji reaktora na uwagę zasługują parametry operacyjne/procesowe (np. OLR, HRT, iloraz inokulum do substratu) oraz czynniki środowiskowe, takie jak na przykład pH czy temperatura [33, 36]. W tabeli 6.4 zestawiono najważniejsze z nich. Omawiając kwestie czynników, nie należy również zapominać o inhibitorach procesu, które mogą być doprowadzane do komory fermentacyjnej wraz ze wsadem lub być generowane w toku przemian biochemicznych surowców poddawanych fermentacji. Do pierwszej grupy można zaliczyć m.in. amoniak, metale ciężkie, związki chlorowcowane, fenole, podczas gdy do drugiej np. siarkowódór, lotne kwasy tłuszczowe, wodór, wyższe kwasy tłuszczowe, amoniak. Ich toksyczność zależy głównie od formy występowania, stężenia oraz interakcji z innymi substancjami, przez co oddziaływania te mogą mieć charakter antagonizmu lub synergizmu. Równie istotne jest źródło pochodzenia inokulum, jak również jego proporcja do substratu wyrażona ilorazem S/I [9, 10]. Iloraz S/I może różnić się w zależności od substratów. Przykładowo, dla biomasy ligninocelulozowej fermentowanej w warunkach mezofilowych iloraz ten powinien wynosić 2-3, a dla procesu prowadzonego w warunkach termofilowych powinien być wyższy. Generalnie zaleca się, aby minimalny iloraz S/I wynosił 0,5 dla łatwo biodegradowalnych substratów, takich jak np. odpady żywnościowe, podczas gdy S/I równe 1 powinno być stosowane dla odpadów trudniej biodegradowalnych, takich jak odpady ligninocelulozowe [21].

Tabela 6.4. Czynniki wpływające na proces fermentacji metanowej [9, 13, 26, 33, 36-39]

Parametr/ wskaźnik	W jaki sposób wpływa na proces fermentacji metanowej
pH	na biocenozę, na podstawie wartości można wnioskować o dominującej grupie mikroorganizmów; wartość pH skorelowana jest ze stężeniem LKT, pojemnością buforową, stężeniem amoniaku, zawartością CO ₂ w biogazie oraz ilorazem inokulum do substratu (I/S); rekomendowane zakresy pH dla acidogenów i metanogenów zawarte są odpowiednio w zakresie od 5,5 do 6,5 oraz 6,5-8,2; dla zapewnienia odpowiedniego pH w fazie rozruchu fermentacji suchej sugeruje się zastosowanie odpowiednio dobranych reagentów, takich jak np.: wodorowęglan sodu czy wodorotlenek sodu
Temperatura	na szybkość reakcji, równowagę dynamiczną biocenozy beztlenowej, w tym na syntrofię pomiędzy bakteriami octanowymi i metanowymi, a dokładnie termodynamikę przemian octanów – istotna z punktu widzenia produkcji metanu; na stabilność enzymów; udowodniono, że wahania temperatury rzędu 5°C mogą powodować obniżenie współczynnika produkcji biogazu o 24%; proces może być prowadzony w różnych reżimach temperaturowych, najczęściej stosowany jest zakres mezofilowy ze względu na stabilność i bioróżnorodność populacji mikroorganizmów; warunki psychrofilowe są najmniej preferowane z uwagi na niższą produkcję metanu przy długim czasie retencji; z kolei w odniesieniu do fermentacji termofilowej pomimo wyższej efektywności procesu problematyczne są m.in.: wyższa wrażliwość mikroorganizmów na zmiany temperatur, możliwość akumulacji LKT czy wyższe koszty związane z ogrzewaniem komór fermentacyjnych
ORP	na kondycję metanogenów, a w konsekwencji na produkcję metanu; przy ORP mniejszym < -300 mV CO ₂ i octany są przekształcane w metan, gdy ORP jest w zakresie -100 do -300 mV octany mogą się akumulować, co z kolei hamuje wytwarzanie metanu; dla hydrolizy preferowane jest ORP kształtujące się na poziomie -80 mV; wartość wskaźnika zależy od innych parametrów i warunków procesu
C/N	zbyt niska wartość ilorazu może prowadzić do uwalniania amoniaku z azotu organicznego i/lub akumulacji LKT, jak również wydłużenia czasu rozkładu dostępnego węgla, a przez to obniżenia aktywności bakterii metanowych; z kolei za wysoka może prowadzić do szybkiej konsumpcji azotu przez metanogeny, a w konsekwencji do zmniejszenia produkcji biogazu rekomendowana wartość: 20-30
Czas zatrzymania	zależy od substratu, warunków prowadzenia procesu rekomendowane: warunki psychrofilowe: 45-55 d, mezofilowe: 20 d; termofilowe: 6-10 d
Amoniak	może być wprowadzany do komór wraz ze wsadem lub generowany w toku przemian związków zawierających azot; występować może w dwóch formach: jonu amonowego (N-NH ₄ ⁺) i wolnego amoniaku (NH ₃ , FA), pomiędzy którymi ustala się stan równowagi w zależności od pH środowiska; ze względu na możliwość przenikania przez błony komórkowe bardziej toksyczny jest wolny amoniak; inhibicja procesu może być związana z zahamowaniem specyficznych reakcji enzymatycznych lub zmianami pH wewnątrz komórki, co w konsekwencji może prowadzić do zakłócenia równowagi kwasowo-zasadowej i/lub niedoboru potasu; ze względu na możliwość adaptacji mikroorganizmów do wysokich stężeń amoniaku (TAN = N-NH ₄ ⁺ + NH ₃); trudno wskazać jednoznacznie poziom, powyżej którego obserwowane jest załamanie procesu; dla fermentacji mokrej inhibicja jest obserwowana przy TAN w zakresie 1,5-3 g/l i pH > 7,5; podczas gdy dla procesu suchego ze względu na mniejszą dyfuzyjność obniżenie produkcji metanu o 50% obserwowane było przy TAN > 8,8

cd. tabeli 6.4

	Dla procesu suchego zaleca się, aby TAN < 5 g/l; udowodniono korelację pomiędzy TAN i stężeniem siarczanów, odnotowano bowiem, że TAN powyżej 2,7 g/l sprzyja gromadzeniu się siarczanów, co z kolei zwiększa akumulację LKT; obserwowano inhibicję fermentacji suchej przy FA > 0,5 g/l.
LKT	<p>jednej z najważniejszych produktów pośrednich rozkładu związków organicznych, który w zbyt dużym stężeniu (> 6 g/l) może prowadzić do inhibicji procesu; ze względu na możliwość przenikania przez błonę komórkową najsilniejsze toksyczne działania wykazują formy niezdysocjowane LKT, których udział procentowy rośnie wraz z obniżaniem pH; niepożądany efekt akumulacji LKT może być łagodzony poprzez współfermentację różnych substratów (np. w porównaniu do monofermentacji, dla kofermentacji sorgo z octem po doprowadzeniu obornika zwierzęcego odnotowano zmniejszenie akumulacji LKT o połowę) czy perkolację odcieków (działanie pozwala na zmniejszenie akumulacji nawet o ponad 80%); iloraz stężenia kwasu propionowego do octowego (P/A) może być stosowany jako wskaźnik stabilności fermentacji metanowej; przy P/A > 0,1 metanogeny są generalnie nieaktywne, w takich reaktorach nie dochodzi do produkcji metanu; przy P/A < 0,08 w reaktorze tworzą się warunki sprzyjające rozwojowi metanogenów, dlatego reaktory uznawane są za stabilne; niezależnie jednak od typu fermentacji przy długo utrzymującym się P/A > 1,4 zarówno dla systemów suchych, jaki i mokrych obserwowane jest załamanie procesu; w literaturze podane zakresy P/A są płynne i silnie zależą od źródła surowców, z tego względu lepszym wskaźnikiem stabilności procesu jest iloraz LKT do zasadowości, choć i tu zdania co do zakresów są podzielone, według jednych źródeł iloraz w zakresie od 0,1 do 0,4 wskazuje na stabilną pracę komór fermentacyjnych, z kolei inne donoszą, że stabilna praca reaktorów jest możliwa przy ilorazie w przedziale 0,2-0,8, a efekty niepożądane są obserwowane dopiero, gdy iloraz ten jest wyższy niż 1,25</p>

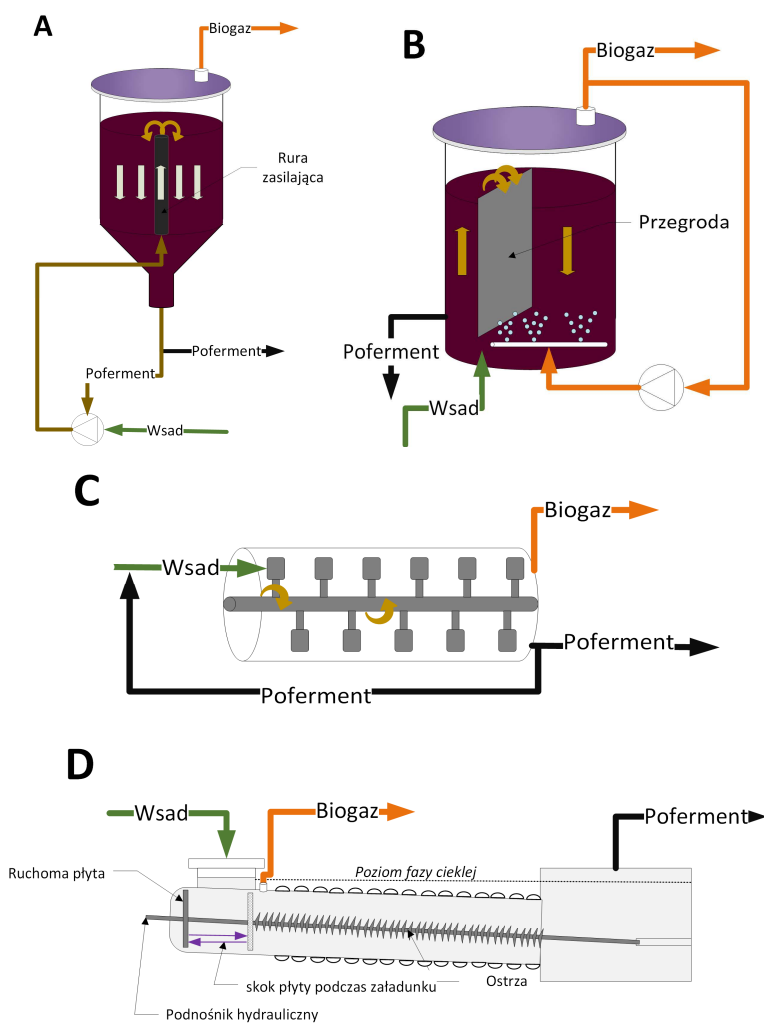
ORP – potencjał oksydacyjno-redukcyjny (Redox)

6.2.2. Rozwiązania konstrukcyjne reaktorów do fermentacji suchej

Technologie komercyjne fermentacji suchej mogą być realizowane zarówno w reżimie pracy okresowym, jak i ciągłym (tab. 6.5 i 6.6). W pierwszym przypadku substrat mieszany jest z odpowiednią ilością inokulum i wprowadzany do bioreaktora w ściśle określonych warunkach beztlenowych. Dozowanie substratu jest jednorazowe. Charakterystyczne dla fermentacji okresowej są jej prostota, ograniczone możliwości sterowania procesem oraz zmienna produkcja biogazu. W rozwiązaniach komercyjnych najczęściej równolegle pracuje kilka bioreaktorów, co zapewnia stały odbiór i przetwarzanie substratów oraz ciągłą produkcję biogazu. Z kolei w fermentacji prowadzonej w systemie ciągłym do bioreaktorów okresowo dostarczane są substraty, dzięki czemu minimalizowane jest ryzyko inhibicji procesu. W pierwszej fazie rozruchu do reaktorów pracujących w sposób ciągły wprowadzana jest niewielka ilość substratów, po czym jest ona stopniowo zwiększana aż do uzyskania wartości docelowej. Czas zatrzymania substratów w reaktorze uzależniony jest od temperatury procesu, rodzaju wsadu, obciążenia reaktora ładunkiem zanieczyszczeń oraz współczynnika rozcieńczenia. Bioreaktory z przepływem tłokowym oraz o pełnym wymieszaniu są najczęściej stosowane w ciągłej fermentacji suchej [38].

Sposób prowadzenie procesu fermentacji wpływa na rozwiązania konstrukcyjne reaktorów. Reaktory pracujące w warunkach ciągłych mogą być podzielone na kilka kategorii w zależności od sposobu mieszania wsadu oraz jego przemieszania wewnątrz reaktora (rys. 6.6, tab. 6.5). Biorąc pod uwagę opisane kryterium, można wyróżnić rozwiązania, w których [10]:

- A. mieszanie odbywa się przez recyrkulację fermentowanej masy, która jest przemieszczana grawitacyjnie, np. Dranco;
- B. mieszanie prowadzone przez recyrkulację biogazu, transport materii odbywa się w systemie tłokowym, np. Valorga;
- C. mieszanie mechaniczne, a podawanie wsadu przez kompresje, np. Kompogas, Laran, Ineval, CH₄ Systèmes;
- D. bez mieszania mechanicznego, np. Transpaille, Easymetha.



Rys. 6.6. Reaktory do suchej fermentacji ciągłej: A) rozwiązanie Dranco; B) Valorga; C) Kompogas; D) Transpaille [10, 11, 42, 43]

Tabela 6.5. Komercyjne technologie fermentacji suchej [10, 17, 40]

Technologia	Prze- pusto- wość Mg/a	Substrat	s.m. %	Reak- tor	OLR kg s.m.o./ m ³ d	SRT/ HRT d	Temp. °C	Ym Nm ³ /kg s.m.o _{us}	CH ₄ %
ZASILANE W SPOSÓB CIĄGLY									
Dranco (Belgia)	10 000- 70 000	OFMSW	18-32	↓	10-15	20	50-55	0,21-0,3	BD
Valorga (Francja)	20 000- 350 000	OFMSW	36060	↓	10-15	20-33	37-55	0,21-0,3	BD
Arkolia (Francja)	2200	OR	> 18	→	7,5-7,9	22	55	BD	55
Kompogas (Francja)	20 000- 30 000	OFMSW, OZ	30	→	4,3	29	55	0,39-0,58	BD
Laran (Austria)	11 000- 80 000	OR, B, OFMSW	15-45	→	BD	BD	37-55	BD	BD
Ineval (Francja)	11 000- 28 000	OR	20-35	→	10-16	BD	55	BD	BD
CH ₄ Systèmes (Francja)	9900	OR	25	→	BD	BD	37	BD	BD
Transpaille (Francja)	1200	B, OS	17,5	→	1-2	BD	32	BD	60
Easymetha (Francja)	BD	OR	BD	→	DB	BD	37	BD	BD
ZASILANE OKRESOWO									
GAEC Bois Joly (Fran- cja)	1380	OR, OS, OZ	25-30	→	1,5	70	37	BD	56
Certiude Energies (Francja)	2900	OR	BD	→	BD	21	BD	BD	BD
AES DANA (Francja)	BD	BD	BD	→	BD	BD	BD	BD	BD
Chie- mgauer (Niemcy)	900	OR, OZ	40	→	BD	30-45	38	BD	BD
Isman and Ducellier (Francja)	BD	OR, OZ, B	BD	→	BD	BD	37	BD	BD
Naskeo- Methajade (Francja)	2310	OR, OZ	25	→	1,9	60	35	BD	55
Bal Hybrid (Francja)	6500- 9000	OR, B	BD	→	BD	28-35	4035	BD	BD

cd. tabeli 6.5

EARL Bois Guilbert (Francja)	1400	OR, OZ	28	→	2,1-2,4	38	37	BD	50
Omnisolis (Francja)	5900	OR	25	→	BD	45-60	37-55	BD	BD
Bekon (Niemcy)	7500-40 000	B, OR	BD	→	BD	28-35	37	0,17-0,37	BD
Bioferm (Niemcy)	8000	OS, OZ OR	25	→	BD	28	37	BD	BD
Loock TNS (Niemcy)	7000-50 000	B	BD	→	BD	BD	37	BD	BD
Kompoferm (Niemcy)	20 000-245 000	B	BD	→	BD	Ok. 21	37	BD	BD
Smartferm (USA)	4000-30 000	B	BD	→	BD	21	55	BD	58-60
Aikan® Technology (Dania)	5000-30 000	MSW, B, OR, OZ OS, OFMSW	BD	→	BD	35-50	BD	BD	70
Biocel (Holandia)	1000-30 000	B	BD	→	BD	21	37-55	BD	BD
Mobigas Technology (Austria)	1000-4000	B, OS, OZ	> 30	→	BD	21035	37-55	BD	BD
Muckbuster and Flexibuster (Wielka Brytania)	180-1080	OFMSW, OS, OR	BD	→	BD	21	BD	BD	BD
Poratgester (Wielka Brytania)	Ok. 5000	OR, OZ, OS	BD	→	BD	BD	37-55	BD	BD
Ambiogas (Włochy)	BD	OFMSW	> 50	→	BD	30	35-38	BD	55-65
SEBAC (USA)	1404	OFMSW	BD	→	BD	21	55	0,34	BD

OFMSW – organiczna frakcja odpadów komunalnych; OR – odpady rolnicze; OZ – odpady zielone, B – bioodpady; OS – odpady spożywcze; BD – brak danych; MSW – odpady komunalne, OLR – obciążenie komory fermentacyjnej ładunkiem organicznym, HRT – hydrauliczny czas zatrzymania, Y_M – współczynnik produkcji metanu

↓ pionowy → poziomy

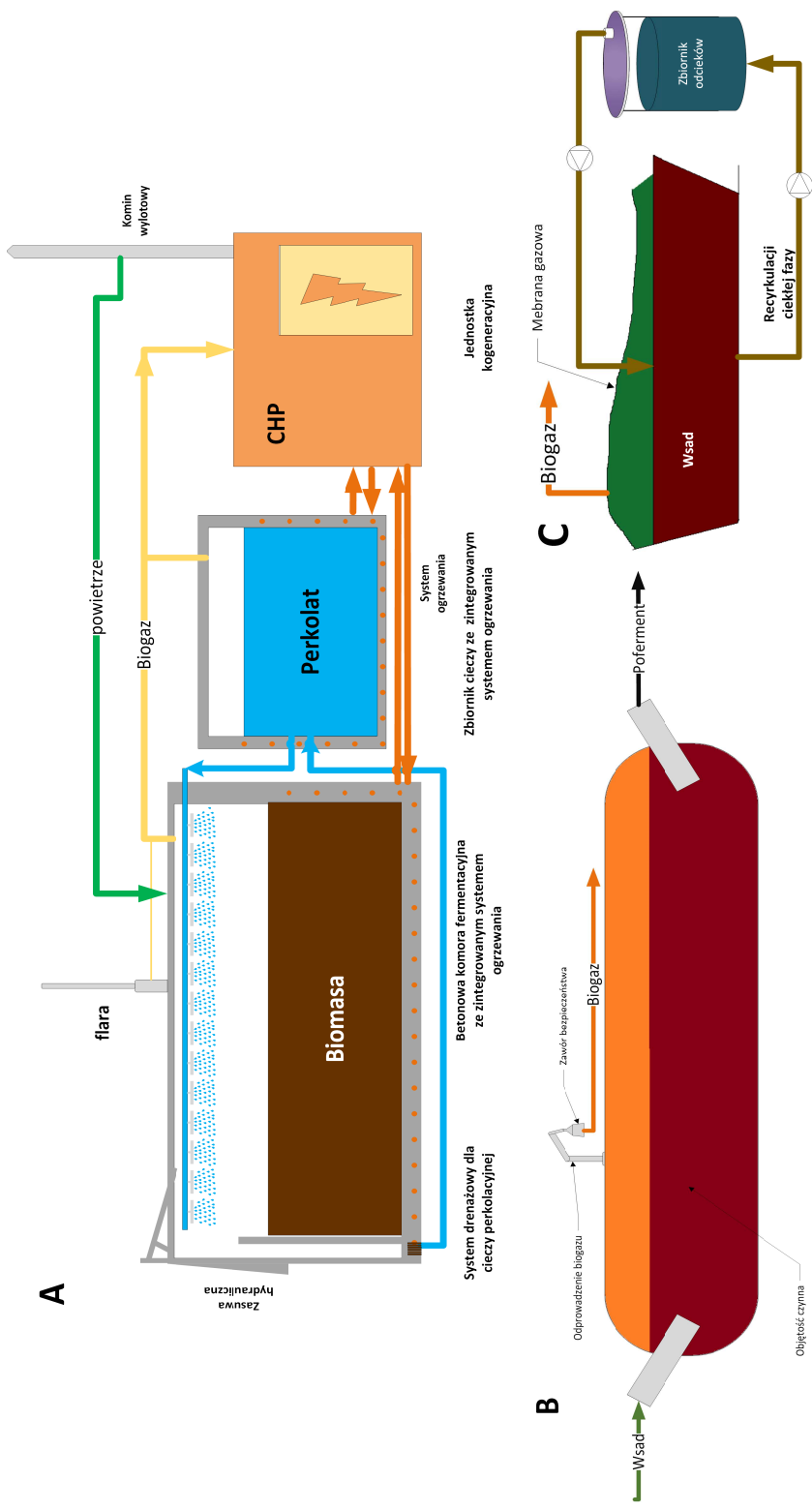
Tabela 6.6. Porównanie fermentacji suchej realizowanej w systemie ciągłym i okresowym [41]

Parametr	Okresowa	Ciągła
Koszty inwestycyjne	Niskie	Wysokie
Obsługa	Łatwa	Złożona
Wymagania co do powierzchni	Duże	Małe
Obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń	Niskie	Wysokie
Zapotrzebowanie na inokulum	Wysokie	Niskie
Konsumpcja wody	Niska	Wysoka
Współczynnik produkcji biogazu	Niski	Wysoki

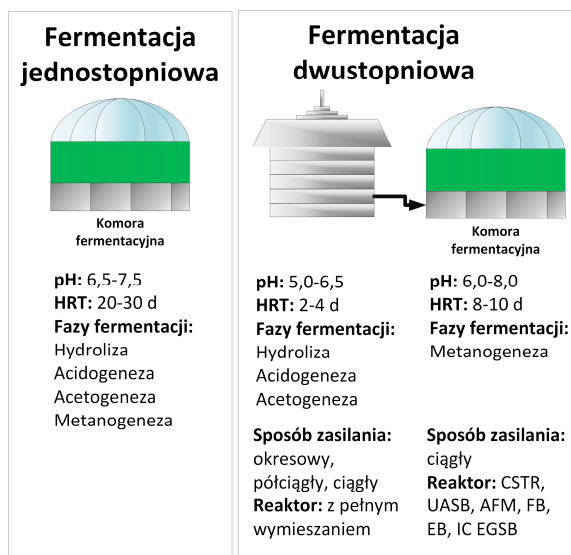
Z kolei w systemach okresowych (rys. 6.7, tab. 6.5) najczęściej stosowane są następujące rozwiązania [10]:

- A. w postaci worków polietylenowych, które umieszczane są w gruncie w otworze o nachyleniu 2% tak, aby ułatwić doprowadzenie odpadów do nich; najczęściej jako wsad stosowane są gnojówka lub inne ciekłe odpady; powstający biogaz gromadzony jest w innym worku polietylenowym; rozwiązania stosowane w krajach rozwijających się, dlatego obiekty tego typu można znaleźć m.in. w Kolumbii, Argentynie, Wietnamie;
- B. budowane w postaci silosów, np. GAEC Bois Joly, Certitude Energies, AES DANA, Chiemgauer;
- C. kontenerowe, np. Isman and Ducellier, Naskeo-Methajade, Bal Hybrid, EARL Bois Guilbert Omnisolis, Bekon, Bioferm, Kompoferm, Smartferm, Aikan[®] Technology, Biocel, Mobigas Technology, Muckbuster and Flexibuster, Portagester, AmbioGas, SEBAC, Sigarca.

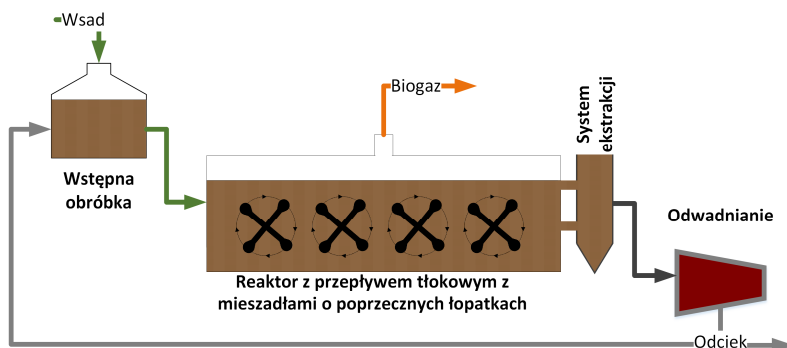
Rozwiązania konstrukcyjne reaktorów do fermentacji suchej mogą być również klasyfikowane w zależności od liczby etapów procesu technologicznego. W rozwiązaniach jednostopniowych wszystkie fazy fermentacji realizowane są w jednym reaktorze (np. Dranco, Valorga, Kompogas), natomiast w dwustopniowych systemach fazy te są rozdzielone i realizowane w osobnych reaktorach. W pierwszym ma miejsce hydroliza, acidogeneza i acetogeneza. Z kolei w drugim reaktorze połączonym szeregowo z pierwszym prowadzona jest metanogeneza (rys. 6.8). Do zalet dwustopniowej fermentacji należy wysoki współczynnik produkcji metanu, większa stabilność procesu, wysoki stopień przefermentowania. Mimo tego ponad 95% komercyjnych instalacji fermentacji metanowej działa jako systemy jednostopniowe, co wynika z prostoty ich konstrukcji i obsługi, a to z kolei przekłada się na obniżenie kosztów inwestycji i ułatwia monitorowanie operacji [12, 49, 50]. Dostępne są następujące komercyjne rozwiązania dwustopniowe pracujące w systemie ciągłym: Linde-KCA (rys. 6.9), Super Blue Box Recycling (SUBBOR) (rys. 6.10). Z kolei system SEBAC (ang. *sequential batch anaerobic composting*) jest przykładem układu dwustopniowego okresowego [12].



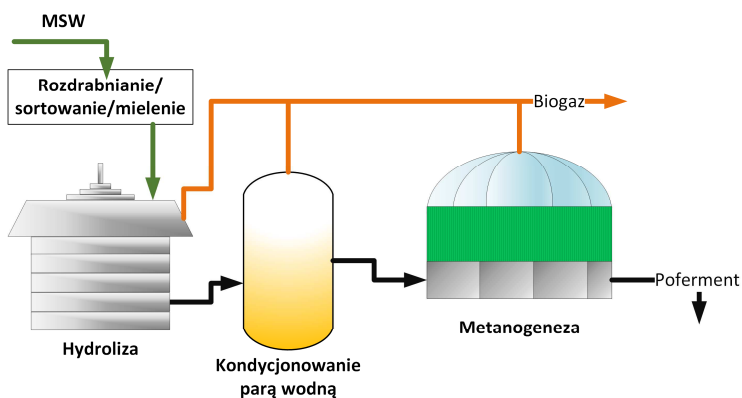
Rys. 6.7. Reaktory do suchej fermentacji okresowej: A) Bekon, B) rurowe z polietylenu; C) GAEC Bois Joly [44-48]



Rys. 6.8. Fermentacja jednostopniowa a dwustopniowa [15, 33]

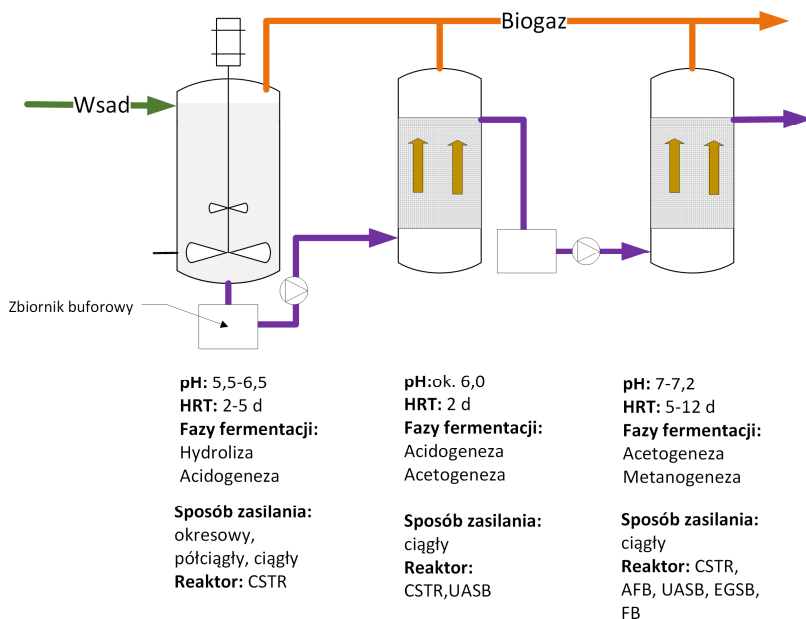


Rys. 6.9. Technologia Linde-KCA [12, 40]



Rys. 6.10. Technologia SUBBOR [12]

W literaturze można znaleźć również informacje o układach trójstopniowych, w których poszczególne fazy fermentacji zachodzą w oddzielnych reaktorach. W pierwszym mają miejsce hydroliza i acidogeneza, w drugim acetogeneza, a w ostatnim metanogeneza [49]. Podobnie jak w przypadku systemów dwustopniowych, strumień odpadów doprowadzanych do systemu trójstopniowego musi zostać poddany wstępnej obróbce mechanicznej (wielkość cząstek < 15 mm), czasami do wsadu dodawana jest woda w celu zapewnienia odpowiedniej zawartości s.m. we wsadzie (maks. 15%). Analogicznie jak we wcześniejszych systemach, faza hydrolizy jest prowadzona najczęściej w reaktorach CSTR. Po hydrolizie materiały jej nieulegające są usuwane w pierwszym zbiorniku buforowym. W nim również mogą zostać skorygowane pH i zawartość LKT. Reaktory CSTR lub UASB są stosowane na drugim stopniu. Odciek z drugiego reaktora następnie kierowany jest do zbiornika buforowego (korekta pH, i stężenia kwasu octowego) (rys. 6.11) [15].



Rys. 6.11. Systemy trójstopniowe [15]

6.3. Produkty fermentacji suchej

6.3.1. Potencjalne kierunki zagospodarowania biogazu

Produkcja biogazu oraz jego skład zależą od fermentowanego wsadu (tab. 6.7 i 6.8). Obok metanu i dwutlenku węgla gaz ten może zawierać zanieczyszczenia w postaci związków siarki (siarkowodór, siarczki, disiarczki, tiole), chlorowcopochodnych węglowodorów, azotu i organicznych związków krzemu [18, 51, 52].

Tabela 6.7. Skład biogazu [18]

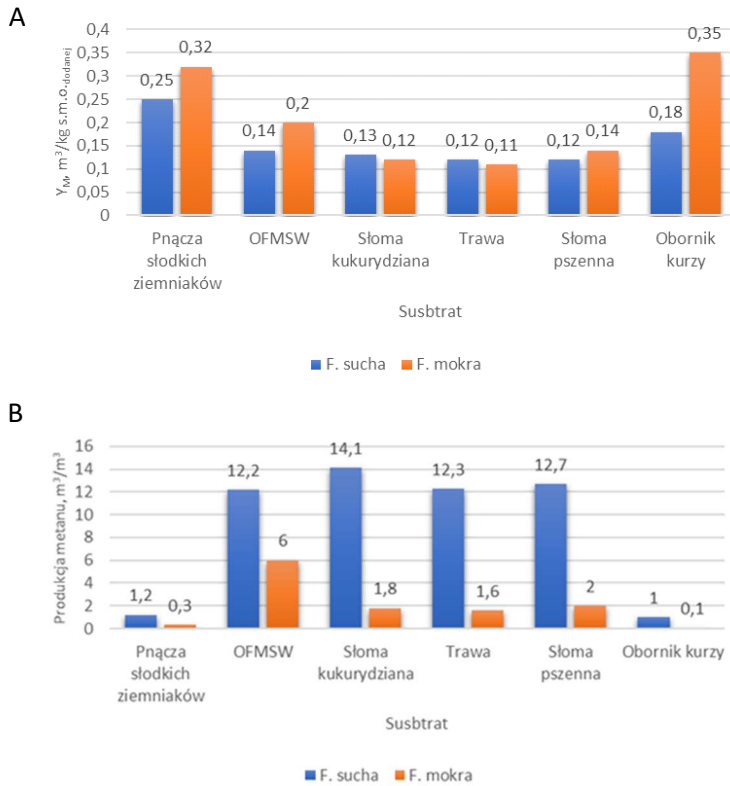
Składnik	Stężenie, % obj.	Komponenty w ilościach śladowych, mg/Nm ³
CH ₄	50-80	BTX: 0-20 Chlor całkowity: 0-100 Całkowity fluor: 0-100 Siloksany: 0-50 Organiczne związki krzemu: < 0,4 Benzen: 0,7-1,3 Toluen: 0,2-0,7
CO ₂	15-50	
O ₂	< 1	
N ₂	< 2	
H ₂	< 2	
H ₂	< 1	
H ₂ S	0-10 000 ppm	

Tabela 6.8. Współczynnik produkcji metanu wybranych odpadów organicznych [51]

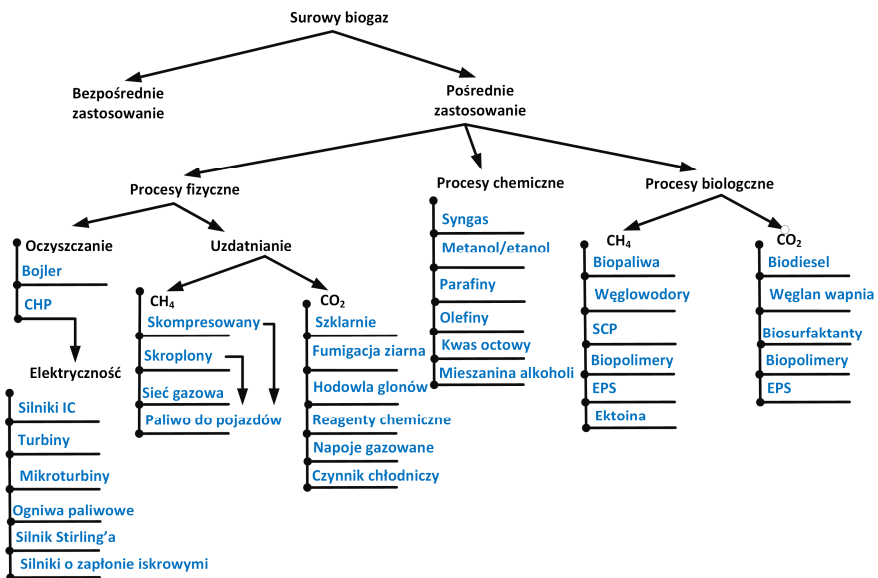
Substrat	s.m., %	s.m.o., %	Y _M , l/kg s.m.o.
Pomiot kurzy	10-30	70-80	300-350
Kiszonka kukurydzy	30-40	90-95	250-450
Trawa	20-30	90-95	300-450
Lucerna	20-25	90-95	300-500
Ziemniaki	20-30	90-95	280-400
Burak cukrowy	15-20	90-95	230-380
Słoma	85-90	80-90	200-250
Odpady warzywne	85-90	80-90	200-251
Odpady organiczne	10-40	75-90	350-450
Odpady z rzeźni	35	90-95	550-650
Osady ściekowe	5-10	75	300-400

Generalnie systemy fermentacji suchej charakteryzują się zdecydowanie niższym współczynnikiem produkcji metanu niż mokre. Jednak tendencja ta ulega zmianie, jeśli produkcja metanu szacowana jest w przeliczeniu na objętość komory fermentacyjnej (rys. 6.12).

Biogaz jest nośnikiem energii, który ma bardzo duży potencjał. Gaz ten może znaleźć zastosowanie w wielu różnych dziedzinach, a kierunek wykorzystania gazu uzależniony jest od jego składu. Dwutlenek węgla obniża kaloryczność nośnika energii, podczas gdy siarkowodór, para wodna i siloksany powodują korozję części mechanicznych urządzeń. Usunięcie wymienionych składników biogazu powoduje nie tylko zwiększenie jego wartości opałowej (do 35,8 MJ/m³), ale rozszerza możliwości jego zastosowania (rys. 6.13).



Rys. 6.12. Produkcja metanu z różnych substratów w przeliczeniu na: A) suchą masę organiczną; B) objętość komory fermentacyjnej [17]



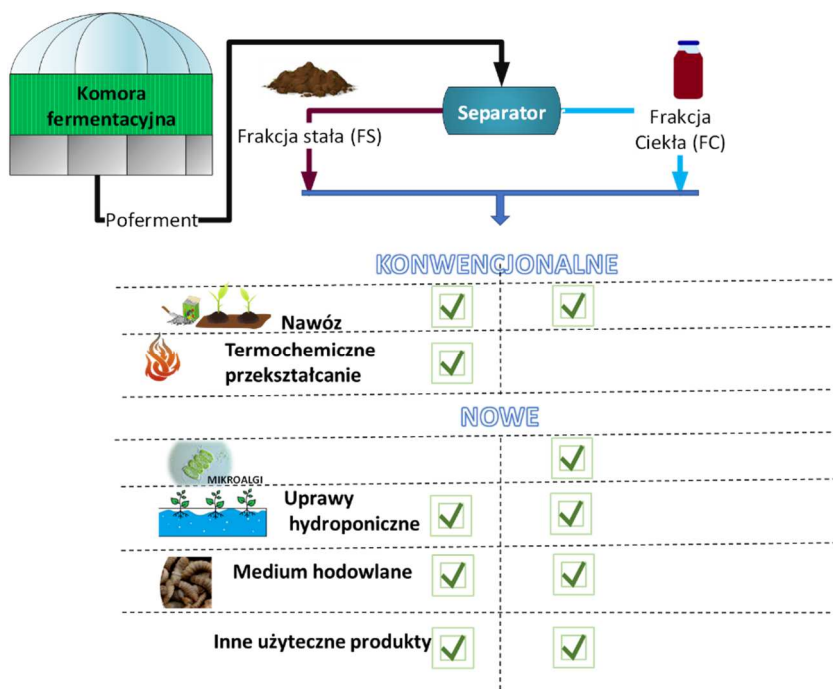
Rys. 6.13. Kierunki zagospodarowania biogazu [53]

Biogaz może być stosowany bezpośrednio lub po przetworzeniu na drodze przemian biologicznych lub procesów fizycznych czy chemicznych. Działania te poprawiają jakość biogazu i/lub prowadzą do przetworzenia biogazu do innych użytecznych produktów. Procesy fizyczne obejmują oczyszczania biogazu lub jego uzdatnianie/uszlachetnianie. W pierwszym przypadku z biogazu usuwane są woda, siarkowodor i siloksany, czyli te składniki, które mogą powodować korozję urządzeń, w których biogaz mógłby być spalany, czyli w bojlerach, jednostkach CHP, silnikach o zapłonie iskrowym. Dla pierwszych rekomendowane jest obniżenie stężenia siarkowodoru poniżej 1000 ppm, dla drugich poniżej 250 ppm, a dla ostatnich z wymienionych do 100 ppm. Uzdatnianie/uszlachetnianie biogazu ma za zadanie usunięcie z niego dwutlenku węgla, co możliwe jest dzięki zastosowaniu różnych technologii bazujących m.in. na absorpcji, adsorpcji, procesach membranowych. Produktami przemian są biometan (zawartość metanu > 90%) oraz wydzielony dwutlenek węgla. Biometan może być następnie skroplony lub sprężony i wtłoczony do sieci gazowej lub wykorzystany jako paliwo w samochodach. Z kolei dwutlenek węgla może być stosowany w szklarniach, do fumigacji ziarna, produkcji glonów. W tym ostatnim przypadku biomasa glonów może znaleźć zastosowanie jako substrat do fermentacji metanowej, a także do produkcji biodiesla, żywności (SCP), reagentów chemicznych oraz nutraceutyków. Dwutlenek węgla może również być wykorzystany do produkcji mocznika, metanolu, eteru dimetylowego (DME) i syntetycznych paliw. Znajduje również zastosowanie w przemyśle spożywczym do produkcji napojów gazowanych, jak również jako czynnik chłodniczy. Z kolei procesy chemiczne, a dokładnie reforming, pozwalają na przekształcenie biogazu w syngaz, czyli mieszaninę wodoru (40-70%), CO₂ (15-25%), CO (1-2%), który następnie na drodze różnych przemian, m.in. katalitycznych, procesu Fischera-Tropscha czy fermentacji, może być wykorzystywany do produkcji benzyny i oleju napędowego, przekształcany do metanolu i dimetyloetenu czy wyższych alkoholi, produkcji różnych olefin i parafin. Natomiast na drodze przemian biologicznych metan z biogazu może być przekształcany w takie biopaliwa, jak: etanol, butanol i etanol, ektoiny (stabilizator kwasów nukleinowych, białek i kompleksów DNA-białko i biologiczna ochrona przed promieniowaniem; ma szerokie zastosowanie w takich branżach, jak medycyna, dermatologia, kosmetologia i odżywianie), SCP, zewnątrzkomórkowe polisacharydy (ze względu na koloidalny i adhezyjny charakter EPS stosuje się je w żywności, tekstyliach, farmaceutykach), biopolimery (PHA/PHB). Z kolei dwutlenek węgla może być stosowany do produkcji biodiesla (pośrednio dzięki hodowli glonów), może być wtrącany w wyniku biomineralizacji do węglanu wapnia (bakterie *Bacillus sp.* wykazują te właściwości), produkcji PHA przez bakterie sekwestrujące dwutlenek węgla [11, 18, 53-55].

6.3.2. Potencjalne kierunki zagospodarowania pofermentu

Jakość oraz właściwości pofermentu zależą od wsadu oraz warunków prowadzenia procesu. W konwencjonalnych rozwiązaniach poferment najczęściej bezpośrednio lub po ustabilizowaniu w warunkach tlenowych wykorzystywany jest w rolnictwie. Przemawia za tym wysoka zawartość w nim nutrientów, substancji organicznej, w tym m.in. kwasów fulwowych i huminowych, co stymuluje wzrost

roślin. Jednak długotrwała aplikacja do gleb pofermentu powinna być monitorowana, tym bardziej, że nadmierne jego stosowanie w tym celu budzi obawy związane z ryzykiem przedostawania się do środowiska gruntowo-wodnego metali ciężkich oraz nadmiernym wzrostem w nim stężenia nutrientów. Sytuację dodatkowo komplikuje fakt, że jego ilość ciągle rośnie, co jest bezpośrednio związane ze wzrostem przepustowości instalacji przetwarzających odpady. Z tego względu w ostatnich latach rozwijane są nowe kierunki zagospodarowania pofermentu zgodne z koncepcją gospodarki cyrkulacyjnej (rys. 6.14).



Rys. 6.14. Kierunki zagospodarowania pofermentu [56-61]

Powstała po separacji stała frakcja może być wykorzystywana w procesach termochemicznych lub też do hodowli *Hermetia illucens*. W pierwszym przypadku poferment może być substratem w procesach gazyfikacji, pirolizy lub karbonizacji hydrotermalnej (HTC), a produktami zachodzących przemian są energia i inne użyteczne produkty, takie jak np. biowęgiel oraz syngaz. Z wymienionych metod termicznych szczególnie obiecująca jest karbonizacja hydrotermalna, która w przeciwieństwie do innych metod nie wymaga wstępnego wysuszenia wsadu, a jej produktem jest hydrowęgiel o wartości opałowej kształtującej się w zakresie od 15 do 35 MJ/kg. Powstały hydrowęgiel może być wykorzystywany jako dodatek do gleby, materiał funkcjonalny, adsorbent lub paliwo stałe. Wstępne badania wykazały, że hydrowęgiel miał pozytywny wpływ na właściwości gleby, promował sekwestrację węgla, poprawiał wzrost roślin i wpływał pozytywnie na populację mikroorganizmów. Jednak wymagane są dalsze badania w celu określenia jego potencjału i możliwości praktycznego zastosowania w przemyśle. Z kolei za zastosowaniem

pofermentu w hodowli muchy czarnej przemawia przede wszystkim w porównaniu do konwencjonalnych systemów niższa emisja gazów cieplarnianych, niższa emisja amoniaku i mniejszy ślad węglowy (nawet 2-5 razy niższy). Larwy much mogą być wykorzystane jako pokarm dla ryb lub drobiu. Poferment może być również podłożem do uprawy grzybów i hodowli bezkręgowców. Przykładowo, faza stała wydzielona z pofermentu uzyskanego w wyniku fermentacji obornika bydłęcego i odpadów żywności była z powodzeniem zastosowana do hodowli *Pleurotus ostreatus*. Jednak sukces hodowli uzależniony był od zawartości suchej masy, dla której wartości powyżej 30% obserwowano zahamowanie wzrostu grzybów, co prawdopodobnie było związane z dużą zawartością soli w pofermencie.

Szczególnie interesującą kwestią w tym kierunku zastosowania pofermentu jest to, że pozyskana w ten sposób grzybnia może być stosowana nie tylko jako żywność, ale również wykorzystywana do produkcji wartościowych produktów, takich jak np. enzymy zdolne do degradacji ligninocelulozowego materiału, produkcji lotnych kwasów tłuszczowych oraz prekursorów biopaliw, co więcej, pofermentat po procesie może być z powodzeniem zastosowany jako środek poprawiający właściwości gleby lub poddany kompostowaniu. Podejście takie pozwala na zamykanie recyklingu materiałów i w pełni wpisuje się w koncepcje gospodarki obiegu zamkniętego. Innym interesującym kierunkiem zagospodarowania pofermentu jest wykorzystanie go jako medium do hodowli mikroalg (np. *Scenedesmus obliquus*, *Chlorella vulgaris*). Tak wytworzona biomasa może być następnie zastosowana do produkcji bioetanolu lub być źródłem pożywienia np. dla bydła, a w przypadku hodowli mikroorganizmów olejogennych być substratem do produkcji biodiesla. Możliwość zastosowania pofermentu do hodowli alg może być ograniczona takimi jego właściwościami, jak: mętność, zbyt wysokie stężenie amoniaku i lotnych związków organicznych, soli, metali ciężkich. Jednym ze sposobów przewyżczenia wspomnianych ograniczeń jest rozcieńczenie pofermentu. Przykładowo dla *Neochloris oleoabundans* najwyższą szybkość wzrostu alg uzyskano przy 50-krotnym rozcieńczeniu, a dla *Scenedesmus bijuga* przy 20-krotnym. Jednym z najważniejszych czynników wpływających na produkcję biomasy alg jest źródło pochodzenia osadów przefermentowanych (tab. 6.9) [56-61].

Tabela 6.9. Produkcja biomasy w zależności od źródła pochodzenia pofermentu [56]

Gatunek alg	Źródło pochodzenia pofermentu	Produkcja biomasy alg mg/(ld)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Z fermentacji gnojowicy świńskiej	124-311
<i>Neochloris oleoabundans</i>	Z kofermentacji serwatki z gnojownicą bydłą	490-640
<i>Chlorella vulgaris</i>		220-260
<i>Scenedesmus obliquus</i>		200-240
<i>Pavlova lutheri</i>		15-17
<i>Chlorella sorokiniana</i>	Mieszanka osadów przefermentowanych oraz osadu czynnego z komunalnej oczyszczalni ścieków	300
<i>Auxenochlorella protothecoides</i>		> 300

Poferment może stanowić również zrównoważone i alternatywne podłoże uprawowe dla wzrostu i hodowli w uprawach hydroponicznych, m.in. sałaty, ziół, pomidorów i ogórków. Jednak prowadząc w ten sposób proces, należy liczyć się z możliwością akumulacji azotanów w liściach. Problem ten można rozwiązać, stosując betainę. Poferment można również wykorzystywać jako medium w hodowli mikroorganizmów zdolnych do akumulacji polihydroksyalkanian (PHA), np. *Cupriavidus necator* H16, *Synechocystis salina*. Wytworzone w ten sposób polimery następnie mogłyby być stosowane do wytwarzania bioplastiku. Ponadto poferment może być stosowany jako podłoże w ogniach mikrobiologicznych do produkcji energii elektrycznej [56-61].

Podsumowanie

Sucha fermentacja jest interesującą opcją dla odzysku energii z odpadów organicznych, która cieszy się coraz większą popularnością w miarę opracowywania nowych rozwiązań konstrukcyjnych bioreaktorów. Wciąż jednak potrzebne są dalsze badania ukierunkowane na dynamikę rozwoju konsorcjów mikroorganizmów, transfer wody, reologię, niejednorodność substratów i ich obróbkę wstępną. Równie istotne są badania nad możliwością kofermentacji różnych substratów czy wpływem kondycjonowania na proces, tak aby ułatwić rozruch instalacji i poprawić efektywność procesu mierzoną współczynnikiem produkcji metanu oraz stopniem przefermentowania. Kolejnym ważnym aspektem badań, istotnym z punktu widzenia rozprzestrzenienia się technologii, jest rozwój metod ciągłego monitoringu procesu, które nie tylko ułatwiłyby jego kontrolę, ale przede wszystkim pozwoliłyby na zwiększenie jego wydajności. Równie istotne jest opracowanie protokołów do oceny ogromnego potencjału metanowego.

Biogaz pozyskiwany z odpadów organicznych ma potencjał nie tylko jako nośnik energii, ale również substrat do wytwarzania wielu wartościowych produktów. Głównym wyzwaniem w jego rozwoju są kwestie związane z jego przechowywaniem, usuwaniem z niego zanieczyszczeń oraz zwiększaniem poziomu jego czystości. Wydaje się, że wysiłki powinny być ukierunkowane na rozwój alternatywnych sposobów jego uzdatniania i wykorzystania.

Komercyjne wykorzystanie pofermentu jest trudnym zadaniem. Niezbędne są dalsze badania w celu określenia wpływu substratów i warunków prowadzenia procesu na jego właściwości, a w konsekwencji na otrzymywany z niego produkt. Ostatnie prace podkreślają obecność i ryzyko związane z pojawiającymi się nowymi zanieczyszczeniami w fermentowanych substratach. Dostępne są jednak ograniczone badania na temat losu tych zanieczyszczeń w waloryzowanych produktach pochodzących z pofermentatu i jego potencjalnym zagrożeniu dla zdrowia ludzkiego i środowiska.

Integracja fermentacji metanowej odpadów organicznych z późniejszą technologią waloryzacji głównych jej produktów wpisuje się tym samym w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym, w którym biorafinerie odpadowe byłyby kluczowym elementem.

Podziękowania

Rozdział opracowany w ramach działań statutowych BS/PB-400-301/22.

Literatura

- [1] Campuzano R., González-Martínez S., Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review, *Waste Management* 2016, 54, 3-12.
- [2] Nayono S.E., Winter J., Gallert C., Anaerobic digestion of pressed off leachate from the organic fraction of municipal solid waste, *Waste Management* 2010, 30, 1828-1833.
- [3] Vasco-Correa J., Khanal S., Manandhar A., Shah A., Anaerobic digestion for bioenergy production: Global status, environmental and techno-economic implications, and government policies, *Bioresource Technology* 2018, 247, 1015-1026.
- [4] Kim D., Oh S., Continuous high-solids anaerobic co-digestion of organic solid wastes under mesophilic conditions, *Waste Management* 2011, 31, 1943-1948.
- [5] Grosser A., Biogaz jako źródło energii do suszenia osadów w oczyszczalniach ścieków, *Materiały XI Konferencji Suszenie i termiczne przekształcanie osadów ściekowych, Gniew/Grudziądz* 2017, 49-65.
- [6] Tyagi V.K., Fdez-Güelfo L.A., Zhou Y., Álvarez-Gallego C.J., Garcia L.R., Ng W.J., Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Progress and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018, 93, 380-399.
- [7] Grosser A., Neczaj E., Sewage sludge and fat rich materials co-digestion – Performance and energy potential, *Journal of Cleaner Production* 2018, 198, 1076-1089.
- [8] Grosser A., Worwag M., Neczaj E., Kamizela T., Co-digestion of organic fraction of municipal solid waste with different organic wastes: A review, *Proceedings of the Environmental Engineering IV*, 2013, 231-242.
- [9] Kothari R., Pandey A.K., Kumar S., Tyagi V.V., Tyagi S.K., Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, 39, 174-195.
- [10] André L., Pauss A., Ribeiro T., Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific and technological hurdles, *Bioresource Technology* 2018, 247, 1027-1037.
- [11] Khuntia H.K., Paliwal A., Kumar, D.R., Chanakya H.N., Review on solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass and organic solid waste, *Environmental Monitoring and Assessment* 2022, 194.
- [12] Fagbohungebe M.O., Dodd I.C., Herbert B.M.J., Li H., Ricketts L., Semple K.T., High solid anaerobic digestion: Operational challenges and possibilities, *Environmental Technology and Innovation* 2015, 4, 268-284.
- [13] Akinbomi J.G., Patinvoh R.J., Taherzadeh M.J., Current challenges of high-solid anaerobic digestion and possible measures for its effective applications: a review, *Biotechnology for Biofuels Bioproducts* 2022, 15, 1-13.
- [14] Paritosh K., Yadav M., Kesharwani N., Patee Karthykeyan O.P., Balan V., Vivekanand V., Strategies to improve solid state anaerobic bioconversion of lignocellulosic biomass: an overview, *Bioresource Technology* 2021, 331, 125036.
- [15] Van D.P., Fujiwar T., Tho B.L., Toan P.P.S., Minh G.H., A review of anaerobic digestion systems for biodegradable waste: Configurations, operating parameters, and current trends, *Environmental Engineering Research* 2020, 25, 1-17.
- [16] Vyas S., Prajapati P., Shah A.V., Srivastava V.K., Varjani S., Opportunities and knowledge gaps in biochemical interventions for mining of resources from solid waste: A special focus on anaerobic digestion, *Fuel* 2022, 311, 122625.

- [17] Rocamora I., Wagland S.T., Villa R., Simpson E.W., Fernández O., Bajón-Fernández, Y., Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance, *Bioresource Technology* 2020, 299, 122681.
- [18] Iglesias R., Muñoz R., Polanco M., Díaz I., Susmozas A., Moreno A.D., Guirado M., Carreras N., Ballesteros M., Biogas from anaerobic digestion as an energy vector: Current upgrading development, *Energies* 2021, 14, 1-30.
- [19] Ochieng R., Gebremedhin A., Sarker S., Integration of waste to bioenergy conversion systems: A critical review, *Energies* 2022, 15, 7, 2697.
- [20] Ashokkumar V., Flora G., Venkatkarthick R., Senthil Kannan K., Kuppam C., Stephy G.M., Kamyab H., Chen W.-H., Thomas J., Ngamcharussrivichai C., Advanced technologies on the sustainable approaches for conversion of organic waste to valuable bioproducts: Emerging circular bioeconomy perspective, *Fuel* 2022, 324, 124313.
- [21] Sayara T., Sánchez A., A review on anaerobic digestion of lignocellulosic wastes: Pretreatments and operational conditions, *Applied Sciences* 2019, 9, 21, 4655.
- [22] Cai Y., Zheng Z., Schäfer F., Stinner W., Yuan X., Wang H., Cui Z., Wang X., A review about pretreatment of lignocellulosic biomass in anaerobic digestion: Achievement and challenge in Germany and China, *Journal of Cleaner Production* 2021, 299, 126885.
- [23] Ferraro A., Massini G., Miritana V.M., Rosa S., Signorini A., Fabbicino M., A novel enrichment approach for anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Process performance enhancement through an inoculum habitat selection, *Bioresource Technology* 2020, 313, 123703.
- [24] Orlando M.Q., Borja V.M., Pretreatment of animal manure biomass to improve biogas production: A review, *Energies* 2020, 13, 14, 3573.
- [25] Ren L., Kong X., Su J., Zhao D., Dong W., Liu C., Liu C., Luo L., Yan B., Oriented conversion of agricultural bio-waste to value-added products – A schematic review towards key nutrient circulation, *Bioresource Technology* 2022, 346, 126578.
- [26] Zamri M.F.M.A., Hasmady S., Akhlar A., Ideris F., Shamsuddin A.H., Mofijur M., Fattah I.M.R., Mahlia T.M.I., A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 137, 110637.
- [27] Ajay C.M., Mohan S., Dinesha P., Decentralized energy from portable biogas digesters using domestic kitchen waste: A review, *Waste Management* 2021, 125, 10-26.
- [28] Shah A.V., Singh A., Sabyasachi Mohanty S., Srivastava V.K., Varjani S., Organic solid waste: Biorefinery approach as a sustainable strategy in circular bioeconomy, *Bioresource Technology* 2022, 349, 126835.
- [29] Banerjee N., *Biomass to energy – an analysis of current technologies, Prospects, and Challenges*, Springer US, 2022, ISBN 0123456789.
- [30] Franca L.S., Bassin J.P., The role of dry anaerobic digestion in the treatment of the organic fraction of municipal solid waste: A systematic review, *Biomass and Bioenergy* 2020, 143, 105866.
- [31] Issah A.A., Kabera T., Kemausuor F., Biogas optimisation processes and effluent quality: A review, *Biomass and Bioenergy* 2020, 133, 105449.
- [32] Lü F., Wang Z., Zhang H., Shao L., He P., Anaerobic digestion of organic waste: Recovery of value-added and inhibitory compounds from liquid fraction of digestate, *Bioresource Technology* 2021, 333, 125196.
- [33] Cremonese P.A., Teleken J.G., Weiser Meie T.R., Alves H.J., Two-stage anaerobic digestion in agroindustrial waste treatment: A review, *Journal of Environmental Management* 2021, 281, 111854.
- [34] Ziemiński K., Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms, *African Journal of Biotechnology* 2012, 11, 4127-4139.
- [35] Gallert C., Winter J., *Bacterial metabolism in wastewater treatment systems, w: Environmental Biotechnology: Concepts and Applications*, H.-J. Jördening, J. Winter, (eds.), Wiley VCH, Weinheim 2005, ISBN 9783527604289.

- [36] Ajayi-banji A., Rahman S., A review of process parameters influence in solid-state anaerobic digestion: Focus on performance stability thresholds, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022, 167, 112756.
- [37] Mahmudul H.M., Rasul M.G., Akbar D., Narayanan R., Mofijur M., Food waste as a source of sustainable energy: Technical, economical, environmental and regulatory feasibility analysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022, 166, 112577.
- [38] Patinvoh R.J., Dry anaerobic digestion of wastes: Processes and applications, w: *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches*, Taherzadeh M.J., Bolton K., Wong J., Ashok Pandey A., (eds.), Elsevier B.V., 2019, 175-182, ISBN 9780444642004.
- [39] Giwa A.S., Ali N., Vakili M., Guo X., Liu D., Wang K., Opportunities for holistic waste stream valorization from food waste treatment facilities: A review, *Reviews in Chemical Engineering* 2022, 38, 1, 35-53.
- [40] Fu Y., Luo T., Mei Z., Li J., Qiu K., Ge Y., Dry anaerobic digestion technologies for agricultural straw and acceptability in China, *Sustainability* 2018, 10, 4588.
- [41] Zhou H., Wen Z., Solid-state anaerobic digestion for waste management and biogas production, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 2019, 169, 147-168.
- [42] Riya S., Meng L., Wang Y., Gyu Lee C., Zhou S., Toyota K., Hosomi M., Dry anaerobic digestion for agricultural waste recycling, w: *Biogas – Recent Advances and Integrated Approaches*, Abomohra A., Elsayed M., Qin Z., Ji H., Liu Z. (eds.), IntechOpen, London 2021.
- [43] Cuzin N., Farinet J.L., Segretain C., Labat M., Methanogenic fermentation of cassava peel using a pilot plug flow digester, *Bioresource Technology* 1992, 41, 259-264.
- [44] *Bekon Energy for the future, Dry Fermentation*, 2016, 12.
- [45] Lüer M., Installation manual for Low-Cost Polyethylene Tube Digesters, 2010.
- [46] Ortega M., Installation of a Low Cost Polyethylene Biodigester, *Innovation* 2009.
- [47] Bois G., La J., La T., Brosset D., Vrignaud J., Méthanisation agricole Installation en voie sèche à la ferme Dates clés L'exploitation projet de méthanisation ... Méthanisation agricole – Installation en voie sèche à la ferme Comment fonctionne l'installation de méthanisation du GAEC Bois Joly? Pe. 2008, Available online: <https://www.porc-sur-paille.org/exemples-de-fermes/> (30.08.2022).
- [48] Brosse D., Méthanisation en discontinue à la ferme Sommaire, Available online: <https://docplayer.fr/13909758-Gaec-bois-joly-denis-brosset-methanisation-en-discontinue-a-la-ferme.html> (30.08.2022).
- [49] Chatterjee B., Mazumder D., Role of stage-separation in the ubiquitous development of anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019, 104, 439-469.
- [50] Chhandama M.V.L., Chetia A.C., Satyan K.B., Supongsenla A., Ruatpuia J.V., Rokhum S.L., Valorisation of food waste to sustainable energy and other value-added products: A review, *Bioresource Technology. Reports* 2022, 17, 100945.
- [51] Scarlat N., Dallemard J.F., Fahl F., Biogas: Developments and perspectives in Europe, *Renewable Energy* 2018, 129, 457-472.
- [52] Abanades S., Abbaspour H., Ahmadi A., Das B., Ehyaei M.A., Esmaelion F., El Haj Assad M., Hajilounezhad T., Jamali D.H., Hmida A., Ozgoli H.A., Safari S., AlShabi M., Bani-Hani E.H., A critical review of biogas production and usage with legislations framework across the globe, *International Journal of Environmental Science and Technology* 2022, 19, 3377-3400.
- [53] Kapoor R., Ghosh P., Tyagi B., Kumar V., Advances in biogas valorization and utilization systems: A comprehensive review, *Journal of Cleaner Production* 2020, 273, 123052.
- [54] Kougias P.G., Angelidaki I., Biogas and its opportunities – A review, *Frontiers in Environmental Science* 2018, 12, 1-22.
- [55] Khan I.U., Othman M.H.D., Hashim H., Matsuura T., Ismail A.F., Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage, *Energy Conversion and Management* 2017, 150, 277-294.

- [56] Malhotra M., Aboudi K., Pisharody L., Singh A., Banu J.R., Bhatia S.K., Varjani S., Kumar S., González-Fernández C., Kumar S., Singh R., Tyagi V.K., Biorefinery of anaerobic digestate in a circular bioeconomy: Opportunities, challenges and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022, 166, 112642.
- [57] Dutta S., He M., Xiong X., Tsang D.C.W., Sustainable management and recycling of food waste anaerobic digestate: A review, *Bioresource Technology* 2021, 341, 125915.
- [58] Cesaro A., The valorization of the anaerobic digestate from the organic fractions of municipal solid waste: Challenges and perspectives, *Journal of Environmental Management* 2021, 280, 111742.
- [59] Guilayn F., Rouez M., Crest M., Patureau D., Jimenez J., Valorization of digestates from urban or centralized biogas plants: a critical review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2020, 19, 419-462.
- [60] Eraky M., Elsayed M., Qyyum M.A., Ai P., Tawfik A., A new cutting-edge review on the bioremediation of anaerobic digestate for environmental applications and cleaner bioenergy, *Environmental Research* 2022, 213, 113708.
- [61] Wang W., Lee D.J., Valorization of anaerobic digestion digestate: A prospect review, *Bioresource Technology* 2021, 323, 124626.

Recovery of raw materials from organic waste by dry anaerobic digestion

Abstract: The chapter systematizes knowledge of dry anaerobic digestion, factors affecting its efficiency, and types of reactors used for its implementation, including selected commercial solutions. Additionally, the issues of management of biogas and digested sludge were discussed.

Keywords: dry anaerobic digestion, high solid anaerobic digestion, organic waste, biogas, digestate

Rozdział 7

Strategie transformacji termicznej odpadów biodegradowalnych

Szymon Hoffman, Rafał Jasiński

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

e-mail: szymon.hoffman@pcz.pl; rafal.jasinski@pcz.pl

Streszczenie: Ilość wytwarzanych w UE odpadów komunalnych ciągle rośnie, zarówno w liczbach bezwzględnych, jak i w przeliczeniu na jednego mieszkańca. Podobne trendy obserwowane są również w Polsce. W Polsce tylko część odpadów komunalnych (21,5% w 2020 roku) jest kierowana do przetwarzania termicznego. Celem przetwarzania termicznego jest odzysk energii zgodnie z rozwijanymi od lat strategiami UE. Dotychczasowe strategie UE sprzyjały wdrażaniu technologii termicznego przetwarzania odpadów. Najnowsza strategia UE, tzw. Europejski Zielony Ład, wyklucza stosowanie technologii generujących odpady po 2050 roku. Ponieważ spalanie odpadów z użyciem dotychczasowych technologii prowadzi do powstania odpadów poprocesowych, to strategia Zielonego Ładu zmusza do poszukiwania nowych technologii przetwarzania termicznego odpadów biodegradowalnych i może utrudnić upowszechnianie tej formy przetwarzania odpadów.

Słowa kluczowe: odpady, stałe odpady komunalne, odpady biodegradowalne, przetwarzanie termiczne, spalanie, spalarnie odpadów, strategie UE

Wprowadzenie

W Unii Europejskiej strategii termicznego przetwarzania odpadów biodegradowalnych wprowadzane są od kilkadziesiąt lat. Co kilka lat ulegają one modyfikacjom, a ich cele są coraz ambitniejsze. Strategie europejskie są adaptowane w wielu krajach na całym świecie. Celem opracowania jest zwięzłe przedstawienie rozwoju tych strategii.

Instalacje do termicznego przekształcania odpadów komunalnych, zwane potocznie spalarniami odpadów, to obiekty, których budowa często nie ma poparcia społecznego. Argumenty, którymi posługują się przeciwnicy spalarni odpadów, to emisja toksycznych zanieczyszczeń organicznych, pyłów, metali ciężkich i innych zanieczyszczeń, uciążliwość zapachowa, hałas oraz problemy z gospodarką odpadami powstającymi w spalarniach [1].

Systematyczny przegląd danych epidemiologicznych dotyczących wpływu spalarni na zdrowie pokazuje, że w miarę rozwoju technologii wyraźnie maleje emisja szkodliwych substancji ze spalarni. W przypadku instalacji najnowszej generacji nie stwierdza się negatywnego wpływu emisji na zdrowie. W starszych zakładach odnotowywano takie przypadki [2]. W wielu społecznościach wzrasta akceptacja dla termicznego przetwarzania bioodpadów, chociaż zwykle zgoda jest udzielana z zastrzeżeniem „not in my backyard” (nie na moim podwórku). Takie podejście staje się obecnie typową postawą społeczną [3].

Mimo protestów społecznych buduje się coraz więcej instalacji do spalania odpadów, a technologie wykorzystywane podczas termicznego przekształcania są stale udoskonalane. Spalanie może zmniejszyć masę odpadów stałych o 95-96%. Technologie spalania wymagają spełnienia warunku egzotermicznego procesu. To oznacza, że spalany materiał powinien być dobrze wysuszony, mieć odpowiednią kaloryczność. Takie właściwości posiada właściwie przygotowany bioodpad. Zawiera on wystarczającą ilość materii organicznej, aby zapewnić odpowiednią kaloryczność spalanego materiału. Zgodnie z Dyrektywą 2008/98/WE, „bioodpady” oznaczają biodegradowalne odpady ogrodowe i parkowe, odpady spożywcze i kuchenne z gospodarstw domowych, biur, restauracji, hurtowni, stołówek, zakładów żywienia zbiorowego i handlu detalicznego oraz porównywalne odpady z zakładów przetwórstwa spożywczego [4]. W spalarni mogą być również przetwarzane inne odpady zawierające duże ilości materii organicznej. Na skład bioodpadów, ich właściwości fizyczne i chemiczne wpływają takie czynniki, jak warunki klimatyczne, obszar geograficzny, tradycje lokalne oraz aspekty gospodarcze, społeczne i polityczne [5].

7.1. Statystyki bioodpadów

Ilości odpadów komunalnych wytwarzanych w Polsce i Unii Europejskiej od wielu lat utrzymują się na dość stabilnym poziomie, zarówno wyrażonym w jednostkach masy (tab. 7.1), jak i w jednostkach masy na mieszkańca (tab. 7.2).

Tabela 7.1. Porównanie ilości wytwarzanych i przetwarzanych odpadów komunalnych w Polsce i Unii Europejskiej (28 krajów do 2018 r., 27 krajów od 2019 r.), źródło: Eurostat [6]

Rok	Wytworzone odpady komunalne tysiące ton		Przetwarzane odpady komunalne tysiące ton	
	UE	Polska	UE	Polska
2007	261 394	12 264	250 658	10 082
2008	260 904	12 194	250 731	10 037
2009	257 042	12 053	249 482	10 054
2010	249 744	12 032	243 577	10 040
2011	250 706	12 129	244 758	9 828
2012	245 214	12 084	238 878	9 582
2013	242 170	11 295	235 716	9 474
2014	242 788	10 330	236 865	10 331
2015	244 653	10 863	237 760	10 864
2016	248 734	11 654	245 185	11 654
2017	249 377	11 969	245 499	11 969
2018	250 474	12 485	246 668	12 485
2019	223 756	12 753	220 695	12 753
2020	225 732	13 117	221 193	13 117

Tabela 7.2. Porównanie ilości wytwarzanych i przetwarzanych odpadów komunalnych w przeliczeniu na 1 mieszkańca w Polsce i Unii Europejskiej (28 krajów do 2018 r., 27 krajów od 2019 r.), źródło: Eurostat [6]

Rok	Wytworzone odpady komunalne kg per capita		Przetwarzane odpady komunalne kg per capita	
	UE	Polska	UE	Polska
2007	524	322	502	264
2008	521	320	500	263
2009	511	316	496	264
2010	496	316	483	264
2011	498	319	486	258
2012	486	317	473	252
2013	479	297	466	249
2014	478	272	466	272
2015	480	286	467	286
2016	487	307	480	307
2017	487	315	480	315
2018	488	329	481	329
2019	501	336	501	336
2020	505	346	505	346

W Unii Europejskiej stopień zagospodarowania odpadów komunalnych od dawna jest wysoki, bliski 100%. W Polsce tak wysoki stopień zagospodarowania odpadów osiągnięto w 2014 roku, wcześniej był niższy. Dane statystyczne pokazują, że ilość wytwarzanych w UE odpadów komunalnych ciągle rośnie, zarówno w liczbach bezwzględnych, jak i w przeliczeniu na jednego mieszkańca. Podobne trendy obserwowane są w Polsce.

Aktualne statystyki wskazują, że wszystkie odpady komunalne w Polsce są zagospodarowywane. W 2018 roku istniały 2144 punkty selektywnej zbiórki odpadów komunalnych oraz 1410 firm odbierających odpady komunalne.

Zebrane odpady komunalne w 2020 roku poddano następującym procesom [7]:

- odzysk – 7900 tys. ton (60,2%), w tym:
 - recykling – 3499 tys. ton (26,7%),
 - przetwórstwo biologiczne (kompostowanie lub fermentacja) – 1578 tys. ton (12,0%),
 - transformacja termiczna z odzyskiem energii – 2823 tys. ton (21,5%),
- unieszkodliwianie (składowanie) – 5218 tys. ton (39,8%).

Pierwsza instalacja termicznego przekształcania odpadów powstała w Polsce w 2001 roku, a kolejne zaczęły pojawiać się dopiero po 2014 roku. W 2020 roku udział termicznego przekształcania wyniósł około 21,5%. Obecnie planowana jest budowa wielu innych instalacji, dlatego można się spodziewać, że udział tej formy zagospodarowania odpadów będzie stopniowo wzrastał. Jednocześnie ilość odpadów składowanych bez przetwarzania powinna się zmniejszać, zgodnie z unijną strategią „hierarchii odpadów”. W państwach członkowskich UE udział spalania

w przetwarzaniu odpadów komunalnych waha się w granicach od 0 do 55% [8]. W niektórych krajach, takich jak Japonia, zbliża się do 100%.

7.2. Przekształcenie termiczne bioodpadów

Proces spalania odpadów komunalnych jest jednym z ogniw w łańcuchu przemian, jakim poddawane są odpady. Spalanie odpadów to utlenianie materiałów palnych zawartych w przetwarzanej masie. Spalaniu ulegają głównie substancje organiczne zawarte w odpadach. W procesie usuwana jest również woda. W procesie spalania powstają gorące spaliny, z których część energii cieplnej można odzyskać. Jeżeli wartość opałowa odpadów jest wystarczająca, mogą wystąpić samopodtrzymujące się procesy spalania. Nie ma wtedy potrzeby dodawania innych paliw. Głównym celem spalania odpadów jest przetwarzanie odpadów w celu zmniejszenia ich objętości i zagrożenia. Dodatkową korzyścią jest odzysk energii. Należy podkreślić, że odzysk energii staje się coraz ważniejszym celem technologicznym w zakresie spalania odpadów, zgodnie z nowymi celami UE.

Proces spalania odpadów przebiega w trzech kolejnych etapach [9]:

1. Suszenie i odgazowanie w temperaturze 100-300°C.
2. Piroliza i zgazowanie w temperaturze 250-700°C, bez dostępu tlenu.
3. Utlenianie gazów uwolnionych w poprzednich etapach w temperaturach 800-1450°C.

Te poszczególne etapy zwykle nie są rozdzielone i mogą się nakładać. Każda instalacja ma swoje własne wymagania dotyczące spalania odpadów. Spełnienie tych kryteriów zapewnia prawidłowy przebieg procesów w spalarni oraz gwarantuje spełnienie wymagań środowiskowych.

Według [8], najpopularniejsze technologie termicznego przetwarzania odpadów to:

- złoża fluidalne,
- spalarnie rusztowe,
- piece obrotowe,
- systemy pirolizy i zgazowania,
- bardziej specyficzne technologie.

Stałe odpady komunalne mogą być spalane w rusztach ruchomych, piecach obrotowych i złożach fluidalnych, jednak technologia złoża fluidalnego wymaga, aby odpady miały mały, określony zakres wielkości cząstek. Najczęściej spotykane są techniki rusztowe. Oprócz stałych odpadów komunalnych do procesów dodawane są zwykle inne odpady stałe, takie jak: odpady niezawierające substancji niebezpiecznych, odpady niebezpieczne, osady ściekowe i odpady medyczne.

Spalanie jest procesem egzotermicznym. Podczas spalania wytwarzają się gorące gazy, które mogą być źródłem ciepła lub elektryczności. Chłodzenie spalin pozwala na odzyskanie energii. Spaliny muszą być oczyszczone przed ich uwolnieniem do atmosfery. W instalacjach bez odzysku ciepła gazy schładzane są poprzez wtrysk wody lub powietrza.

Większość instalacji odzyskuje ciepło za pomocą kotła, który spełnia dwie funkcje, tj. chłodzenie spalin i przenoszenie ciepła ze spalin do wody, która w kotle zamienia się w parę.

Ilość wytworzonego ciepła i energii elektrycznej zwykle przekracza potrzeby instalacji, a nadwyżka może być odesłana do sieci dystrybucyjnych. Odpady podobne do stałych odpadów komunalnych (odpady o podobnym charakterze do odpadów z gospodarstw domowych, ale pochodzące ze sklepów, biur itp.) mają wartość opałową w zakresie 7,6-12,6 GJ/t [8].

Każda spalarnia wytwarza niebezpieczne gazy spalinowe. Z tego powodu należy zastosować system oczyszczania spalin. Systemy czyszczące są zbudowane z kombinacji pojedynczych jednostek procesowych. Systemy te są zazwyczaj bardzo skomplikowane i składają się z wielu jednostek. Techniki redukcji emisji do atmosfery można podzielić na 6 grup [8]:

1. Techniki ograniczania emisji pyłów.
2. Techniki ograniczania emisji kwaśnych gazów.
3. Techniki ograniczania emisji tlenu azotu.
4. Techniki ograniczania emisji związków organicznych (PCDD, PCDF i PCB).
5. Techniki ograniczania emisji rtęci.
6. Techniki ograniczania emisji innych substancji (jod, brom).

7.3. Strategie transformacji termicznej odpadów biodegradowalnych

Technologie przetwarzania odpadów na energię (WTE-T) są obiecującymi technologiami, zwłaszcza dla krajów rozwiniętych, służącymi do przekształcania odpadów w użyteczną formę energii [10]. W krajach rozwijających się scenariusz może być realizowany z dużymi trudnościami. Zbieranie, transport i utylizacja odpadów stałych to obecnie wyzwania w biedniejszych krajach, takich jak np. Indie [11].

7.3.1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów

Kraje UE są zobowiązane do realizacji strategii UE zawartych w dyrektywach i innych rozporządzeniach. UE wydaje się przodować we wdrażaniu strategii proekologicznych, mimo że ich realizacja obciąża gospodarkę. UE zapewnia krajom członkowskim nie tylko ambitne regulacje, ale także pomoc finansową i gotowe rozwiązania techniczne. Zasady obecnej strategii zostały sformułowane wiele lat temu. Najważniejszym dokumentem jest dyrektywa 2008/98/WE [4], która zdefiniowała terminologię związaną z odpadami i ustanowiła hierarchię postępowania z nimi. Podejście Unii Europejskiej do gospodarowania odpadami w rzeczywistości opiera się na tzw. „hierarchii odpadów”. Hierarchia postępowania z odpadami ustala następującą kolejność priorytetów kształtowania polityki dotyczącej odpadów i zarządzania odpadami na poziomie operacyjnym: zapobieganie, przygotowanie do ponownego użycia, recykling, odzysk oraz, jako najmniej preferowaną opcję, unieszkodliwianie (co obejmuje składowanie i spalanie bez odzysku energii) [4]. Dyrektywa określa zasady gospodarowania odpadami oraz rozszerzoną odpowiedzialność producenta za odpady. Zapowiedziano również opracowanie kilku programów dotyczących zapobieganiu powstawania odpadów w przeszłości.

7.3.2. Najlepsze dostępne techniki – Best Available Techniques BAT (BREF)

Wsparcie techniczne dla strategii UE zapewniają dokumenty opisujące Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). BAT zostały po raz pierwszy wymienione w dyrektywie IPPC w 1996 r.: „Jeżeli norma jakości środowiska wymaga bardziej rygorystycznych warunków niż te, które można osiągnąć przy użyciu najlepszych dostępnych technik, w pozwoleniu wymagane są w szczególności dodatkowe środki, bez uszczerbku dla innych środków, które można podjąć w celu spełnienia standardów jakości środowiska” [12]. UE posiada zestaw wspólnych zasad dotyczących wydawania pozwoleń i kontroli instalacji przemysłowych. Zostały one opisane w Dyrektywie o Emisjach Przemysłowych 2010/75/UE. „Najlepsze dostępne techniki” oznaczają najskuteczniejszy i najbardziej zaawansowany etap rozwoju poszczególnych technik w celu zapewnienia dopuszczalnych wielkości emisji i innych warunków pozwoleń mających na celu zapobieganie oraz, w przypadku gdy jest to niewykonalne, w celu zmniejszenia emisji i wpływu na środowisko jako całość [13]:

- a) „techniki” obejmują zarówno stosowane technologie, jak i sposób, w jaki instalacje są projektowane, budowane, konserwowane, eksploatowane i wycofywane z eksploatacji,
- b) „dostępne techniki” oznaczają te opracowane na skalę, która umożliwi wdrożenie w odpowiednim sektorze przemysłowym, w ekonomicznie i technicznie uzasadnionych warunkach, biorąc pod uwagę koszty i korzyści, niezależnie od tego, czy techniki są stosowane lub produkowane na terenie rozważanego państwa członkowskiego, o ile są one racjonalnie dostępne dla operatora,
- c) „najlepszy” oznacza najskuteczniejszy w osiągnięciu wysokiego ogólnego poziomu ochrony środowiska jako całości.

BAT jest koncepcją dynamiczną, dlatego aktualizacja dokumentów BREF jest procesem ciągłym. Mogą pojawić się nowe środki i techniki, nauka i technologia stale się rozwijają, a nowe procesy są z powodzeniem wprowadzane do przemysłu. W 2019 roku opublikowano najnowsze zalecenia BAT dla spalania odpadów [8]. Obejmują one unieszkodliwianie lub odzysk odpadów w spalarniach odpadów i współspalarniach odpadów oraz unieszkodliwianie lub odzysk odpadów, polegający na obróbce żużli i popiołów paleniskowych ze spalania odpadów.

7.3.3. Gospodarka o obiegu zamkniętym – Circular Economy

Komisja Europejska uruchomiła pierwszy plan działania dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym w 2015 roku [14]. Strategia jest nadal intensywnie rozwijana. Gospodarka odpadami odgrywa bardzo ważną rolę w gospodarce o obiegu zamkniętym. Hierarchia postępowania z odpadami nie zmienia się, ale strategia gospodarki o obiegu zamkniętym preferuje zapobieganie powstawaniu odpadów i ich odzysk. Sposób zbiórki i zagospodarowania odpadów powinien prowadzić do wysokich wskaźników recyklingu i powrotu do gospodarki cennych materiałów. Spalanie odpadów uznaje się za narzędzie niezbędne do przejścia na bardziej zrównoważoną gospodarkę o obiegu zamkniętym, ponieważ pomaga uniknąć składowania odpadów i generuje energię. Jednak technologie wykorzystywane do spalania bioodpadów mają swoje ograniczenia. Stąd główny nacisk kładzie się na ograniczenie wytwarzania

stałych odpadów komunalnych poprzez kontrolę konsumpcjonizmu i marnotrawstwa [15]. Technologie spalania powinny być stosowane dla odpadów komunalnych po procesach odzysku i recyklingu. Pakiet dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym zawiera konkretne propozycje zmiany prawodawstwa UE dotyczącego odpadów w celu poprawy praktyk gospodarowania odpadami, stymulowania recyklingu i innowacji w gospodarce materiałowej oraz ograniczenia wykorzystywania składowania odpadów [14]. Propozycje strategii zapewniają jasną i stabilną politykę umożliwiającą długoterminowe strategie inwestycyjne skupiające się na zapobieganiu, ponownym wykorzystaniu i recyklingu.

W marcu 2020 roku Komisja UE przedstawia pakiet nowych aktów prawnych dotyczących gospodarki o obiegu zamkniętym w ramach Europejskiego Zielonego Ładu. W planie działania UE Komisja zaproponowała nowe akty prawne, dzięki którym na obszarze UE zwiększy się przyjazność dla środowiska produktów rynkowych i ich efektywność energetyczna w całym cyklu życia, począwszy od etapu projektowania, przez użytkowanie, aż po usuwanie i zmianę przeznaczenia. Celem proponowanych działań ma być wzrost udziału zrównoważonych produktów na rynku, promowanie przedsięwzięć biznesowych prowadzących do zielonej transformacji oraz wzmocnienie pozycji konsumentów. Proponowane zmiany dotyczą zwiększenia trwałości i zdolności do recyklingu wyrobów włókienniczych i materiałów budowlanych. Zmiany mają także dotyczyć nowych produktów związanych z wytwarzaniem lub zużyciem energii, takich jak smartfony, tablety, panele słoneczne.

7.3.4. Europejski Zielony Ład (A European Green Deal) – dążenie do bycia pierwszym kontynentem neutralnym dla klimatu

Po raz pierwszy strategię ogłosiła Ursula von der Leyen w 2019 roku, przedstawiając priorytety Komisji Europejskiej na lata 2019-2024 [16]. Nowe szczegóły tej strategii ujawniane są w aktualnych dokumentach UE. W nowej strategii przyjęto, że zmiany klimatyczne i degradacja środowiska są egzystencjalnym zagrożeniem dla Europy i świata. W 2050 roku UE ma być neutralna dla klimatu, a wzrost gospodarczy zostanie oddzielony od wykorzystania zasobów. W tym celu zostanie przeprowadzonych szereg działań, które ochronią środowisko i pobudzą zieloną gospodarkę.

W lipcu 2021 roku Komisja Europejska przedstawiła Radzie UE pakiet „Gotowi na 55”, a w nim propozycje nowych regulacji prawnych. Wyznaczono cel polegający na zmniejszeniu do 2030 roku emisji gazów cieplarnianych o co najmniej 55% w porównaniu do poziomu z roku bazowego 1990 oraz na osiągnięciu pełnej neutralności klimatycznej do 2050 roku. Cele te są wiążące dla państw członkowskich UE. Pakiet „Gotowi na 55” obejmuje wnioski ustawodawcze w następujących obszarach [17]:

- unijnego systemu handlu uprawnieniami do emisji (EU ETS),
- wspólnego wysiłku redukcyjnego,
- użytkowania gruntów i leśnictwa (LULUCF),
- infrastruktury paliw alternatywnych,
- mechanizmu dostosowywania cen na granicach z uwzględnieniem emisji CO₂,
- Społecznego Funduszu Klimatycznego (SCF),

- RefuelEU Aviation i FuelEU Maritime,
- norm emisji CO₂ dla aut i furgonetek,
- opodatkowania energii,
- energii odnawialnej,
- efektywności energetycznej.

Projekty nowych regulacji zostały przyjęte przez Radę UE i trafiły do fazy konsultacji. W czerwcu 2022 roku Rada Unii Europejskiej ogłosiła, że ustalono wspólne stanowisko w pięciu obszarach:

1. unijnego systemu handlu uprawnieniami do emisji,
2. podziału wysiłków między państwami członkowskimi w sektorach nieobjętych ETS (ESR),
3. użytkowania gruntów i leśnictwa,
4. Społecznego Funduszu Klimatycznego,
5. nowych norm emisji CO₂ dla samochodów osobowych i dostawczych.

Niektóre z proponowanych rozwiązań mają rewolucyjny charakter. Na przykład zaproponowano nowe normy emisji CO₂ dla samochodów osobowych i dostawczych. W tym obszarze ogólnounijne cele redukcyjne na 2030 rok mają zostać zwiększone, a nowy cel redukcyjny na 2035 rok ma sięgnąć 100%. Oznacza to, że od 2035 roku nie będzie już można wprowadzać do obrotu w UE samochody osobowe ani dostawcze z tradycyjnymi silnikami spalinowymi.

Za wcześnie jest na ocenę wpływu nowej strategii na gospodarowanie bioodpadami. Prace nad nowymi dyrektywami wciąż trwają. Po formalnym zakończeniu trójstronnych uzgodnień między Radą UE, Parlamentem UE i Komisją UE nowe akty prawne zostaną ogłoszone i staną się prawem obowiązującym w państwach UE. Część aktów prawnych związanych z pakietem „Gotowi na 55” jest dopiero uzgadnianiana na szczeblu ministerialnym państw członkowskich. Do nich należy dyrektywa dotycząca OZE. Znane są wytyczne: proponuje się, aby do 2030 r. podnieść obecny unijny cel, którym jest udział odnawialnych źródeł energii w ogólnym koszyku energetycznym, z 32% do co najmniej 40%. Do OZE zalicza się także energetyczne przetwarzanie odpadów, zatem ta dyrektywa może mieć wpływ na upowszechnienie tego sposobu zagospodarowania odpadów biodegradowalnych. Należy jednak podkreślić, że w strategii Zielonego Ładu ostatecznym celem jest zeroemisyjność gospodarki. Nie wiadomo, jak w tej strategii zostanie potraktowane termiczne przetwarzanie odpadów w perspektywie po 2050 roku. Podczas termicznej obróbki odpadów powstają emisje do środowiska. Emisje do atmosfery są szczególnie wysokie i nie można ich uniknąć przy obecnym stanie techniki. W wyniku przemian termicznych powstają także odpady stałe – żużle i popioły paleniskowe. Istnieje uzasadniona obawa, że po 2050 roku termiczne przetwarzanie odpadów nie będzie mogło być prowadzone w technologiach wykorzystywanych obecnie. Znalazienie nowych technologii może być dużym wyzwaniem dla strategii BAT w przyszłości.

Wnioski

Przedstawiony powyżej zwięzły przegląd strategii związanych z przetwarzaniem termicznym odpadów biodegradowalnych prowadzi do następujących wniosków:

1. Ilość wytwarzanych w UE odpadów komunalnych ciągle rośnie, zarówno w liczbach bezwzględnych, jak i w przeliczeniu na jednego mieszkańca. Podobne trendy obserwowane są w Polsce.
2. W Polsce tylko część odpadów komunalnych (21,5% w 2020 r.) jest kierowana do przetwarzania termicznego. Celem przetwarzania termicznego jest odzysk energii zgodnie z rozwijanymi od lat strategiami UE.
3. Dotychczasowe strategie UE sprzyjały wdrażaniu technologii termicznego przetwarzania odpadów.
4. Najnowsza strategia UE, tzw. Europejski Zielony Ład, wyklucza stosowanie technologii generujących odpady po 2050 roku. Ponieważ spalanie odpadów z użyciem dotychczasowych technologii prowadzi do powstania odpadów poprocesowych, to strategia Zielonego Ładu zmusza do poszukiwania nowych technologii termicznego przetwarzania odpadów biodegradowalnych i może utrudnić upowszechnianie tej formy przetwarzania odpadów.

Podziękowania

Badania naukowe sfinansowano z subwencji statutowej dla Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej w latach 2020-2022: BS/PB-400-301/20, BS/PB-400-301/21, BS/PB-400-301/22.

Literatura

- [1] Wielgosiński G., Energia uwieczniona w odpadach. I co dalej? Przegląd Komunalny 2017, 10, 27-30.
- [2] Negri E., Bravi F., Catalani S., Guercio V., Metruccio F., Moretto A., La Vecchia C., Apostoli P., Health effects of living near an incinerator: A systematic review of epidemiological studies, with focus on last generation plants, Environmental Research 2020, 184, 109305.
- [3] Xu M., Lin B., Exploring the “not in my backyard” effect in the construction of waste incineration power plants – based on a survey in metropolises of China, Environmental Impact Assessment Review 2020, 82, 106377.
- [4] Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste, OJ L 312/3 (22.11.2008).
- [5] Di Maria F., Sisani F., Contini S., Are EU waste-to-energy technologies effective for exploiting the energy in bio-waste? Applied Energy 2018, 230, 1557-1572.
- [6] Eurostat, <https://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/data>.
- [7] GUS, Środowisko, Warszawa 2021.
- [8] Neuwahl F., Cusano G., Gómez Benavides J., Holbrook S., Roudier S., Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), EUR 29971 EN, Publications Office of the European Union 2021, Luxembourg, DOI: 10.2760/761437, JRC118637.
- [9] Branchini L., Waste-to-Energy, Springer International Publishing, Switzerland 2015.
- [10] Moya D., Aldás C., López G., Kaparaju P., Municipal solid waste as a valuable renewable energy resource: a worldwide opportunity of energy recovery by using waste-to-energy technologies, Energy Procedia 2017, 134, 286-295.
- [11] Kalyani K., Pandey K., Waste to energy status in India: a short review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2014, 31, 113-120.
- [12] IPCC, Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), OJ L 257, 10/10/1996, 0026-0040.

- [13] Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control), OJ L 334/17 (17.12.2010).
- [14] Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions Closing the loop – An EU action plan for the Circular Economy, COM 2015, 614 final (2.12.2015).
- [15] Abbasi S.A., The myth and the reality of energy recovery from municipal solid waste, *Abbasi Energy, Sustainability and Society* 2018, 8, 36.
- [16] Von der Leyen U., A Union that strives for more; My agenda for Europe, Political guidelines for the next European Commission 2019-2024 (16 July 2019).
- [17] Strona internetowa Rady UE, www.consilium.europa.eu/pl/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/ (31.10.2022).

Strategies for the thermal transformation of biodegradable waste

Abstract: The amount of municipal waste generated in the EU is constantly increasing, both in absolute numbers and per capita. Similar trends are observed in Poland. In Poland, only a part of municipal waste (21.5% in 2020) is sent for thermal processing. The purpose of thermal processing is to recover energy, in line with the EU strategies developed over the years. Previous EU strategies have favored the implementation of thermal waste treatment technologies. The latest EU strategy, the so-called The European Green Deal excludes the use of waste-generating technologies after 2050. As waste incineration using existing technologies leads to the generation of post-process waste, the Green Deal strategy forces to search for new technologies for thermal processing of biodegradable waste and may hinder the popularization of this form of waste treatment.

Keywords: waste, municipal solid waste, biodegradable waste, thermal treatment, incineration, waste incineration plants, EU strategies

Rozdział 8

Wpływ ekstrakcji roztworem EDTA na biodostępność i mobilność metali w glebie

Beata KARWOWSKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: beata.karwowska@pcz.pl

Streszczenie: Obecność metali ciężkich w glebach stwarza poważne zagrożenie ze względu na możliwość transportu tych szkodliwych pierwiastków do łańcucha troficznego. Celem prezentowanych badań była ocena wpływu ekstrakcji gleby za pomocą 0,1 M wodnego roztworu EDTA na formy chemiczne (w tym mobilne) metali oraz ich biodostępność. Próbkę gleby pobraną na obszarze przemysłowym poddano ekstrakcji, a następnie w obu typach gleby – przed i po ekstrakcji – oznaczono całkowitą zawartość wybranych metali ciężkich (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb), ich formy chemiczne (metodą ekstrakcji sekwencyjnej według procedury BCR) i biodostępne (metodą jednoetapowej ekstrakcji 1 M HCl). Analizowana gleba zawierała znaczne ilości badanych metali, a ich ilości można uszeregować w następującej kolejności: $Pb \geq Zn > Cu \geq Cd > Ni$. Największe zagrożenie dla środowiska związane jest z obecnością w badanej glebie kadmu i ołowiu, których zawartość przekracza limity ustalone dla gleb obszarów przemysłowych. Dodatkowo oznaczono znaczne udziały metali ciężkich w formach biodostępnych oraz chemicznych uznawanych za mobilne. Nie zaobserwowano jednoznacznej korelacji między zawartością analizowanych metali w formach mobilnych i biodostępnych. Proces ekstrakcji roztworem EDTA spowodował zmniejszenie zawartości wszystkich metali, a efektywność procesu układała się w kolejności: $Zn \geq Pb > Ni > Cd > Cu$ i wynosiła odpowiednio 40, 39, 32, 21 i 13%. Proces ekstrakcji powodował zmniejszenie zawartości metali we wszystkich frakcjach biodostępnych oraz chemicznych. Udziały metali we frakcjach mobilnych zmniejszały się na korzyść frakcji unieruchomionych i bardziej stabilnych w środowisku. Po procesie wymywania metali z gleby zaobserwowano wyraźną tendencję do wyrównywania zawartości badanych metali ciężkich we frakcjach mobilnych i biodostępnych.

Słowa kluczowe: gleba, osady ściekowe, metale ciężkie, ekstrakcja sekwencyjna BCR, biodostępność, mobilność

Wprowadzenie

Związki metali ciężkich występują powszechnie we wszystkich elementach środowiska naturalnego – nie tylko na obszarach przemysłowych, ale również miejskich czy rolniczych. Należą do substancji, które nie ulegają biodegradacji i kumulują się w organizmach żywych, a co więcej są toksyczne dla człowieka i wielu organizmów żywych [1]. Pod względem szkodliwości metale ciężkie można podzielić na dwie grupy: mikroelementy (wśród nich cynk, miedź), których śladowe ilości są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, a szkodliwe stają się w wyższych stężeniach [2], oraz metale, których biologiczne znaczenie nie jest znane i uznawane są za bezwzględnie szkodliwe (np. kadm, ołów), a ich właściwości

kancerogenne i mutagenne wielokrotnie wykazywano [3]. Gromadzenie się metali ciężkich w glebach cieszy się coraz większym zainteresowaniem badaczy na świecie ze względu na ich wpływ na zdrowie człowieka spowodowany bioakumulacją w łańcuchu troficznym [4]. Obecność metali ciężkich w glebach może być efektem naturalnej zawartości oraz działalności antropogenicznej. Związki chemiczne metali ciężkich gromadzą się w powierzchniowych warstwach gleby, a następnie mogą przemieszczać się poprzez migrację w głąb profilu glebowego i w rezultacie przenikać do wód podziemnych, przez które w dalszej kolejności przemieszczają się w środowisku. Ponadto w wyniku wietrzenia i wymywania mogą być przenoszone z cząstkami gleby do wód powierzchniowych i włączane do łańcucha troficznego [5]. Należy również zwrócić uwagę na zanieczyszczenie osadów dennych metalami ciężkimi, ponieważ mogą one przenikać do organizmów wodnych, które tym samym stają się potencjalnym źródłem tych szkodliwych pierwiastków dla człowieka [6]. Wpływ metali ciężkich na stan środowiska czy zdrowie człowieka zależy zwykle nie od całkowitej zawartości, ale od form chemicznych i biodostępności metalu w glebie [6-8].

Schemat ekstrakcji sekwencyjnej zaproponowany przez The European Community Bureau of Reference (BCR) jest standardową metodą powszechnie stosowaną do określenia zawartości chemicznych form metali ciężkich [8-11] w próbkach stałych. Metoda ta dzieli metale na cztery frakcje: wymienne i związane z węglanami (frakcja rozpuszczalna w kwasach), związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja redukowalna), związane z materią organiczną i siarczkami (frakcja utleniaalna) oraz związane z krzemianami (frakcja pozostałościowa). Jako formy najbardziej mobilne i dostępne uznaje się formy wymienne oraz związane z węglanami. Metale związane z frakcjami tlenków żelaza i manganu oraz organiczną i siarczkową określane są za czasowo unieruchomione i potencjalnie niemobilne. Ich ruchliwość może się zmienić w wyniku procesów utleniania i redukcji zachodzących w środowisku [9]. Metale wbudowane w strukturę krzemianów (frakcja rezydualna bądź pozostałościowa) opisywane są jako stabilne i niemobilne [10]. Metale zawarte w ostatniej frakcji traktowane są jako niestwarzające zagrożenia w środowisku.

Biodostępność jako parametr wykorzystywany w ocenie ryzyka w środowisku powinna być możliwa do zmierzenia. Jednak nie ma jednej konsekwentnej i użytecznej metodyki określania biodostępności, która dawałaby wyniki odnoszące się jednoznacznie do różnych organizmów i sytuacji spotykanych w środowisku naturalnym. Obecnie stosuje się dwa główne typy podejścia do określenia biodostępności. Pierwszy obejmuje wykorzystanie metod chemicznych oceny poza organizmami żywymi. W tym przypadku najczęściej wykorzystywane są procesy jednoetapowej ekstrakcji metali z materiału badanego z zastosowaniem roztworów kwasów, soli lub roztworów kompleksujących metale [12]. Drugi typ to zastosowanie testów biologicznych opierających się na procesach przebiegających wewnątrz komórki organizmów żywych [13].

Bardzo często oceny biodostępności metali dokonuje się na podstawie ich udziału we frakcjach chemicznych. Uznanie udziału frakcji najbardziej mobilnych za

biodostępne jest bardzo popularne w przypadku osadów dennych [6, 14, 15]. Jest to efekt braku ściśle sformułowanej metodyki analitycznej dla tych materiałów.

W literaturze opisywane są różne metody zmniejszenia udziału frakcji metali biodostępnych. Wiele z nich polega na zastosowaniu dodatku biowęglu do gleby [16, 17]. Pasywacja metali ciężkich może wynikać ze wzrostu pH gleby oraz wiązania metali w trudno rozpuszczalne związki, co powoduje równoczesne zmniejszenie poboru metali ciężkich przez rośliny. Obiecującymi technikami wydają się być procesy chemicznej lub elektrokinetycznej ekstrakcji metali z gleby, które powodują nie tylko zmniejszenie całkowitej zawartości szkodliwych pierwiastków, ale również zwiększenie udziału form mniej mobilnych [18].

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu ekstrakcji 0,1 M wodnym roztworem EDTA na całkowitą zawartość wybranych metali (cynku (Zn), kadmu (Cd), miedzi (Cu), niklu (Ni) i ołowiu (Pb)) w glebie pobranej na terenie przemysłowym, ich form chemicznych, w tym mobilnych i biodostępnych, oraz ocena potencjalnego zagrożenia dla środowiska związanego z występowaniem wspomnianych metali w poszczególnych formach chemicznych i biodostępnych.

8.1. Materiały, metody i przebieg badań

8.1.1. Materiały i metody badań

W badaniach używano wody demineralizowanej, a wszystkie stosowane odczynniki były o stopniu czystości czda (czyste do analizy).

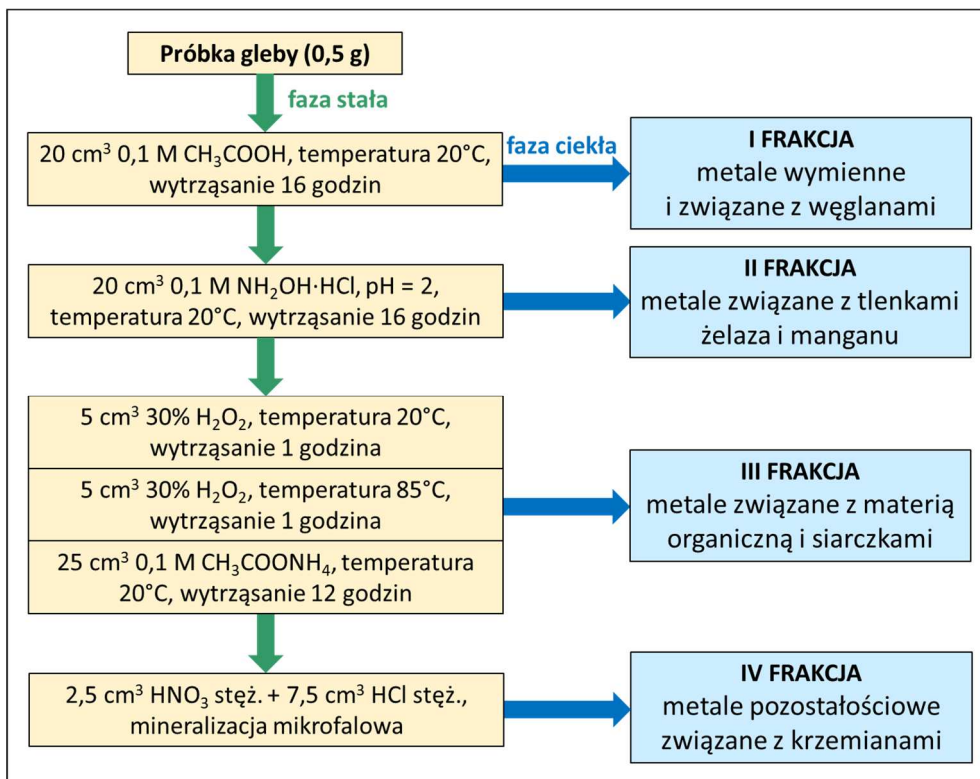
Analizie poddano gleby, które zostały pobrane na obszarach przemysłowych w okolicach Miasteczka Śląskiego w kwietniu 2022 roku. Pobrane próbki gleby zostały wymieszane i poddane suszeniu w warunkach laboratoryjnych (temperatura około 20°C). Następnie gleba została przesiana przez sito o wymiarach oczek 0,4 mm. Probki gleby były zamknięte szczelnie w plastikowych pojemnikach i do czasu analiz przechowywane w lodówce.

Oznaczenie parametrów gleb wykonano metodami: pH w wyciągu wodnym oraz w 1 M KCl – metodą potencjometryczną, wilgotność, suchą pozostałość, straty i pozostałość po prażeniu – metodą wagową.

Zawartość form biodostępnych metali oznaczono zgodnie z procedurą przedstawioną przez Karczewska i Kabałę [19] z zastosowaniem jednostopniowej ekstrakcji 1 M wodnym roztworem HCl. Udział form chemicznych metali, w tym form mobilnych, w próbkach gleby określono na drodze analizy sekwencyjnej zgodnie z procedurą BCR [10, 20], której schemat przedstawiono na rysunku 8.1.

Przed oznaczeniem zawartości metali w próbkach stałych materiałów gleby poddawano mineralizacji mikrofalowej z zastosowaniem mieszaniny stężonych kwasów: azotowego(V) (HNO₃) i chlorowodorowego (HCl) w stosunku objętościowym 1:3 w mineralizatorze Easy ETHOS firmy Milestone.

Zawartość metali w próbkach ciekłych oznaczano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) za pomocą spektrometru novAA 400 firmy Analytik Jena.



Rys. 8.1. Schemat procedury BCR

8.1.2. Przebieg badań

W pierwszym etapie badań część materiału badawczego poddano ekstrakcji za pomocą 0,1 M wodnego roztworu soli disodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA). Próbkę gleby o masie 5 g poddano wymywaniu z użyciem 50 cm³ roztworu ekstrahenta w ciągu 6 godzin w warunkach laboratoryjnych. Próbki po ekstrakcji przesączono przez sacek papierowy i przemyto wodą destylowaną w celu wypłukania pozostałości EDTA. Próbki następnie zostały wysuszone w temperaturze otoczenia (około 20°C), poddane rozdrobieniu w moździerzu i przechowywane w plastikowych pojemnikach w lodówce do czasu wykonania analiz.

Drugi etap badań obejmował wyznaczenie parametrów charakterystycznych analizowanych próbek gleby zarówno przed, jak i po ekstrakcji. Oznaczono takie parametry, jak pH, wilgotność, suchą pozostałość, pozostałość i straty po prażeniu oraz całkowitą zawartość wybranych metali ciężkich (cynk, kadm, miedź, nikiel i ołów).

W trzecim etapie badań gleby, zarówno przed, jak i po ekstrakcji EDTA, zostały poddane analizie na zawartość metali biodostępnych. W tym celu próbki gleby o masie 5 g poddano wytrząsaniu z 50 cm³ 1 M wodnego roztworu HCl w temperaturze otoczenia (około 20°C) w czasie 1 godziny. Następnie próby przesączono przez sacek papierowy do plastikowych kolb. Przesącz poddano analizie na zawartość metali.

W czwartym etapie badań gleby, zarówno przed, jak i po ekstrakcji EDTA, zostały poddane analizie specjacyjnej zgodnie z procedurą BCR. Oznaczono udział wybranych metali ciężkich we wszystkich czterech frakcjach tej procedury, czyli: frakcja I (F I) – metale wymienne i związane z węglanami, frakcja II (F II) – metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu, frakcja III – metale związane z materią organiczną i siarczkami (F III) oraz frakcja IV – metale pozostałościowe związane krzemianami (F IV). Sumę frakcji F I oraz F II oznaczono jako zawartość form mobilnych, czyli łatwo ulegających przemieszczeniu w środowisku. Sumę frakcji F III i F IV traktowano jako zawartość metali praktycznie unieruchomionych.

8.2. Wyniki badań i dyskusja

Charakterystyka fizyczno-chemiczna analizowanych gleb została przedstawiona w tabeli 8.1.

Tabela 8.1. Charakterystyka gleb użytych do badań

Parametr	Jednostka	Gleba	
		przed ekstrakcją	po ekstrakcji
pH(H ₂ O)	–	5,1	5,4
pH(KCl)	–	5,0	5,2
wilgotność	%	7,3	6,9
sucha pozostałość	%	92,7	93,1
straty po prażeniu	%	4,2	6,1
pozostałość po prażeniu	%	95,8	93,9

Oba analizowane rodzaje gleby miały zbliżone właściwości fizyczno-chemiczne. Gleba bezpośrednio pobrana w środowisku miała lekko kwaśny odczyn (pH w wyciągu wodnym 5,1 oraz w roztworze KCl 5,0). Wartość pH nieznacznie wzrosła w wyniku wymywania roztworem EDTA (pH w wyciągu wodnym oraz roztworze KCl odpowiednio 5,4 i 5,2). Zwykle metale zawarte w glebach o wyższym pH są znacznie silniej związane ze stałą matrycą i są trudniej uwalniane do środowiska [21]. W glebach kwaśnych dominują formy mobilne metali. Zmierzone wartości pH w glebie przed i po ekstrakcji roztworem EDTA mogą wstępnie wskazywać na większą zawartość badanych metali odpowiadających frakcjom powszechnie uznawanym za ruchliwe (F I oraz F II).

Analizowane próbki gleby miały wilgotność na poziomie około 7% oraz znaczną pozostałość po prażeniu (odpowiednio 95,8 oraz 93,9% dla gleby przed i po ekstrakcji EDTA), wskazującą na niewielką zawartość materii organicznej.

W tabeli 8.2 zestawiono wartości całkowitej zawartości wybranych metali ciężkich w glebie przed i po ekstrakcji 0,1 M roztworem wodnym EDTA. Badane gleby zawierały najwięcej jonów ołowiu i cynku. Jest to prawdopodobnie efekt

działalności pobliskiej huty cynku i ołowiu. Zawartość metali zarówno w glebie pobranej w terenie, jak i poddanej ekstrakcji roztworem EDTA układała się w następującej kolejności: $Pb \approx Zn > Cu \approx Cd > Ni$. Wymywanie gleby z użyciem roztworu EDTA spowodowało zmniejszenie całkowitej zawartości wszystkich analizowanych metali, przy czym największą efektywność procesu zaobserwowano w przypadku cynku i ołowiu (odpowiednio 40 i 39%), nieznacznie mniejszą w przypadku niklu (32%), a najmniejszą dla kadmu i miedzi (odpowiednio 21 i 13%). Całkowita zawartość wybranych metali ciężkich w obu typach analizowanej gleby była znaczna, a w przypadku kadmu (41,5 oraz 32,8 mg/kg gleby odpowiednio dla gleby przed i po ekstrakcji) i ołowiu (1903,5 oraz 1191,6 mg/kg gleby odpowiednio dla gleby przed i po ekstrakcji) przekraczała graniczne wartości określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [22]. Zawartość cynku (1873,5 oraz 1124,1 mg/kg gleby odpowiednio dla gleby przed i po ekstrakcji) była tylko nieznacznie niższa od wartości ustalonych w rozporządzeniu dla gleb obszarów przemysłowych, jednak wyraźnie przekraczała limity ustalone dla gleb obszarów zabudowanych, rekreacyjnych czy leśnych.

Tabela 8.2. Całkowita zawartość wybranych metali w analizowanych glebach

Metal	Zawartość w mg/kg gleby	
	przed ekstrakcją	po ekstrakcji
cynk (Zn)	1873,5	1124,1
kadm (Cd)	41,5	32,8
miedź (Cu)	42,1	36,6
nikiel (Ni)	16,0	10,9
ołów (Pb)	1903,5	1191,6

Wyniki publikowane przez innych badaczy wykazują, że całkowita zawartość metali ciężkich w glebach, osadach dennych oraz ściekowych nie oddaje realnego zagrożenia dla ekosystemów, związanego z toksycznymi właściwościami tych pierwiastków [10, 23]. Dodatkowe dane o ich biodostępności oraz możliwości transportu związków metali ciężkich w środowisku uzyskiwane są w wyniku przeprowadzenia jednoetapowej ekstrakcji lub kilkuetapowej procedury analizy sekwencyjnej [24, 25].

Zawartości metali w chemicznych frakcjach oznaczone zgodnie z procedurą analizy sekwencyjnej BCR oraz ich procentowy rozkład pomiędzy frakcje gleby zestawiono w tabeli 8.3. W przypadku gleby przed ekstrakcją cynk był związany głównie z mobilną frakcją I (metale wymienne i związane z węglanami). Jego zawartość wynosiła w tej frakcji 884,5 mg/kg gleby i stanowiła 49,8% sumy metalu wyekstrahowanego w trakcie procedury. Zawartość tego metalu w pozostałych frakcjach była znacząco mniejsza i wynosiła 27,7% we frakcji IV – pozostałościowej, 15,6% we

frakcji III – organicznej i siarczkowej oraz 6,9% we frakcji II – związanej z tlenkami żelaza i manganu. Dane literaturowe wskazują, że cynk jest zwykle związany z frakcją tlenków żelaza i manganu [10, 26, 27], w przypadku gleby pobranej w terenie znaczna zawartość metalu we frakcji F I jest najprawdopodobniej efektem kwaśnego odczynu gleby oraz tego, że związki cynku są dostarczane do gleby w efekcie pracy pobliskiej huty, a procesy stabilizacji w matrycy glebowej nie osiągnęły stanu równowagi. Po procesie ługowania metali z użyciem roztworu EDTA udział cynku związanego z frakcjami mobilnymi (frakcje F I i F II) zmniejszył się na korzyść frakcji potencjalnie unieruchomionych (frakcje F III i F IV). Udział cynku we frakcjach F I i F II zmniejszył się odpowiednio do 42,9 i 5,5%, z kolei we frakcjach F III i F IV wzrósł do 19,0 i 32,6%. Kadm z kolei w większości związany był z frakcją F I, w której jego zawartość wynosiła 27,9 mg/kg badanej gleby, co stanowiło 65,0% jego całkowitej zawartości. Nieco mniej tego pierwiastka oznaczono we frakcjach F III i F II – odpowiednio 6,7 mg/kg gleby (15,6%) oraz 4,7 mg/kg gleby (11,0%). Podobnie jak w przypadku cynku, proces ekstrakcji spowodował zmniejszenie udziału kadmu we frakcjach F I i F II (55,0 i 7,9%), a wzrost we frakcjach F III i F IV (20,9 oraz 16,2%).

Tabela 8.3. Zawartość frakcji chemicznych metali w badanych glebach

Frakcja	Metal									
	cynk		kadm		miedź		nikiel		ołów	
	mg/kg gleby	%	mg/kg gleby	%	mg/kg gleby	%	mg/kg gleby	%	mg/kg gleby	%
Gleba przed ekstrakcją EDTA										
F I	884,5	49,8	27,9	65,0	16,8	40,1	3,1	20,8	1001,1	53,6
F II	122,3	6,9	4,7	11,0	4,2	10,0	1,7	11,4	753,5	40,3
F III	276,6	15,6	6,7	15,6	15,5	37,0	1,9	12,8	52,1	2,8
F IV	491,2	27,7	3,6	8,4	5,4	12,9	8,2	55,0	61,2	3,3
Suma	1774,6	100,0	42,9	100,0	41,9	100,0	14,9	100,0	1867,9	100,0
Gleba po ekstrakcji EDTA										
F I	436,4	42,9	15,3	55,0	10,8	32,5	1,5	15,3	561,3	51,8
F II	55,8	5,5	2,2	7,9	2,9	8,7	0,9	9,2	412,4	38,1
F III	193,3	19,0	5,8	20,9	13,4	40,4	1,6	16,3	49,8	4,6
F IV	331,5	32,6	4,5	16,2	6,1	18,4	5,8	59,2	59,8	5,5
Suma	1017,0	100,0	27,8	100,0	33,2	100,0	9,8	100,0	1083,3	100,0

Miedź jest metalem, który wykazuje duże powinowactwo do frakcji organiczno-siarczkowej [10, 23]. W przypadku gleby pobranej w badanym obszarze przemysłowym oznaczono jej udział w tej frakcji jako znaczący: 37,0% (15,5 mg/kg gleby), jednak największy zaobserwowano, podobnie jak dla innych rozpatrywanych metali, we frakcji wymiennej: 40,1% (16,8 mg/kg gleby). We frakcji tlenków żelaza i manganu oraz pozostałościowej te udziały były mniejsze, osiągały zbliżone poziomy i wynosiły odpowiednio 10,0 i 12,9% (4,2 i 5,4 mg/kg gleby). Proces ekstrakcji skutkowało podobnymi zmianami jak te obserwowane dla poprzednio omawianych metali. Wzrosły udziały miedzi we frakcjach III i IV, a zmalały w I i II. Ostatecznie najwięcej miedzi lokowało się we frakcji organiczno-siarczkowej (40,4%, 13,4 mg/kg gleby) oraz wymiennej (32,5%, 10,8 mg/kg gleby), nieco mniej w pozostałościowej (18,4%, 6,1 mg/kg gleby), a najmniej w tlenkowej (8,7%, 2,9 mg/kg gleby).

Nikiel był metalem, którego zawartość w badanej glebie była najmniejsza i wykazywał on nieco inny rozkład między frakcje chemiczne niż pozostałe metale. Jego największy udział zanotowano we frakcji rezydualnej (F IV) – 55,0% (8,2 mg/kg gleby). Zawartość niklu we frakcji wymiennej (F I) była wyraźnie mniejsza i wynosiła 20,8% (3,1 mg/kg gleby). Udział metalu w pozostałych dwóch frakcjach rozkładał się na zbliżonym poziomie i wynosił odpowiednio: 11,4 oraz 12,8% (1,7 oraz 1,9 mg/kg gleby) dla frakcji tlenkowej i organiczno-siarczkowej. Po procesie wymywania roztworem EDTA udział niklu we frakcji rezydualnej wzrósł i nadal pozostawał największy: 59,2% (5,8 mg/kg gleby). Wzrósł również udział we frakcji organiczno-siarczkowej (16,3%, 1,6 mg/kg gleby). Udziały niklu we frakcjach F I oraz F II spadły do odpowiednio 15,3% (1,5 mg/kg gleby) oraz 9,2% (0,9 mg/kg gleby).

Zawartość ołowiu w badanej glebie była największa spośród analizowanych metali zarówno w glebie pobranej bezpośrednio w środowisku, jak i po procesie ekstrakcji EDTA. W przypadku ołowiu, podobnie jak dla większości metali, udział we frakcji F I był największy i wynosił 53,6% (1001,1 mg/kg gleby), nieco mniejszy był we frakcji F II – 40,3% (753,5 mg/kg gleby). Udział tego metalu we frakcjach F III i F IV był na podobnym poziomie, odpowiednio: 2,8 oraz 3,3% (52,1 oraz 61,2 mg/kg gleby). Ekstrakcja roztworem EDTA skutkowało nieznacznym spadkiem udziału ołowiu we frakcjach F I i F II (51,8 oraz 38,1%) na rzecz frakcji uznawanych za niemobilne F III i F IV (4,6 oraz 5,5%). Zmiany w przypadku ołowiu są najmniej znaczące w porównaniu do pozostałych badanych metali.

Znaczący udział omawianych metali we frakcji F I gleby potwierdza wstępne przewidywania wynikające z niskiej wartości pH zmierzonej dla analizowanej gleby.

Udział form mobilnych oznaczonych jako suma frakcji F I i F II, jak również form biodostępnych metali, oznaczonych metodą pojedynczej ekstrakcji 1 M HCl, w stosunku do ich całkowitej zawartości zaprezentowano w tabeli 8.4.

Dla badanej gleby charakterystyczną cechą było lokowanie się większości metali w mobilnych frakcjach I i II, które uznawane są za frakcje najbardziej podatne na transport między elementami środowiska. Proces ekstrakcji 0,1 M roztworem EDTA spowodował spadek udziału form mobilnych, co jest szczególnie widoczne w przypadku kadmu. Dla pozostałych metali zmniejszenie udziału sumy frakcji F I i F II jest podobne i waha się w granicach 10%.

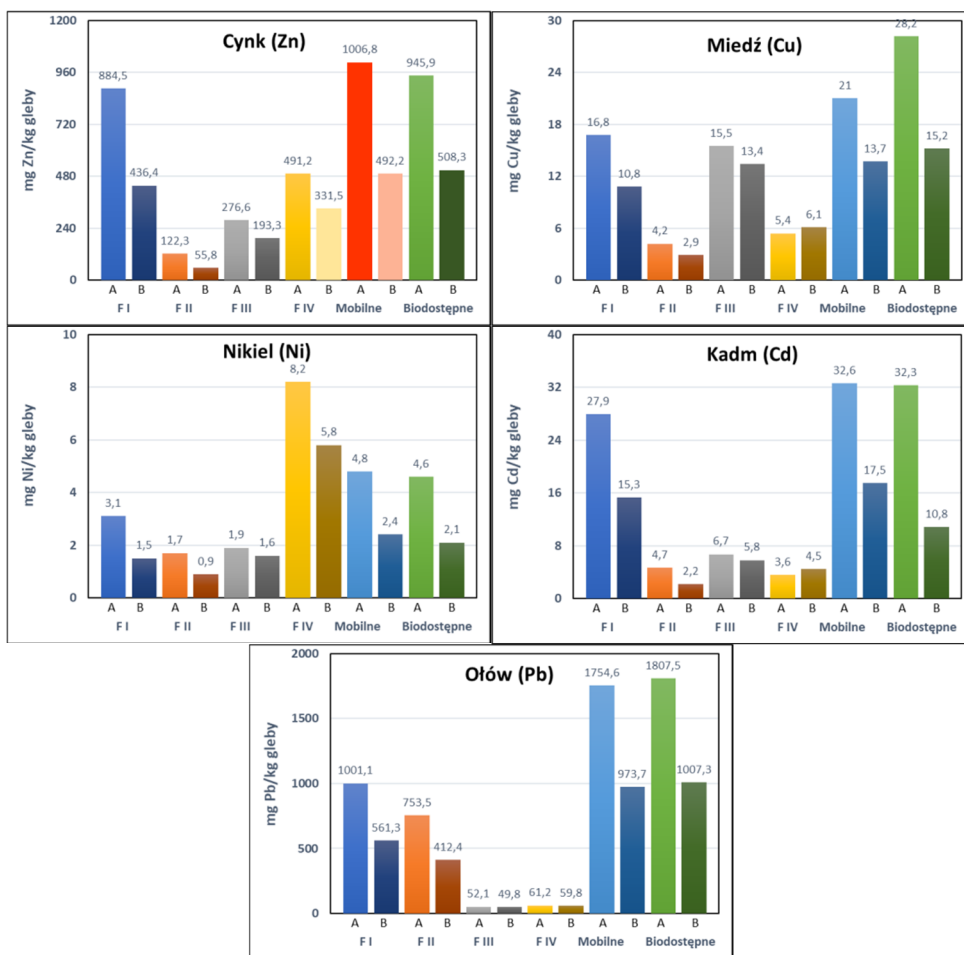
Tabela 8.4. Zawartość form mobilnych i biodostępnych metali w odniesieniu do zawartości całkowitej w badanych glebach

Gleba	Metal									
	cynk		kadm		miedź		nikiel		ołów	
	mg/kg gleby	%	mg/kg gleby	%	mg/kg gleby	%	mg/kg gleby	%	mg/kg gleby	%
formy mobilne (F I + F II)										
przed ekstrakcją	1006,8	53,7	32,6	78,6	21,0	49,9	4,8	30,0	1754,6	89,8
po ekstrakcji	492,2	43,8	17,5	53,4	13,7	37,4	2,4	22,0	973,7	81,7
formy biodostępne										
przed ekstrakcją	945,9	50,5	32,3	77,8	28,2	67,0	4,6	28,8	1807,5	92,5
po ekstrakcji	508,3	45,2	10,8	32,9	15,2	41,5	2,1	19,3	1007,3	84,5

Udziały form biodostępnych analizowanych metali również oznaczono na znaczącym poziomie od około 30 do 90%. Szczególnie niepokojące wydają się przypadki ołowiu i kadmu, w których obserwowana jest zarówno wysoka zawartość procentowa form biodostępnych (odpowiednio: 92,5 i 78,6%), jak i znaczna całkowita zawartość tych metali oraz udział ich mobilnych form chemicznych oznaczonych w procedurze BCR. Cynk i miedź charakteryzowały się nieco mniejszą biodostępnością (50,5 i 67,0%). Najmniejszy udział form biodostępnych oznaczono dla niklu (28,8%), co może oznaczać, że procesy stabilizacji tego metalu w matrycy glebowej zostały ukończone i osiągnęły stan równowagi. Po ekstrakcji roztworem EDTA znacząco spadły bezwzględne zawartości wszystkich metali zarówno we frakcjach mobilnych, jak i biodostępnych. Zmniejszyły się również ich udziały w stosunku do całkowitej zawartości, jednak nie były one tak wyraźne jak zawartości wyrażone w mg/kg gleby.

Na rysunku 8.2 przedstawiono ilość cynku, kadmu, miedzi, niklu i ołowiu w poszczególnych frakcjach chemicznych w porównaniu do zawartości ich form biodostępnych.

Porównując ilości metali wyekstrahowanych z badanych gleb jako formy biodostępne z zawartościami oznaczonymi jako udziały formach mobilnych oznaczonych na drodze analizy sekwencyjnej, można stwierdzić, że dla cynku zawartość form mobilnych była nieco wyższa niż form biodostępnych, a po procesie ekstrakcji roztworem EDTA zawartość form biodostępnych przewyższała zawartość form mobilnych. W przypadku tego metalu zawartość obu form była porównywalna zarówno w glebach pobranych w terenie, jak i poddanych ekstrakcji.



Rys. 8.2. Formy chemiczne, mobilne i biodostępne wybranych metali w glebie: A – pobranej w terenie, B – po ekstrakcji 0,1 M roztworem EDTA

W przypadku kadmu formy biodostępne są praktycznie równoważne formom chemicznym związanym z frakcjami pierwszą i częścią drugiej. Po przeprowadzeniu ekstrakcji zaobserwowano, że udział form biodostępnych jest znacząco mniejszy niż zawartość frakcji mobilnych metalu.

Z kolei dla miedzi w glebie przed ekstrakcją zawartość frakcji biodostępnych jest wyraźnie wyższa niż frakcji oznaczonych jako mobilne metodą ekstrakcji sekwencyjnej. Dla gleby poddanej wymywaniu roztworem EDTA również udział form biodostępnych jest większy niż mobilnych, jednak różnice są niewielkie i w zasadzie można przyjąć, że ilość metalu w formie biodostępnej pokrywa się z formami mobilnymi.

Dla niklu zaobserwowano, że proces ekstrakcji nie miał większego wpływu na wzajemny układ ilości metalu w formach biodostępnych i mobilnych. Dla obu typów gleby udziały metalu określone dla frakcji wymiennej i węglanowej były porównywalne do tych oznaczonych jako biodostępne z nieznaczną przewagą form

mobilnych. Podobną tendencję można zauważyć w przypadku ołowiu z tym, że dla tego metalu oznaczono niewielką przewagę form biodostępnych nad mobilnymi.

Należy zwrócić uwagę, że wielu autorów traktuje pojęcia mobilności i biodostępności metali jednoznacznie. de Carvalho Aguiar i inni [6], opisując zmiany biodostępności metali ciężkich w osadach dennych po zniszczeniu zapory wodnej, oceniali ten parametr jako udział metalu w trzech pierwszych frakcjach oznaczonych metodą BCR. Jednoznaczne określenie ścisłej współzależności między udziałem biodostępnych i typowo mobilnych form chemicznych metalu jest niemożliwe. Analogiczne obserwacje dokonane dla metali w osadach ściekowych były już wcześniej opisywane w literaturze [28]. Zauważyć można, że poddanie gleby ekstrakcji za pomocą roztworu EDTA powoduje zwykle wyrównanie udziałów form mobilnych i biodostępnych.

Wnioski

Gleba jest bardzo istotnym elementem środowiska ze względu na to, iż łączy ogniwa łańcucha pokarmowego. Substancje zawarte w glebach, w tym również metale ciężkie, mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego ze względu na fakt, że mogą być łatwo przenoszone między organizmami świata roślin, zwierząt i człowieka, szczególnie jeżeli występują w formach łatwo przenoszonych w środowisku oraz przyswajalnych przez organizmy żywe. Zatem informacje o zawartości tych pierwiastków, ich form chemicznych, w tym mobilnych oraz biodostępnych, są bardzo ważnym aspektem charakterystyki gleby. Badanie i analiza rozkładu form rozpatrywanych metali: cynku, kadmu, miedzi, niklu i ołowiu w glebie pobranej z obszaru przemysłowego pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

- Zawartość analizowanych metali w glebie badanej była wysoka, w przypadku kadmu i ołowiu przekraczała limity ustalone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [22], a dla cynku znajdowała się tylko nieznacznie poniżej ustalonego limitu. Proces ekstrakcji za pomocą 0,1 M wodnego roztworu EDTA powodował obniżenie całkowitej zawartości metali, jednak nie poniżej wartości granicznych ustalonych w rozporządzeniu.
- Analiza sekwencyjna rozkładu zawartości metali pomiędzy formy chemiczne przeprowadzona metodą BCR wykazała, że największe niebezpieczeństwo dla środowiska związane jest z obecnością w glebie kadmu i ołowiu oraz w mniejszym stopniu cynku. Gleba ta charakteryzowała się niską wartością pH i przeważającym udziałem form chemicznych metali uznanych za szczególnie łatwo przemieszczające się w środowisku oraz znaczącym udziałem form oznaczonych jako biodostępne.
- Proces ekstrakcji metali za pomocą 0,1 M wodnego roztworu EDTA powodował zmniejszenie ilości metali we wszystkich frakcjach oraz zmniejszenie udziału metali we frakcjach mobilnych (F I i II) na korzyść frakcji potencjalnie

unieruchomionych (F III i IV). Dodatkowo ekstrakcja powodowała zrównanie udziału metali oznaczonych w formach mobilnych i biodostępnych.

- Udział zawartości metali w formach mobilnych i biodostępnych był zbliżony, jednak nie ma jednoznacznej korelacji między tymi formami. Niekiedy zawartość form biodostępnych przekracza zawartość form mobilnych. Z tego powodu przeniesienie znaczenia mobilnych frakcji metali w glebie na ich biodostępność, szczególnie w świetle wcześniejszych badań [28], wydaje się być nieuzasadnione. Oznaczenia form mobilnych i biodostępnych powinny być wykonywane niezależnie z zastosowaniem uznanych i obowiązujących procedur.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Prato E., Parlapiano I., Biandolino F., Assessment of individual and combined toxicities of three heavy metals (Cu, Cd and Hg) by using *Tigriopus fulvus*, *Chemistry and Ecology* 2013, 29, 7, 635-642.
- [2] Harmanescu M., Alda L.M., Bordean D.M., Gogoasa I., Gergen I., Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area; a case study: Banat County, Romania, *Chemistry Central Journal* 2011, 5, 64, 1-10.
- [3] Gawdzik J., Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, 15, 1, 5-15.
- [4] Wang M., Zhu Y., Cheng L., Anderson B., Zhao X., Wang D., Ding A., Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation, *Journal of Environmental Sciences* 2018, 63, 156-173.
- [5] Nowack B., Schulin R., Luster J., Metal fractionation in a contaminated soil after reforestation: Temporal changes versus spatial variability, *Environmental Pollution* 2010, 158, 3272-3278.
- [6] de Carvalho Aguiar V.M., Baptista Neto J.A., da Silva Quaresma V., Cardoso Bastos A., Moreno de Athayde J.P., Bioavailability and ecological risks of trace metals in bottom sediments from Doce river continental shelf before and after the biggest environmental disaster in Brazil: The collapse of the Fundão dam, *Journal of Environmental Management* 2020, 272, 111086.
- [7] Wang Q.R., Cui Y.S., Liu X.M., Dong Y.T., Christie P., Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 2003, 38, 823-838.
- [8] Gao X.L., Zhou F.X., Chen C.T.A., Pollution status of the Bohai Sea: an overview of the environmental quality assessment related trace metals, *Environment International* 2014, 62, 4, 12-30.
- [9] Gu Y.G., Li Q., Yu Z.L., Wang X.N., Ke C.L., Ning J.J., Speciation and risk of heavy metals in sediments and human health implications of heavy metals in edible nekton in Beibu Gulf, China: a case study of Qinzhou Bay, *Marine Pollution Bulletin* 2015, 101, 2, 852-859.
- [10] Dąbrowska L., Speciation of heavy metals in sewage sludge after mesophilic and thermophilic anaerobic digestion, *Chemical Papers* 2012, 66, 6, 598-606.
- [11] Yıldırım G., Tokaloğlu Ş., Heavy metal speciation in various grain sizes of industrially contaminated street dust using multivariate statistical analysis, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2016, 124, 369-376.

- [12] Li Y., Rothwell S., Cheng H., Jones K.C., Zhang H., Bioavailability and metabolism in a soil-crop system compared using DGT and conventional extraction techniques, *Environment International* 2019, 130, 104924.
- [13] Kumpiene J., Giagnoni L., Marschner B., Denys S., Mench M., Adriaensen K., Vangronsveld J., Puschenreiter M., Renella G., Assessment of methods for determining bioavailability of trace elements in soils: a review, *Pedosphere* 2017, 27, 3, 389-406.
- [14] Smal H., Ligęza S., Pranagal J., Gmitrowicz-Iwan J., Speciation and risk assessment of Zn, Pb, and Cd in bottom sediments of two small upland dam reservoirs, Poland, *Journal of Environmental Management* 2022, 322, 116041.
- [15] Jia Z., Li S., Liu Q., Jiang F., Hu J., Distribution and partitioning of heavy metals in water and sediments of a typical estuary (Modaomen, South China): The effect of water density stratification associated with salinity, *Environmental Pollution* 2021, 287, 117277.
- [16] Ibrahim E.A., El-Sherbini M.A.A., El-Metwally M.S., Effects of biochar on soil properties, heavy metal availability and uptake, *Scientia Horticulturae* 2022, 301, 111097.
- [17] Zhang H., Ke S., Xia M., Bi X., Shao J., Zhang S., Chen H., Effects of phosphorous precursors and speciation on reducing bioavailability of heavy metal in paddy soil by engineered biochars, *Environmental Pollution* 2021, 285, 117459.
- [18] Nair A., Juwarkar A.A., Devotta S., Study of speciation of metals in an industrial sludge and evaluation of metal chelators for their removal, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 152, 545-553.
- [19] Karczewska A., Kabała C., *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*, Wyd. Akademii Rolniczej, Wrocław 2008.
- [20] Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content, *Journal of Environmental Monitoring* 2000, 2, 228-233.
- [21] Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A., The influence of selected soils parameters on the mobility of heavy metals in soils, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, 15, 1, 81-92.
- [22] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, Dz.U. 2016, poz. 1395.
- [23] Fuentes A., Lloréns M., Sáez J., Soler A., Aguilar M.I., Orutño J.F., Meseguer V.F., Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges, *Chemosphere* 2004, 54, 1039-1047.
- [24] Rajmund A., Bożym M., Ocena biodostępności metali ciężkich w osadach ściekowych z wiejskiej oczyszczalni ścieków i kompostach w aspekcie przyrodniczego wykorzystania, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2014, 17, 2, 231-241.
- [25] Bhattacharyya P., Tripathy S., Chakrabarti K., Chakraborty A., Banik P., Fractionation and bioavailability of metals and their impacts on microbial properties in sewage irrigated soil, *Chemosphere* 2008, 72, 543-550.
- [26] Chen M., Li X., Yang Q., Zeng G., Zhang Y., Liao D., Liu J., Hu J., Guo L., Total concentration and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle – south region of China, *Journal of Hazardous Material* 2008, 160, 324-329.
- [27] Jamali M.K., Kazi T.G., Arain M.B., Afridi H., Jalbani N., Kandhro G.A., Shah A.Q., Baig J.A., Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure, *Journal of Hazardous Material* 2009, 63, 1157-1164.
- [28] Karwowska B., Dąbrowska L., Bioavailability of heavy metals in the municipal sewage sludge, *Ecological Chemistry Engineering A* 2017, 24, 1, 75-86.

Extraction with EDTA solution influence on the bioavailability and mobility of metals in soil

Abstract: The occurrence of heavy metals in soil is a serious environmental risk, because of the possibility of harmful elements being transported to the trophic chain. The aim of the presented report was the estimation of the extraction with 0.1 M aqueous EDTA solution's impact on the chemical forms (including the mobile form) and bioavailability of metals in soil. The soil sample collected in the industrial area was subjected to extraction. Then the total content of the selected heavy metals (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb), their chemical forms (by sequential extraction method according to the BCR procedure) and bioavailable (by single-step 1 M HCl extraction method) were determined in both soil types: before and after extraction. The tested soil contained significant amounts of the tested metals, and their amounts can be arranged in the following order: $Pb \geq Zn > Cu \geq Cd > Ni$. The greatest risk to the environment is related to the presence of cadmium and lead in the tested soil. The content of them exceeds the limits established for soils in the industrial areas. Furthermore, the share of heavy metals in the fractions regarded as mobile and bioavailable was significant. There was no clear correlation between the content of the analyzed metals in mobile and bioavailable forms. The extraction process with EDTA solution reduced the content of all metals, and the efficiency of the process was as follows: $Zn \geq Pb > Ni > Cd > Cu$ and amounted to 40, 39, 32, 21 and 13%, respectively. The extraction process reduced the metal content in all bioavailable and chemical fractions. The shares of analyzed heavy metals in mobile fractions decreased in favor of immobilized and more stable fractions in the environment. After the process of leaching metals from the soil, there was observed a clear tendency to equalize the content of metals in mobile and bioavailable fractions.

Keywords: soil, heavy metals, BCR sequential extraction, bioavailability, mobility

Rozdział 9

Mikroplastik w środowisku – jego pochodzenie, klasyfikacja, drogi migracji i wpływ na organizmy

Marek KLIMASZ, Anna GROBELAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: marek.klimasz@pcz.pl; anna.grobelak@pcz.pl

Streszczenie: Globalna produkcja plastików i tworzyw sztucznych ma obecnie tendencję wzrostową, co powoduje także wzrost zawartości mikroplastików w środowisku, które w sposób niekontrolowany przedostają się do wód powierzchniowych, gleby oraz powietrza. Wyróżniono wiele rodzajów mikroplastiku w zależności od jego pochodzenia, kształtu, wielkości oraz rodzaju tworzywa, a do najczęściej opisywanych należą mikrogranule, włókna oraz mikroplastiki różnokształtne. W pracy ukazano wpływ mikroplastiku na rośliny i zwierzęta, przedstawiono ogólne zagrożenia wynikające z obecności w środowisku tworzyw sztucznych oraz nowatorską metodę detekcji mikroplastiku z wykorzystaniem dżdżownic.

Słowa kluczowe: mikroplastik, tworzywa sztuczne, akumulacja mikroplastiku, mikroplastik w dżdżownicach

Wprowadzenie

Globalna produkcja tworzyw sztucznych charakteryzuje się tendencją wzrostową, głównie za sprawą takich państw, jak Chiny, Indie czy USA, które są największymi ich producentami. Modyfikacje tych tworzyw poprzez wzbogacanie o stabilizatory, włókna szklane czy woski sprawiają, że stają się one niezwykle odporne na wpływ czynników abiotycznych oraz biodegradację. Według raportów międzynarodowych organizacji związanych z szeroko pojętą ekologią oraz ochroną środowiska, tylko 14% zużytych tworzyw sztucznych podlega recyklingowi, reszta zostaje umieszczona na składowiskach odpadów, także tych nielegalnych [1]. Wiąże się to bezpośrednio ze znaczącym zanieczyszczeniem środowiska oraz zagrożeniem dla fauny oraz flory. Szczególnie narażone są organizmy określane mianem bioindykatorów, wrażliwych na czynniki biotyczne oraz abiotyczne. Badania potwierdzają, że długotrwała ekspozycja na niekorzystne warunki może wiązać się z całkowitą eksterminacją gatunkową w określonej niszy ekologicznej [2].

Nieodłącznym pojęciem ściśle związanym z obecnością plastiku w środowisku naturalnym jest mikroplastik, będący według obecnej nomenklatury cząstką tworzywa sztucznego o średnicy mniejszej niż 5 mm, która w sposób niekontrolowany przedostaje się do wód powierzchniowych, gleby oraz powietrza. Wyróżniono wiele rodzajów mikroplastiku w zależności od jego pochodzenia, kształtu, wielkości oraz rodzaju tworzywa, a do najczęściej opisywanych należą mikrogranule, włókna i mikroplastiki różnokształtne, takie jak drobiny opon czy żywiec [1, 3].

Po raz pierwszy termin „mikroplastik” wprowadzili autorzy badań dotyczących analizy zanieczyszczeń osadów dennych w okolicy Plymouth w Wielkiej Brytanii w 2004 roku. Termin ten odnosił się jednak do ogólnych drobin tworzyw sztucznych i nie precyzował żadnych wielkości mierzalnych. W 2008 roku odbyły się pierwsze międzynarodowe warsztaty związane z zagrożeniem wynikającym z obecności tworzyw sztucznych w środowisku – International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris, zorganizowane przez National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) oraz Uniwersytet Waszyngtoński [4]. Jednym z celów warsztatów było ustalenie oficjalnej terminologii oraz definicji drobin plastiku o różnej strukturze, wielkości czy gęstości. W znaczeniu słowa „mikroplastik” znajduje się przedrostek „mikro”, sugerujący, że badana frakcja wymaga wykorzystania narzędzi optycznych. Ostatecznie jednak komitet uznał, że nazwa ta będzie standaryzowana jako pojęcie określające tworzywo nieprzekraczające 5 mm. Nie uwzględniono natomiast dolnej granicy mikroplastiku, przez co pyłki oraz kurz również zaliczane są do grupy mikroplastiku. Aby jednak lepiej zrozumieć oraz przekazać informację o wielkości cząstek, Cole i inni w artykule z 2011 roku wprowadzili dodatkowy podział z wyszczególnieniem drobin mniejszych oraz większych od przyjętych 5 mm. Założenie ma na celu bardziej precyzyjne określanie wielkości drobin i opisuje nanoplastik ($< 1 \mu\text{m}$), mikroplastik (1-5 mm), mezoplastik (5 mm-2,5 cm), makroplastik (2,5 cm-1 m) oraz megaplastik (powyżej 1 m) [5].

Różnorodność frakcji mikroplastiku, ich gęstości oraz wielkości sprawiają, że są one niezwykle trudne do wykrycia oraz do usunięcia ze środowiska. Obecna metodologia opiera się na skomplikowanych analizach jakościowych oraz ilościowych, które nadal są rzadko stosowane komercyjnie i nie dają pełnego obrazu rzeczywistej ilości zanieczyszczeń w środowisku.

Obecność mikroplastiku została potwierdzona w wielu miejscach na świecie, również tych niezamieszkałych przez ludzi oraz mających status parków narodowych. Dodatkowo badania wykazały udział mikroplastiku w arktycznych czapach lodowych oraz w strefach okołobiegunowych. Wynika to z mobilności cząstek mikroplastiku w środowisku wodnym oraz atmosferze, w której zanieczyszczenie może zostać przeniesione na odległość kilkuset kilometrów [1].

9.1. Klasyfikacja mikroplastiku i migracja w środowisku

Klasyfikacja mikroplastiku jest ściśle związana z właściwościami biofizycznymi materiału, z którego pochodzi, wielkością samych drobin oraz metodą ich powstawania. Obecne w środowisku wodnym cząsteczki tworzyw stanowią bardzo niejednorodną grupę, a nowe metody badawcze stały się główną przyczyną częstej zmiany klasyfikacji mikroplastiku. Tworzywa sztuczne to złożone struktury chemiczne, w których konfiguracja ułożenia atomów determinuje ostateczne właściwości materiału, takie jak wytrzymałość, odporność na warunki środowiskowe czy też degradację [6].

Kolejnym kryterium podziału mikroplastiku jest kształt. W środowisku zurbanizowanym, w ciekach wodnych najczęściej odnajdywane jest włókno pochodzące z ubrań przy procesie prania. Dodatkowo podział ten obejmuje również włókna sieci rybackich (o innych właściwościach oraz strukturze), mikrogranulki, folie, pianki, granulaty i cząstki różnokształtne. Z ostatnią grupą, czyli drobinami różnokształtnymi, wiąże się pewne niebezpieczeństwo, ponieważ autorzy pochodzący z różnych państw mogą używać odmiennej terminologii do opisu tej samej frakcji czy drobin. Skutkiem może być nieprawidłowa interpretacja wyników bądź sprzeczne dane. Klasyfikacja mikroplastiku opiera się również na źródłach pochodzenia i wyróżnia się tu mikroplastiki pierwotne oraz wtórne.

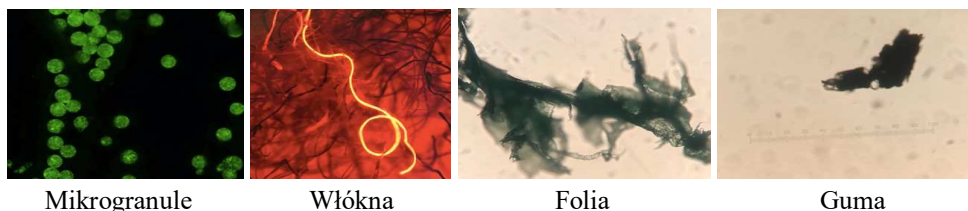
9.1.1. Mikroplastik pierwotny i wtórny

Mikroplastikiem pierwotnym określa się tworzywa sztuczne, które charakteryzują się niewielką wielkością oraz bezpośrednim przedostawaniem się do środowiska naturalnego, często z pominięciem procesów obróbki mechanicznej oraz biologicznej. To cząstki celowo produkowane w tak niewielkich rozmiarach. Do najczęściej opisywanych mikroplastików pierwotnych zalicza się granulaty wykorzystywane w przemyśle przetwórczym, drobiny produktów kosmetycznych, składniki materiałów ściernych, włókna syntetyczne, a także drobiny opon czy też miejski kurz. Źródłem powstawania mikroplastiku jest zarówno pierwotna produkcja granulatu, jak i proces jego przetwarzania, a średnia wielkość cząstki waha się od 0,1 do 10 mm, twardość 45-95 ShA [7]. Zawartość tworzyw sztucznych w produktach kosmetycznych przyjmuje wartość od 0,05 do 12%, a ich wielkość wynosi zwykle 450-800 μm . W grupie tej znajdują się produkty do makijażu, pasty do zębów, mydła, żele pod prysznic czy też szampony. Wykorzystuje się w nich zarówno polietylen (PE), polipropylen (PP), polimetakrylan metylu (PMMA), polistyren (PS), jak i politereftalan etylu (PET). Największe stężenie cząstek sztucznych zawarte jest w peelingach do twarzy i często przekracza 17% [5]. Produkcja oraz wykorzystanie cząsteczek tworzyw sztucznych w procesach ścierania czy też wygładzania jest też szeroko stosowana w branży budowlanej. Papiery ściernie, folie oraz płótna pokryte tlenkiem aluminium, węglikiem krzemu czy też cyrkonem glinu stanowią szeroką grupę źródła mikroplastiku ze względu na powszechne zastosowanie oraz częste zużycie. Powstały mikroplastik zwykle ma wielkość poniżej 0,1 mm oraz wysoką gęstość właściwą. Głównym źródłem włókien syntetycznych są pralnie domowe oraz przemysłowe. Badania wykazały, że ilość uwolnionych podczas prania cząsteczek może wynieść kilka tysięcy na każdy gram materiału. Istotny jest tu rodzaj tkaniny i wykorzystanego detergentu oraz parametry prania (temperatura, czas prania, twardość wody). Środki czyszczące oraz detergenty mające charakter alkaliczny powodują wytwarzanie środowiska zasadowego, które prowadzi do uszkodzeń chemicznych materiałów poliestrowych, poprzez hydrolizę grup estrowych budujących strukturę poliesterów [1]. Ostatnią z omawianych przykładowych grup mikroplastiku są fragmenty opon oraz cząsteczki powstające podczas ich produkcji. Ścieranie bieżnika podczas jazdy uwalnia drobiny kauczuku syntetycznego, czyli butadienowo-styrenowego, kauczuku naturalnego oraz ich mieszanin z wieloma dodatkami (rys. 9.1). Grupę najbardziej niejednorodną tworzy mikroplastik zawarty

w miejskim kurzu. Skład kurzu jest zróżnicowany i wyróżnia się w nim cząsteczki tworzyw sztucznych powstałych wskutek prac remontowych (wiercenia, szlifowania), użytkowania sztucznych nawierzchni boisk czy też chodników, drobiny lakieru czy elementów elewacyjnych [8].

Mikroplastik wtórny powstaje w procesach degradacji większych fragmentów plastiku pod wpływem określonych czynników. Zwykle cząsteczki mikroplastiku wtórego charakteryzują się nieregularnymi kształtami oraz wielkościami pomimo tego samego źródła pochodzenia, np. z butelki PET. Degradacja tworzywa i proces powstawania mikroplastiku warunkowane są czynnikami zewnętrznymi i właściwościami chemicznymi samego materiału. Największy wpływ na rozpad elementów plastikowych mają między innymi promieniowanie słoneczne, tarcie mechaniczne, temperatura oraz woda.

Dla wielu badaczy kształt mikroplastiku jest podstawowym kryterium podziału tych zanieczyszczeń (rys. 9.1). Tutaj również niezwykle istotne jest źródło pochodzenia mikroplastiku, drobiny z folii będą charakteryzowały się innym kształtem niż te pochodzące z opon czy produktów higieny osobistej.



Rys. 9.1. Kształty i formy mikroplastików (zdjęcia własne; M. Klimasz)

9.1.2. Rozprzestrzenianie mikroplastiku w środowisku

Mikroplastik może przedostawać się do środowiska wodnego na różne sposoby, w tym poprzez system kanalizacyjny, z gleby do cieków wodnych, a także za sprawą wiatru. W środowisku morskim może mieć to również charakter bezpośredni, np. na skutek niszczenia sieci i uwalniania włókien do zbiorników wodnych. Jak wynika z wielu badań, obecność mikroplastiku w wodzie jest zjawiskiem bardzo powszechnym, a jego stopień akumulacji związany jest między innymi z hydrodynamiką wód, bliskością dużych miast czy rozwojem gospodarki i działalności morskiej. W przypadku wód śródlądowych wiąże się to głównie ze stopniem zurbanizowania terenu oraz liczbą mieszkańców. Wykryty w wodzie mikroplastik ma charakter drobin pierwotnych oraz wtórych powstałych w procesach ścierania fizycznego, a niemal 80% całego zanieczyszczenia wód trafia ostatecznie do oceanu, gdzie tworzy plamy śmieci oraz zagraża bezpośrednio i pośrednio całemu środowisku morskemu. Tym samym nawet 90% mikroplastiku obecnego w ocenach może pochodzić ze źródeł lądowych. Największym zagrożeniem są duże zakłady przemysłowe oraz gospodarstwa domowe, w których na co dzień wytwarzane są niezliczone ilości mikroplastiku, np. pod postacią włókien syntetycznych. Nie wszystkie oczyszczalnie dysponują wystarczająco skutecznymi filtrami, aby zatrzymać tak małe

drobiny, przez co część z nich przedostaje się do rzek czy zbiorników wód pitnych. Podobnie sytuacja wygląda na wysypiskach śmieci, które nie zawsze przystosowane są do izolowania odpadów od środowiska naturalnego. Proces powolnej degradacji oraz rozdrobnienie wywołane tarcie fizycznym sprawiają, że spora część drobin przedostaje się wraz z wiatrem na duże odległości i trafia bezpośrednio do rzek [9]. W podobny sposób do środowiska przedostają się drobne frakcje gumy pochodzące z opon samochodowych. Badania potwierdzają, że drobiny z opon czy też kurz miejski mogą pokonać nawet 12 km w powietrzu na skutek wiatru czy też turbulencji [1]. Opisane wyżej przypadki dotyczą przedostania się mikroplastiku bezpośrednio do wód, warto jednak wspomnieć, że istotny jest też wpływ rolnictwa. W przypadku zanieczyszczenia kompostu mikroplastikiem (folią, dodatkami nawozów, pyłem) maszyny rolnicze są w stanie przenieść tworzywa na znaczne odległości, skąd mogą one zostać wypłukane z deszczem czy też trafić do wód gruntowych [10].

9.2. Fizyczne i chemiczne czynniki wpływające na rozdrobnienie mikroplastików

Abiotyczna degradacja plastiku związana jest z procesami hydrolizy, foto- oraz termooksydacji, promieniowaniem UV czy też naprężeniami mechanicznymi. Prowadzą one do zmiany właściwości tworzywa, przez co staje się ono bardziej kruche czy też podatne na uszkodzenia. Prowadzi to do wietrzenia materiału, czyli zwiększenia powierzchni wrażliwej na degradację. Często jest to związane ze wzrostem toksyczności mikroplastiku wskutek gromadzenia się w szczelinach zanieczyszczeń. Dodatkowo, akumulacja substancji może zwiększyć masę właściwą cząstki mikroplastiku, przez co opada ona na dno, stając się odporniejszą na degradację z uwagi na beztlenowe środowisko, niską temperaturę oraz brak dostępu światła słonecznego.

Podatność na degradację uznaje się za słabość materiału, dlatego modyfikacje polimerów doprowadziły do powstawania plastiku o niskim wskaźniku degradacji, np. poliwęglanów czy polietylenu o wysokiej gęstości. Utlenianie atmosferyczne związane jest z procesem katalizowania przez tlen reakcji rozpadu niektórych polimerów, między innymi w usuwaniu chlorowodoru i tworzenia wiązań podwójnych w strukturach łańcuchów polichloroku winylu. Proces ten ograniczony jest wyłącznie do powierzchni wystawionych na działanie tlenu atmosferycznego i w sprzyjających warunkach dochodzi do 1 mm w głąb polimeru. Istotne są tu również prądy wody, fale oraz czynniki wpływające na fizyczne ścieranie materiału, przez co proces utleniania zachodzi w większym stopniu [11].

Degradacja termiczna jest procesem rozdrobnienia plastiku wskutek działania temperatury i składa się z trzech następujących po sobie etapów: inicjacji, propagacji i zakończenia. Inicjacja jest procesem rozbicia łańcuchów polimerowych na skutek dostarczenia określonej energii cieplnej i powstania rodników (cząsteczek reaktywnych). W kolejnym etapie rodniki reagują z tlenem atmosferycznym, tworząc rodniki nadtlenowe, które, rozpadając się, generują rodniki nadtlenkowe i alkoksylowe. Proces ten trwa nieprzerwanie aż do momentu zakończenia, w którym zostaje

utracona energia cieplna bądź tlen. Temperatura, przy której następuje rozpoczęcie procesu degradacji termicznej, jest specyficzna dla każdego rodzaju tworzywa [11].

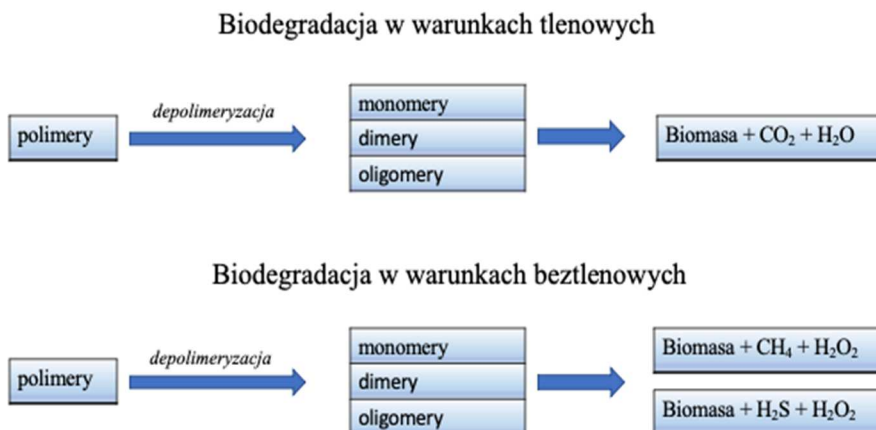
Degradacja fotooksydacyjna jest niezwykle istotnym czynnikiem wpływającym na rozpad mikroplastiku w środowisku wodnym pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Obecność w strukturach tworzyw fotoreaktywnych grup chromoforowych podatnych na promieniowanie UV prowadzi do rozerwania wiązań chemicznych wewnątrz tych polimerów, zwłaszcza przy zakresie UV-B długości fali 280-315 nm. Wpływa to w znaczący sposób na pogorszenie właściwości mechanicznych materiału i objawia się zwiększoną kruchością oraz pękaniem. Zaobserwować przy tym można żółknięcie tworzyw oraz ich matowienie. Wysoką odporność na działanie promieniowania UV wykazują PCV oraz PTFE, wrażliwość natomiast PS oraz PA [12].

Zdecydowanie większa część tworzyw sztucznych wykazuje znikomą absorpcję wody, przez co nie zachodzi proces hydrolizy. W przypadku PA wodochłonność jest wyższa i może skutkować dyfuzją wody do amorficznych obszarów polimerów, gdzie jej cząsteczki mogą przyłączyć się do łańcucha, powodując tym samym rozszczepienie wiązań chemicznych i osłabienie materiału [11].

Znajdujące się w środowisku tworzywa sztuczne nieustannie poddawane są różnym naprężeniom mechanicznym wywołanym zarówno prądami morskimi, falami, jak i zderzeniami z innymi tworzywami czy też elementami środowiska naturalnego. Naprężenia te to najczęściej zgniatanie, ścinanie, skręcanie oraz ścieranie. Wszystkie te czynniki wpływają na osłabienie struktur tworzyw sztucznych oraz ich degradację fizyczną. Wytrzymałość materiału może zostać określona na podstawie parametru rozciągania przy zerwaniu w zakresie procentowym i w przypadku materiałów kruchych wynosi zwykle od 4-8%, natomiast polietylen liniowy uzyskał ponad 900%, co oznacza niezwykle wysoką odporność na rozerwanie fizyczne oraz odkształcenia [11].

9.3. Biodegradacja

Biodegradacja tworzyw sztucznych jest procesem zachodzącym w wyniku działania wielu czynników środowiskowych z udziałem mikroorganizmów, w tym bakterii czy grzybów. Organizmy te zdolne są do czerpania pożywienia i energii z azotu oraz węgla zawartego w strukturach polimerów. Stopień degradacji mikroplastiku zależy od rodzaju polimeru czy jego wielkości i może wynosić nawet do 1000 lat. Proces ten zachodzi zarówno w środowisku tlenowym, jak i beztlenowym i zwykle ma postać dwuetapową, wpływ na jego przebieg mają dodatkowo takie czynniki, jak temperatura otoczenia, pH, dostęp do tlenu czy światło słoneczne. W pierwszym etapie degradacji mikroplastiku pod wpływem tlenu, wilgoci, światła czy enzymów mikroorganizmów zachodzi rozerwanie wiązań między atomami węgla, co skutkuje fragmentacją łańcucha polimerowego. Depolimeryzacja tworzywa prowadzi do powstawania między innymi przyjaznych środowisku monomerów. W drugim etapie biodegradacji powstałe cząsteczki mogą zostać wchłonięte przez mikroorganizmy i rozłożone z wytworzeniem energii (rys. 9.2). Produktami końcowymi mogą być woda, dwutlenek węgla, biomasa czy też metan [13].



Rys. 9.2. Biodegradacja plastiku w warunkach tlenowych i beztlenowych

Wiedza na temat zdolności rozkładu tworzyw sztucznych wciąż nie jest wyczerpana i skłania do prowadzenia badań w tym zakresie. Aktualnie prowadzone są badania nad szczepami bakterii *Ideonella sakaiensis*, które wykazują zdolności do biodegradacji tworzywa PET (politereftalenu), oraz gąsiennicami *Galleria mellonella*, wykazującymi zdolność trawienia polietylenu [6].

9.4. Znaczenie mikroplastiku dla bioty

Obecność skupisk odpadów różnych rozmiarów oraz wpływ czynników abiotycznych sprawia, że wzrasta możliwość połknięcia rozdrobnionych plastików przez organizmy żywe. Dodatkowo cząstki te cechują się różnorodnymi kształtami, kolorami oraz wielkościami, przez co często stają się atrakcyjne jako pożywienie [14].

Spożycie przypadkowe najczęściej dotyka organizmy, które odżywiają się poprzez filtrację wody (filtratory), oraz te, które połkają mikroplastik obecny na częściach roślin czy też w innych organizmach, co nazywane jest również biernym spożyciem mikroplastiku. W grupie tych zwierząt wyróżnia się mięczaki, skorupiaki, ptaki morskie oraz fiszbinowce, w tym walenie. Dla części z wymienionych organizmów mikroplastik zawarty w jelitach stanowi zagrożenie związane z mechanicznymi uszkodzeniami oraz możliwością trwałej akumulacji mikroplastiku. Udokumentowane zostały przypadki, w których ryby drapieżne zawierały w swym mięsie mikroplastiki pochodzące bezpośrednio z ciał ich ofiar, co wskazuje, że również ludzie narażeni są na negatywny wpływ mikroplastiku podczas konsumpcji ryb oraz owoców morza. Jak dotąd, badania nie potwierdziły ani nie podważyły takiej możliwości, jednak może być to związane z przebadaniem zbyt małej grupy osobniczej [15].

Celowe spożycie mikroplastiku związane jest głównie z podobieństwem drobin do naturalnego pokarmu, zwłaszcza w przypadku organizmów wszystkożernych. Identyfikacja naturalnej zdobyczy może okazać się bardzo trudna w obecności różnorodnych drobin mikroplastiku, który jest schronieniem dla potencjalnej ofiary

[16]. Badania wykazały, że dla zwierząt kierujących się podczas polowania głównie wzrokiem jaskrawe barwy zdają się być zachęcające do ataku czy też spróbowania, czym obiekt jest, wynikające z naturalnej ciekawości ewolucyjnej. Gatunki, u których potwierdzono mylne rozpoznanie ofiar, to między innymi płatkonóg płaskodzioby (*Phalaropus fulicarius*) czy też burzyk wielki (*Puffinus gravis*) [17]. Zaobserwowano również korelację stężenia mikroplastiku od wieku u wspomnianego burzyka. Okazało się, że wyższe spożycie mikroplastiku występuje u piskląt, co może być związane z procesem regurgitacji, czyli karmienia potomstwa treścią przesuniętą z żołądka do przełyku. Dodatkowo, może być to związane z mniejszym doświadczeniem podczas żerowania u piskląt oraz wydajnością w usuwaniu większych zanieczyszczeń przez młody organizm [14].

Wpływ mikroplastiku na organizmy żywe jest niezwykle problematycznym oraz złożonym zagadnieniem, w którym należy uwzględnić naturalną fizjologię organizmów, wpływ toksyczności mikroplastiku, uszkodzenia mechaniczne oraz rolę mikroplastiku w organizmach wystawionych na długotrwałą ekspozycję. Niezwykle trudno określić, który z czynników jest najbardziej szkodliwy z uwagi na możliwość akumulacji oraz zróżnicowanie stężeń w określonych badanych rejonach [18].

Dotychczasowe analizy skupiały się w większości na uszkodzeniach mechanicznych wywołanych połykaniem mikroplastiku, na utracie masy ciała oraz zmniejszeniu płodności, jednakże coraz częściej zwraca się uwagę na zagrożenie chemiczne związane z silną toksycznością materiału pierwotnego mikroplastiku [19].

Nieustanne modyfikacje tworzyw sztucznych oraz produkcja nowych sprawia, że wyróżnia się już ponad 40 tysięcy różnych zanieczyszczeń chemicznych powstałych na skutek degradacji oraz biodegradacji plastiku, a każdego dnia pula zwiększa się o kolejnych 6-7 substancji [3]. Pożądane właściwości materiału, takie jak odporność na ścieranie, UV czy też zwiększona wytrzymałość, sprawiają, że drobiny charakteryzują się niezwykle trwałością, przez co nazywane są trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi, a w połączeniu z ich toksycznością stały się one realnym zagrożeniem dla poszczególnych gatunków oraz całych populacji. Zagrożenie to stało się jednym z czynników podpisania Konwencji Sztokholmskiej w 2011 roku i próby wdrożenia trwałych regulacji prawnych dotyczących zanieczyszczeń [1]. Wyróżniono wówczas podział substancji na trzy grupy. W załączniku pierwszym znalazły się substancje objęte ścisłym zakazem wykorzystania, w załączniku drugim te, których wykorzystanie zostanie ograniczone, oraz w załączniku trzecim regulacje dotyczące uwolnień bezpośrednich do środowiska wodnego. Największe udokumentowane zagrożenie dla organizmów stanowią ftalany, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy chloroorganiczne, bisfenole A oraz bromowane opóźniacze spalania [20]. Wykorzystywane są one często jako środki owadobójcze, płyny chłodzące, pigmenty czy też składniki żywic [1].

Związki te wywołują między innymi zwiększone pęknięcie ptasich jaj, uszkodzenia wątroby u ssaków, choroby nowotworowe oraz zaburzenia hormonalne. Mikroplastiki pełnią tu rolę nośników (wektorów) związków toksycznych, czemu sprzyja wysoki stosunek ich powierzchni do objętości. Badania wykazały, że drobiny mikroplastiku mogą przenosić kilka różnych toksyn, zdolnych do wywołania zaburzeń histopatologicznych oraz wyczerpania glikogenu u badanych organizmów wodnych [21].

Uszkodzenia wynikające z połykania mikroplastiku przez organizmy wodne związane są bezpośrednio z gatunkiem, rodzajem, ilością oraz wielkością połkniętych drobin. Uszkodzenia te mogą mieć charakter chwilowego zaburzenia fizjologii, długotrwałych, przewlekłych i nasilających się objawów związanych między innymi z akumulacją oraz w szczególnych przypadkach wiązać się pośrednio ze śmiercią osobnika [11].

Jednym z pierwszych opisywanych parametrów związanych z połykaniem cząstek plastiku jest widoczny spadek masy oraz zmniejszenie tempa wzrostu. Wynika to z pozornego uczucia sytości oraz zmniejszenia wchłaniania substancji odżywczych. Badania prowadzone na bezkręgowcach dowiodły ponadto, że tempo wzrostu może zmniejszyć się z 4 do 20% [22]. Mikroplastik obecny w przewodzie pokarmowym wpływa na pogorszenie ogólnej kondycji organizmu, owrzodzenie, a pokrywając ściany jelit, również na trawienie. W przypadku małży, ostryżyc japońskich oraz widłonogów udokumentowano zaburzenia rozrodu oraz zmniejszenie ilość potomstwa [9].

Kolejnym niepokojącym efektem połykania mikroplastiku jest jego zdolność do trwałego pozostawania w badanych organizmach oraz akumulacji w tkankach. W tym przypadku rozpatrywany jest wpływ mikroplastiku o najdrobniejszej frakcji, często nazywany nanoplastikiem. Potwierdzono, że tak drobny pył posiada zdolność przenikania błon biologicznych, przez co jego transmisja może zachodzić w całym organizmie. Wiele badań dokumentuje obecność drobnego mikroplastiku w organach, takich jak oczy, mózg, nerki, wątroba, a także w tkance mięśniowej [11]. Nie jest nadal znana korelacja pomiędzy czasem niezbędnym do akumulacji mikroplastiku, jego stężeniem, rodzajem oraz badanym gatunkiem, jednakże badania organizmów glebowych wskazują, że może następować ona po około 21 dniach ekspozycji na zanieczyszczenie w stężeniu 1%.

Mikroplastik z łatwością ulega akumulacji w tkankach. Obecny w glebie stanowi zagrożenie dla roślin oraz zwierząt, wpływając na podstawowe parametry biochemiczne oraz morfologiczne, co skutkuje zaburzeniem wzrostu, przyrostu masy czy w przypadku roślin ogólną kondycją siewek [11]. Największe zagrożenie stanowi tu tworzywa o wielkości poniżej 100 μm , które mogą być absorbowane przez zamieszkujące glebę organizmy. W przeprowadzonych w 2019 roku badaniach na sałacie, pszenicy oraz grochu wykorzystano mikroplastik wraz ze znacznikami fluorescencyjnymi w celu lepszego zobrazowania drogi przenikania czy też fuzji. Stwierdzono wówczas, że w skali makroskopowej największa z wykorzystanych frakcji została uwięziona oraz zaabsorbowana na powierzchni korzenia na skutek śluzu wydzielanego przez nasadkę i nie przenikała przez korę korzenia ani przestrzeń międzykomórkową do apoplastów. Inaczej jednak sprawa wyglądała z najdrobniejszą frakcją – nanoplastikiem, który przenikał przez korzenie, docierając do naziemnych części roślin i następnie, wykorzystując ciąg transpiracyjny (układu naczyniowego), przedostawał się do wielu organów roślinnych [23]. Badania te dowiodły, że znaczna część mikroplastiku zostaje uwięziona w ryzosferze korzeni, nadal stanowiąc one źródło mikroplastiku dla żerujących na nich organizmach [13]. Wśród gatunków narażonych na ekspozycję mikroplastiku znajdują się dżdżownice, które czerpią pożywienie, zjadając glebę oraz zawarte w niej szczątki organiczne.

9.5. Detekcja mikroplastiku z wykorzystaniem organizmów żywych

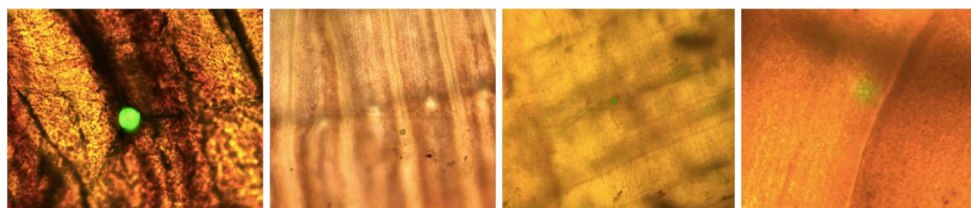
Organizmy żywe często wykorzystywane są do określenia stanu zanieczyszczenia danej niszy ekologicznej, co nosi nazwę bioindykacji. Znając wymagania konkretnego gatunku, jego adaptację środowiskową oraz wrażliwość na zmiany biotyczne i abiotyczne można stwierdzić na podstawie występowania gatunku, jego liczności oraz kondycji stan środowiska. Wśród zwierząt za bioindykatora są uważane pijawka lekarska, pstrąg potokowy czy też rak szlachetny, oznaczając czystą, dobrze natlenowaną wodę bez zanieczyszczeń siarkowych. Wśród roślin wyróżniają się mchy, porosty czy też pokrzywy. Nieznane są natomiast udokumentowane przypadki określenia gatunku bioindykatorem w obrębie skąposzczetów.

Jedną z metod zaproponowaną przez naukowców z Politechniki Częstochowskiej jest wykorzystywanie dżdżownic (*Lumbricidae*) do określenia stężenia mikroplastiku w glebie. Wykorzystane w badaniach gatunki to kosmopolityczne organizmy, zdolne do adaptacji w zróżnicowanych środowiskach, tj.: *Eisenia andrei*, *Eisenia fetida*, *Lumbricus terrestris* oraz *Dendrobena veneta* (rys. 9.3).



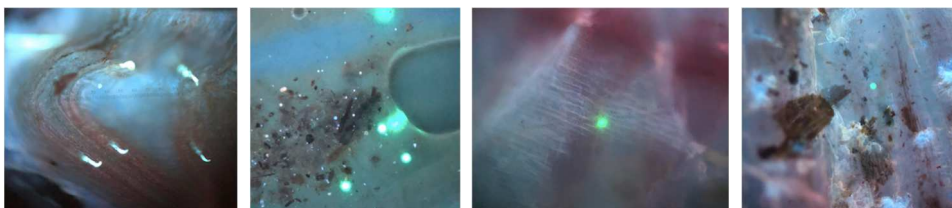
Rys. 9.3. Gatunki dżdżownic występujące w Polsce

Wstępne wyniki badań dowodzą, że każdy z wymienionych gatunków reaguje na obecność zanieczyszczenia w glebie poprzez wzrost stężenia markerów stresu oksydacyjnego, a w przypadku zwiększonej dawki mikroplastiku również spowolnieniem tempa wzrostu oraz ilością kokonów. Wykorzystanie frakcji o właściwościach fluorescencyjnych pozwoliło naukowcom potwierdzić zdolność mikroplastiku do przełamывania barier tkankowych w obrębie nabłonka jelita czy mięśni podłużnych oraz jego akumulację w mięśniach. Daje to podstawy do dalszych badań w celu precyzyjnego określenia korelacji mikroplastiku w glebie z tym odnalezionym w tkankach oraz ewentualnych zmian samego plastiku (rys. 9.4).



Rys. 9.4. Mikroplastik w tkankach dżdżownicy *Dendrobena veneta*

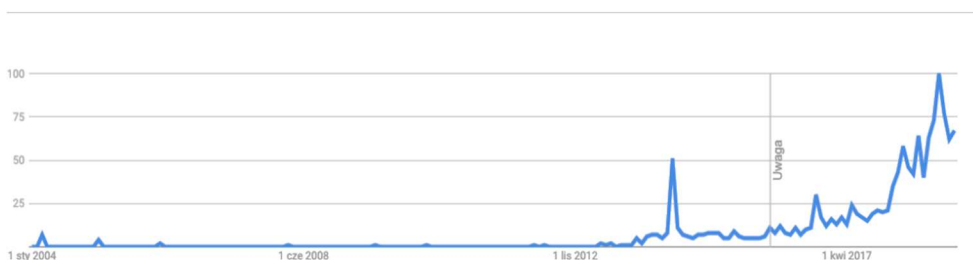
Pierwsze analizy wykazały obecność tworzywa sferycznego w tkankach, kolejne – dokładniejsze ukazują rozmieszczenie oraz akumulację w obrębie oznaczonych tkanek przekroju podłużnego mięśni dżdżownic (rys. 9.5).



Rys. 9.5. Mikroplastik sferyczny w tkankach dżdżownic wybarwiony w zakresie promieniowania UV

Podsumowanie

Wszechstronne stosowanie tworzyw sztucznych wiąże się z koniecznością ścisłych regulacji dotyczących składowania, przetwarzania oraz kontrolowania ich pozostałości bądź elementów zużytych. Wyzwaniem staje się objętość plastików składowanych na wysypiskach, zwłaszcza gdy produkcja oraz wykorzystanie tworzyw stale rośnie. Niska biodegradowalność oraz odporność na czynniki abiotyczne wpływają na niezwykle długi czas ich rozkładu, przewyższającą liczbę wielu pokoleń. Pojęcie mikroplastiku jest stosunkowo nowe, jednak bardzo aktualne. Na rysunku 9.6 przedstawiono częstotliwość wyszukiwań, a na rysunku 9.7 liczbę publikacji związanych z mikroplastikiem, jak również częstotliwość wyszukiwania tego hasła na przestrzeni lat od okresu mierzalnego (baza Scopus; 3.07.2022).

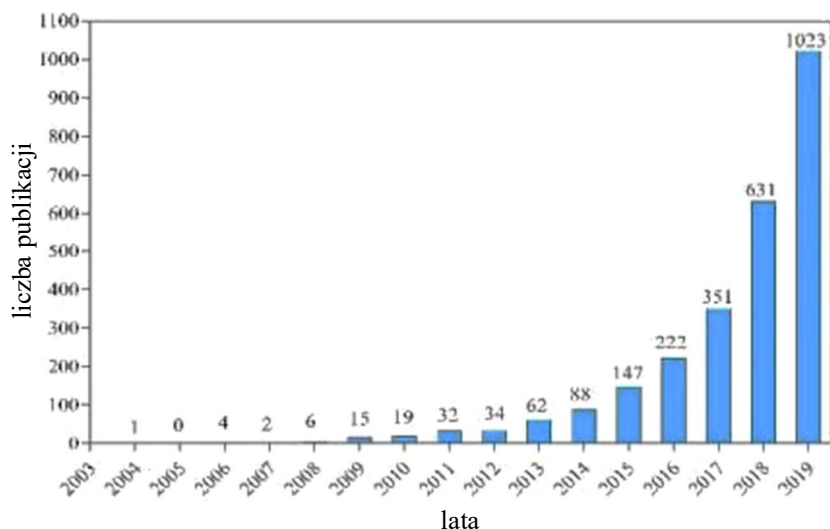


Rys. 9.6. Częstotliwość wyszukiwania hasła „mikroplastik”

Przedstawione dane jasno obrazują skalę zainteresowania mikroplastikiem. Do jego popularności przyczyniły się publikacje naukowe oraz popularnonaukowe, media oraz aktywność organizacji ekologicznych. Uświadamianie społeczeństwa na temat ograniczenia wykorzystania plastiku (głównie jednorazowych przedmiotów) oraz skutków jego obecności w środowisku naturalnym są niezwykle istotne z perspektywy przyszłościowego stanu jakościowego naszych wód, gleb czy powietrza. Problematyka tworzyw sztucznych zainteresowała również naukowców badających

wpływ na poszczególne ekosystemy, a także powiązania międzygatunkowe oraz międzyśrodowiskowe.

Coraz częściej odnaleźć można artykuły opisujące druzgocące zmiany wywołane drobną frakcją mikroplastiku, głównie w ekosystemach morskich. Na rysunku 9.7 zaprezentowano statystykę publikacji od 2003 roku, kiedy to mikroplastik był pojęciem niemal nieznanym (baza Scopus; 3.07.2022).



Rys. 9.7. Liczba publikacji związanych z mikroplastikiem

Warto podkreślić, że wciąż nie istnieją szybkie oraz skuteczne metody wykrywania mikroplastiku, pozwalające zobrazować jego stężenie na terenach silnie zurbanizowanych, w okolicach wysypisk czy też na obszarach o szczególnych walorach ekologicznych. Brak kontroli nad przepływem mikroplastiku skutkuje ciągłą niewiedzą o jego zdolnościach przenikania przez gleby o różnych gęstościach, tkanki roślinne w obszarze ryzosfery czy też organizmy żywe.

Podziękowania

Badania sfinansowano w ramach projektu Studenckiego Koła Naukowego GeneInUse i projektu studenckiego nr SKN/SP/496788/2021 finansowanego przez Ministra Edukacji i Nauki z budżetu państwa w ramach programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” oraz funduszy na badania statutowe Politechniki Częstochowskiej BS/PB-400/301/22.

Literatura

- [1] Phuong N.N., Zalouk-Vergnoux A., Poirier L., Kamari A., Châtel A., Mouneyrac C., Lagarde F., Is there any consistency between the microplastics found in the field and those used in laboratory experiments? *Environment Pollution* 2016, 211, 111-123.

- [2] Eerkes-Medrano D., Thompson R.C., Aldridge D.C., Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs, *Water Research* 2015, 75, 63-82.
- [3] Barnes D.K., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M., Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 2009, 364, 1985-1998.
- [4] Arthur C., Baker J., Bamford H., NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R30, Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris, Tacoma, USA, 9-11 September 2008, pp. 9-11.
- [5] Napper I.E., Bakir A., Rowland S.J., Thompson R.C., Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics, *Marine Pollution Bulletin* 2015, 99, 178-185.
- [6] van Raamsdonk L.W.D., van der Zande M., Koelmans A.A., Hoogenboom R.L.A.P., Peters R.J.B., Groot M.J., Peijnenburg A.A.C.M., Weesepoel Y.J.A., Current insights into monitoring, bioaccumulation, and potential health effects of microplastics present in the food, *Foods*, 2020, 9, 72.
- [7] Ruiz-Real J.L., Uribe-Toril J., Valenciano J.D.P., Gazqiez-Abad J.C., Worldwide research on circular economy and environment: A bibliometric analysis, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2018, 15, 2699.
- [8] Zhang Y., Pu S.Y., Lv X., Gao Y., Ge L., Global trends and prospects in microplastics research: A bibliometric analysis, *Journal of Hazardous Materials* 2020, 400, 123110.
- [9] Rochman C.M., Hoh E., Kurobe T., Teh S.J., Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress, *Scientific Reports* 2013, 3, 3263.
- [10] Ma Y.N., Huang A., Cao S.Q., Sun F.F., Wang L.H., Guo H.Y., Ji R., Effects of nanoplastics and microplastics on toxicity, bioaccumulation, and environmental fate of phenanthrene in fresh water, *Environmental Pollution* 2016, 219, 166-173.
- [11] Horton A.A., Walton A., Spurgeon D.J., Lahive E., Svendsen C., Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities, *Science of the Total Environment* 2017, 586, 127-141.
- [12] Ji L., Liu C.W., Huang L.C., Huang G.H., The evolution of resources conservation and recycling over the past 30 years: A bibliometric overview, *Resources, Conservation & Recycling – Journal* 2018, 134, 34-43.
- [13] Khudzari J.M., Kurian J., Tartakovsky B., Raghavan G.S.V., Bibliometric analysis of global research trends on microbial fuel cells using Scopus database, *Biochemical Engineering Journal* 2018, 136, 51-60.
- [14] Quinn B., Murphy F., Ewins C., Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment, *Analytical Methods – UK Journal* 2016, 2, 14-19.
- [15] Dehaut A., Cassone A.L., Frère L., Hermabessiere L., Himber C., Rinnert E., Rivière G., Lambert C., Soudant P., Huvet A., et al., Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization, *Environmental Pollution* 2016, 215, 223-233.
- [16] Teuten E.L., Rowland S.J., Galloway T.S., Thompson R.C., Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants, *Environment Science Technology* 2007, 41, 7759-7764.
- [17] Ivar Do Sul J.A., Tagg A.S., Labrenz M., Exploring the common denominator between microplastics and microbiology, *Scientometrics* 2018, 117, 2145-2157.
- [18] Mattsson K., Ekvall M.T., Hansson L.A., Linse S., Malmendal A., Cedervall T., Altered behavior, physiology, and metabolism in fish exposed to polystyrene nanoparticles, *Environmental Science Technology* 2015, 49, 553-561.
- [19] Setälä O., Fleming-Lehtinen V., Lehtiniemi M., Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web, *Environmental Pollution* 2014, 185, 77-83.
- [20] Lu L., Luo T., Zhao Y., Cai C.H., Fu Z.W., Jin Y.X., Interaction between microplastics and microorganisms as well as gut microbiota: A consideration on environmental animal and human health, *Science of the Total Environment* 2019, 667, 94-100.

- [21] Teuten E.L., Saquing J.M., Knappe D.R.U., Barlaz M., Jonsson S., Björn A., Rowland S.J., Thompson R.C., Galloway T.S., Yamashita R., et al., Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife, *Science* 2009, 364, 2027-2045.
- [22] Bakir A., Rowland S.J., Thompson R.C., Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in environment, *Marine Pollution Bulletin* 2012, 64, 2782-2789.
- [23] Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W.G., Mcgonigle D., Russell A.E., Lost at sea: Where is all the plastic? *Science* 2004, 304, 838.

Microplastic in the environment – its origin, classification, migration routes and impact on organisms

Abstract: Global production of plastics and plastics is currently in a continuous upward trend, which also causes an increase in the content of microplastics in the environment, which is released into surface waters, soil and air in an uncontrolled manner. Many types of microplastics have been distinguished depending on its origin, shape, size and type of material, and the most frequently described ones include microgranules, fibers and various shapes of microplastics. The chapter shows the influence of microplastics on plants and animals, presents general threats resulting from the presence of plastics in the environment and an innovative method of microplastic detection with the use of earthworms.

Keywords: microplastic, plastics, microplastic accumulation, microplastic in earthworms

Rozdział 10

Respiracja gleb na zielonych terenach miejskich Częstochowy – badania wstępne

Iwona KUPICH, Karolina WARELIŚ

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: iwona.kupich@pcz.pl; karolina.warelis@gmail.com

Streszczenie: Postępująca urbanizacja powoduje, że coraz większym zainteresowaniem cieszą się miejskie tereny zielone, a gleba staje się kluczowym czynnikiem funkcjonowania miast. Oprócz podstawowego wykorzystania związanego z tworzeniem zielonej infrastruktury gleba pomaga w utrzymaniu różnorodności biologicznej w mieście, łagodzi skutki zmian klimatycznych, działa jako regulator odpływu wody, obniża temperaturę, podnosi wilgotność powietrza oraz magazynuje węgiel. W związku z tym istotne wydaje się być określenie jej aktywności oddechowej na wybranych zielonych terenach miejskich. Do badań wytypowano 4 różniące się między sobą poletka badawcze pozostające w obrębie miasta Częstochowa. Dla tych obszarów zielonych wykonano pomiary respiracji gleb *in-situ* i *ex-situ* oraz wyznaczono podstawowe parametry mające wpływ na wartość oddychania gleb: wilgotność, gęstość objętościową gleby suchej oraz zawartość substancji organicznej (SOM). Przeprowadzone badania wstępne nie dostarczyły jednoznacznych wniosków naukowych, natomiast pozwoliły na określenie spostrzeżeń istotnych dla kontynuacji i rozwoju takich badań. Konkluzje dotyczą zarówno wyboru terenów badawczych, jak i samego prowadzenia pomiarów i analiz związanych z respiracją gleb.

Słowa kluczowe: respiracja gleb, emisja CO₂, zielone tereny miejskie, ekologia miasta

Wprowadzenie

Od tysiącleci gleba postrzegana była przez człowieka głównie jako element środowiska niezbędny do produkcji żywności. Na przestrzeni ostatnich lat to podejście wyraźnie się zmieniło, zwłaszcza w kontekście doniesień naukowych dotyczących silnych związków gleb zarówno z emisją CO₂ do atmosfery (efekt cieplarniany) [1-7], jak i możliwością zatrzymywania nadmiernych emisji CO₂ w glebach (sekwestracja) [8-17].

Gleba jest zasobem ograniczonym i nieodnawialnym. Widoczne jest to zwłaszcza na terenach zurbanizowanych, a związane głównie z intensywnym rozwojem gospodarczym powodującym zanieczyszczenie, degradację, zagęszczenie, erozję i zasklepienie gleb oraz uszczelnianie powierzchni [18-20]. Dodatkowo, miasta i ich infrastruktura przejmują produktywnie grunty wykorzystywane do tej pory rolniczo, fragmentując krajobraz i zmniejszając bezpowrotnie różnorodność biologiczną.

Szacuje się, że obecnie ok. 55% całej populacji zamieszkuje obszary zurbanizowane, a prognozy przewidują, że do 2050 roku aż 70% ludności będzie mieszkało w miastach [21]. Blisko 75% Europejczyków żyje na terenach miejskich [22],

w Polsce w 2021 roku ludność miejska stanowiła ok. 60% [23]. W związku z tym narastać będą problemy z dostępnością kolejnych terenów pod zabudowę, zanieczyszczaniem i degradacją gleby oraz koniecznością tworzenia i utrzymania terenów zielonych. W konsekwencji ograniczanie emisji i/lub sekwestracja CO₂ w glebach miejskich staną się koniecznością.

Gleby na terenach zurbanizowanych to przede wszystkim gleby określane wg Systematyki Gleb Polskich [24] jako antropogeniczne, czyli takie, które tworzą się pod wpływem mniej lub bardziej intensywnej działalności człowieka. Zalicza się tutaj zarówno gleby kulturoziemne, o zwiększanej lub utrzymywanej żyzności, jak i poddane różnym czynnikom degradacyjnym (gleby industrio- i urbanoziemne) [25]. Zwłaszcza te ostatnie stwarzają problemy z zakładaniem i utrzymaniem na nich terenów zieleni miejskiej. Na właściwości gleb urbanoziemnych często wpływają przeszłe prace budowlane zmieniające budowę profilu glebowego, co utrudnia przewidywanie zjawisk w nich zachodzących. Wywołuje to efekt w postaci zróżnicowania właściwości powietrzno-wodnych gleb obszarów miejskich nawet na stosunkowo niewielkich powierzchniach zieleńców czy skwerów. Zakładanie terenów zieleni i ich utrzymanie w dobrym stanie bywa często bardzo utrudnione [25].

Oddychanie gleby, zwane również respiracją, to proces aktywnej wymiany gazowej między glebą a powietrzem atmosferycznym. Głównym produktem respiracji glebowej jest dwutlenek węgla, powstający przede wszystkim w cyklu kwasów trójkarboksylowych [26]. Współczynnik oddechowy RQ (ang. *respiratory quotient*) opisuje stan fizjologiczny biomasy drobnoustrojów glebowych (10.1); jest to stosunek powstającego CO₂ do zużytego O₂. Ze względu na procesy zachodzące w glebie oraz różne rodzaje fermentacji wartości RQ mogą się wahać, najczęstszy podawany w literaturze zakres wartości wynosi 0,7 do 1,3 [26].

$$RQ = [\text{produkcja CO}_2] / [\text{zużycie O}_2] \quad (10.1)$$

W glebach zachodzi ciągła interakcja między wodą, organizmami ją zamieszkującymi, materią organiczną oraz materiałem mineralnym [27-30]. Jako ogólny wskaźnik aktywności gleb najczęściej stosowany jest pomiar natężenia oddychania (respiracja), zawierający w sobie oddychanie oraz fermentację [26]. Są to jedyne procesy, w których organizmy glebowe uzyskują energię ze związków organicznych. W glebach silnie nawodnionych częste jest występowanie oddychania i fermentacji równocześnie. Jednakże stwierdzono, że respiracja jest przede wszystkim determinowana przez aktywność oddechową mikroorganizmów glebowych i korzeni roślin.

Do najważniejszych czynników wpływających na respirację gleb można zaliczyć [31-36]:

- temperaturę,
- wilgotność gleby,
- właściwości gleby,
- zastosowanie środków praktyki rolniczej (nawożenie, spulchnianie),
- pokrywę roślinną.

Każdy z tych czynników ma większy lub mniejszy wpływ na tempo respiracji. Temperatura oraz wilgotność gleby to główne czynniki, które, zmieniając się

w zależności od sezonu, znacznie determinują szybkość oddychania. Wzrost temperatury powoduje wzrost aktywności respiracyjnej gleby – zwiększa się wówczas emisja dwutlenku węgla. Respiracja jest silnie związana z temperaturą, jednak reaguje na jej zmiany z trzydniowym opóźnieniem [31]. Wrażliwość respiracji na temperaturę można wyrazić jako wartość Q10. Jest to czynnik, o który wzrasta oddychanie glebowe przy wzroście temperatury o 10°C. Wartość Q10 możliwa jest do zmierzenia i zazwyczaj przyjmuje wartość od 1,5 do 2 [35]. Stwierdzono jednak, że średnie wartości aktywności oddechowej nie wykazują dużej zmienności w poszczególnych sezonach [28].

Istotnym elementem określającym respirację gleby jest również jej wilgotność. Gdy woda wchłaniana jest w glebę, wolne przestrzenie są przez nią wypełniane i stymulowana jest wtedy respiracja [29]. W przypadku gdy występują niewielkie opady atmosferyczne, przekładać się to będzie na niedużą wilgotność gleby, a zarazem niewysoką emisję CO₂ do atmosfery [23].

W ciągu ostatnich lat opracowano i wdrożono szereg metod i urządzeń do pomiaru wydzielania gazów z gleby; za najdokładniejsze uważa się tzw. metody komorowe [37]. Mimo coraz bardziej precyzyjnych narzędzi pomiarowych prawidłowa ocena aktywności biologicznej gleb jest silnie utrudniona ze względu na ciągłe zmiany wilgotności, związaną z tym dostępność wody dla organizmów glebowych oraz zmiany zawartości substancji organicznej (ang. solid organic matter – SOM).

10.1. Materiały, metody i przebieg badań

10.1.1. Materiały i metody badań terenowych

Pomiary respiracji gleb wykonano dla czterech wytypowanych terenów zieleni miejskiej obszaru Częstochowy. Lokalizację i opis miejsc przedstawiono w tabeli 10.1.

Tabela 10.1. Lokalizacja poletek badawczych zielonych terenów miejski Częstochowy

Nr poletka badawczego	Lokalizacja poletka badawczego	Opis poletka badawczego
1	Park Staszica, od strony ul. 7 Kamienic, w pobliżu skrzyżowania z ul. Pułaskiego	Obszar parku stanowią tereny zielone (drzewa, trawa, roślinność niska), ciągi komunikacyjne (chodniki) oraz miejsca wypoczynkowe; natężenie ruchu samochodowego średnie do dużego.
2	Skwer Solidarności, od strony ul. Śląskiej, w pobliżu budynku poczty	Typowy zielony miejski skwer z placem zabaw, ścieżkami komunikacyjnymi i parkingiem. Niedaleko punktu badawczego (obrzeże placu zabaw) ulica z dużym natężeniem ruchu.
3	Plac Papieża Jana Pawła II, od strony ulicy Krakowskiej	Zielony pas oddzielający plac od ul. Krakowskiej porośnięty trawą z nielicznymi drzewami; natężenie ruchu samochodowego średnie do dużego.
4	Cmentarz żydowski przy ul. Złotej w Częstochowie	Teren cmentarza porośnięty bujną roślinnością niską, średnią i wysoką. Brak ruchu samochodowego, niedalekie sąsiedztwo Koksowni Częstochowa Nova sp. z o.o.

We wszystkich wytypowanych miejscach wykonano pomiar respiracji gleby za pomocą urządzenia LCpro T firmy Geomor – Technik (Polska). Urządzenie posiada komorę pomiarową umożliwiającą kontrolę wytworzonego w niej mikroklimatu i analizę wybranych parametrów glebowych. Podczas badania mierzono respirację gleby (wg równania (10.2)) oraz wskaźnik emisji dwutlenku węgla netto z gleby (według równania 10.3) [38].

W celu wykonania pomiaru metalowy kołnierz urządzenia wbijano w ziemię i zapinano na niego nakładkę (kaptur); następnie wbijano w ziemię czujnik temperatury oraz króciec (otwór upustowy), aby uniemożliwić tworzenie się podciśnienia w komorze. Czas trwania pojedynczej analizy wynosił ok. 20 minut, zapewniając ustabilizowanie się mikroklimatu w komorze pomiarowej, a wyniki zapisywano na karcie pamięci urządzenia.

$$C_e = u (-\Delta c) \quad (10.2)$$

gdzie:

C_e – respiracja gleby, $\mu\text{mol/s}$,

u – molowy przepływ powietrza, mol/s ,

Δc – różnica stężenia dwutlenku węgla w komorze skorygowana do odpowiednich rozcieńczeń, $\mu\text{mol/mol}$.

$$\text{NCER} = u_s (-\Delta c) \quad (10.3)$$

gdzie:

NCER – wskaźnik emisji dwutlenku węgla netto, $\mu\text{mol/s} \cdot \text{m}^2$,

u_s – molowy przepływ powietrza, $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$,

Δc – różnica stężenia dwutlenku węgla w komorze skorygowana do odpowiednich rozcieńczeń, $\mu\text{mol/mol}$.

Po wykonaniu pomiaru pobierano próbkę gleby dokładnie w miejscu wbicia komory pomiarowej. Za pomocą saperki wykopywano wierzchnią część gleby (na głębokość do ok. 15 cm), oczyszczano wstępnie z wierzchniej warstwy trawy, pakowano do woreczków strunowych, szczelnie zamykano i opisywano, nadając próbom glebowym kolejne numery zgodne z tabelą 10.1.

10.1.2. Metody badań laboratoryjnych i instrumentalnych

Niezwłocznie po przewiezieniu do laboratorium próbki gleby przygotowano do dalszych analiz. W tym celu gleby ręcznie oczyszczono z resztek trawy, korzeni i kamieni, a następnie przesiano przez sito laboratoryjne o wymiarze oczka 0,2 mm. W tak przygotowanych materiałach wykonano podstawowe oznaczenia:

- zawartości wilgotności naturalnej – metodą suszarkowo-wagową,
- gęstości objętościowej gleby wilgotnej – z wykorzystaniem cylindra o znanej objętości,
- zawartości substancji organicznej – metodą prażenia w temperaturze 550°C.

Wyniki analiz podano jako wartości średnie z trzech powtórzeń.

Następnie próbki gleb przełożono do kolumn pomiarowych urządzenia ADC BioScientific EGA61 firmy Geomor – Technik (Polska) [39] i przeprowadzono

badania wydzielania się CO₂ oraz respiracji glebowej w warunkach laboratoryjnych. System wykorzystuje analizę gazów w podcierwieni (IRGA) i przeznaczony jest do prowadzenia długotrwałych analiz dla maksymalnie 24 próbek.

10.2. Wyniki badań i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych uzyskano wyniki, które zestawiono w tabeli 10.2.

Tabela. 10.2. Wyniki podstawowych badań laboratoryjnych próbek glebowych z terenów zieleni miejskiej w Częstochowie

Nr próbki	Wilgotność, %	Gęstość objętościowa gleby suchej, g/cm ³	Zawartość substancji organicznej, %
1	12,25	0,88	4,06
2	22,21	0,75	12,59
3	15,98	0,95	7,08
4	13,55	0,84	5,02

Wilgotność gleby jest istotnym parametrem z punktu widzenia funkcji życiowych mikroorganizmów glebowych oraz niezbędnym dla wzrostu roślin. Zgodnie z danymi literaturowymi, zawartość wilgoci w glebie powinna wynosić ok. 50%. Żadna z pobranych próbek glebowych nie była wystarczająco wilgotna. Gleba nr 2 pobrana z terenu skweru Solidarności wykazała największą zawartość wilgoci – zaledwie nieco ponad 22%. Pozostałe gleby charakteryzowały się niską, podobną do siebie wilgotnością. Gleby na terenach miejskich w Częstochowie nie są nawadniane, a pobór próbek odbywał się w okresie letnim.

Gęstość gleby suchej wzrasta wraz z zagęszczeniem cząstek gleby, czyli zmniejszeniem ilości porów. Zazwyczaj w wierzchnich poziomach jest ona mniejsza (0,9-1,9 g/cm³ w glebach mineralnych) niż w poziomach głębszych ($\geq 2,0$ g/cm³ w poziomach bardzo zbitych). Wynika to z mniejszej ilości materii organicznej, słabiej rozwiniętej struktury gleb oraz mniejszym wpływie czynników atmosferycznych, zwierząt i korzeni roślin, które rozpulchniają glebę. Próbkę gleb pobrane zostały z poziomego terenu i wszystkie cechują się niskimi wartościami gęstości objętościowej; są to gleby luźne. Metoda cylindra o znanej objętości jest dedykowana do gleb niespoistych, jednakże naruszono naturalną strukturę gleby poprzez jej pobór, oczyszczenie i, co najważniejsze, przesianie, co wpłynęło na uzyskane wyniki.

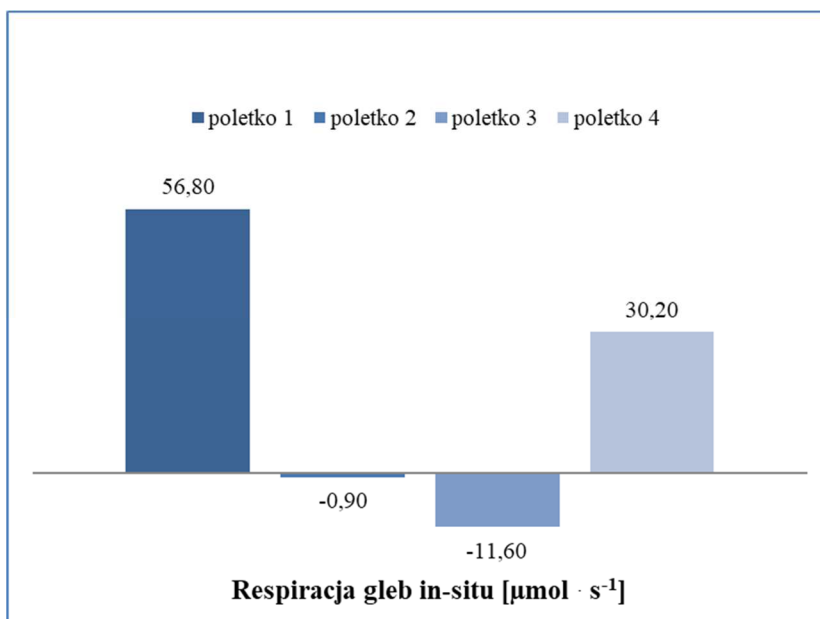
Najmniejszą wartość gęstości objętościowej uzyskano w przypadku próbki nr 2 (skwer Solidarności); właśnie ta gleba cechowała się również najwyższą wilgotnością.

Kolejnym oznaczanym parametrem była zawartość substancji organicznej (SOM). Materia organiczna w glebie to część gleby składająca się z resztek

roślinnych i zwierzęcych (w różnym stadium rozkładu), humusu glebowego (kwasów humusowych i humin) oraz organicznych produktów działalności życiowej organizmów glebowych, tzw. nieswoistych substancji organicznych.

Można zaobserwować, że wszystkie badane gleby z miejskich terenów zielonych Częstochowy cechują się stosunkowo niską zawartością substancji organicznej. Są to gleby prawdopodobnie nienawożone, najczęściej porasta je wyłącznie trawa. W porównaniu do pozostałych próbek znów gleba nr 2 (skwer Solidarności) wykazała najwyższą zawartość substancji organicznej (ponad 12%), a najmniejszą zawartość oznaczono w próbce nr 1 (park Staszica).

Wyniki badań respiracji gleb w warunkach terenowych (*in-situ*) z wykorzystaniem urządzenia LCpro T przedstawiono na rysunku 10.1.



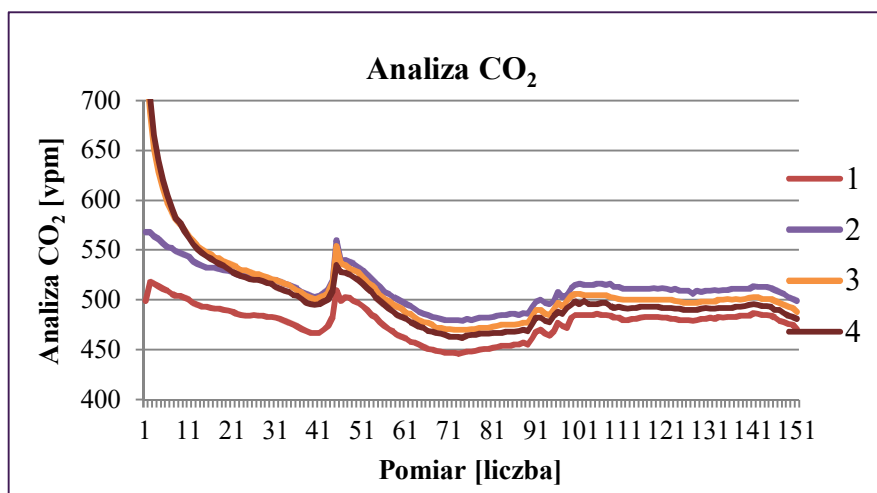
Rys. 10.1. Wyniki respiracji *in-situ* dla czterech poletek badawczych zlokalizowanych na wytypowanych terenach zielonych Częstochowy

Najwyższą wartość respiracji *in-situ* zaobserwowano na poletku badawczym nr 1 (park Staszica). Badania laboratoryjne wykonane dla próbki gleby pochodzącej z tego właśnie poletka wykazały najniższe ze wszystkich analizowanych próbek wartości dotyczące zawartość wilgoci (12,25%) oraz substancji organicznej (4,06%). Park Staszica to jeden z dwóch parków podjasnogórskich (po stronie południowej) i jest starannie prowadzonym terenem zielonym, zawierającym w swej strukturze oprócz pospolitych drzew i krzewów kilka starych drzew sklasyfikowanych jako pomniki przyrody. Jest terenem z bogatą roślinnością i można przypuszczać, że ruch uliczny nie wpływa znacząco na jakość gleb w okolicy wybranego do badań poletka.

Z kolei najniższą wartość respiracji w terenie obserwowano na poletku nr 3 (wąski pas zieleni przy placu Papieża Jana Pawła II). Jest to teren dosyć zaniedbany,

z bardzo ubogą roślinnością niską. W pasie zieleni znajduje się jeden rząd drzew, a ruch uliczny odbywa się bardzo blisko wybranego poletka badawczego i jest to ruch o okresowo dużym natężeniu. Oznaczona laboratoryjnie dla gleby nr 3 zawartość wilgoci wynosiła blisko 16%, natomiast zawartość substancji organicznej nieco ponad 7%.

Rezultaty oddychania gleb uzyskane w wyniku analizy urządzeniem kolumnowym ADC BioScientificEGA61 przedstawiono na rysunku 10.2.



Rys. 10.2. Wyniki respiracji *ex-situ* dla czterech poletek badawczych zlokalizowanych na wytypowanych terenach zielonych Częstochowy

Próbki gleb 1-4 były analizowane w urządzeniu pomiarowym przez ok. 4 doby. Zaobserwowano, że dla wszystkich badanych gleb przebieg pomiarów wydzielania CO₂ był identyczny: spadek, nieznaczny wzrost, znowu spadek, kolejny wzrost i dopiero stabilizacja na stałym poziomie z tendencją do spadku wartości na samym końcu cyklu pomiarowego.

Na początku pomiaru (pierwsza doba) najwyższe wartości wydzielania CO₂ obserwowano dla gleb 3 (plac papieża Jana Pawła II) i 4 (Cmentarz żydowski). Od drugiej doby pomiarowej stale najwyższe wartości wydzielania się CO₂ obserwowano dla próbki nr 2 (skwer Solidarności).

Wnioski

Przeprowadzone badania wstępne dotyczące pomiarów respiracji gleb pochodzących z zielonych terenów Częstochowy nie dostarczają jednoznacznych wniosków naukowych. Jednakże nasuwają się pewne spostrzeżenia istotne dla kontynuacji i rozwoju tej tematyki, a dotyczące zarówno wyboru terenów badawczych, jak i prowadzenia pomiarów i badań laboratoryjnych.

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła zaobserwować, że na tle badanych próbek wyróżniała się próbka glebowa nr 2 (skwer Solidarności). Posiadała

największą spośród wszystkich zawartość substancji organicznej oraz wilgoci, a jej gęstość objętościowa była w porównaniu do innych najmniejsza. Zgodnie z danymi literaturowymi [31-33], wysokie wartości wilgotności i zawartości substancji organicznej stymulują respirację gleb – nie znalazło to potwierdzenia w przypadku tej gleby. Odnotowano dla niej ujemną wartość respiracji w warunkach *in-situ* ($-0,9 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), przy jednocześnie najwyższym wyniku wydzielania się CO_2 w warunkach laboratoryjnych (średnio ok. 500 vpm). Na uzyskane wartości mogą wpływać różne czynniki, w tym liczne zabudowania, uszczelnienie gleby (parking, jezdnia, ścieżki komunikacyjne) oraz zanieczyszczenia generowane przez duży ruch uliczny. Teren śródmiejski (centrum miasta) w sąsiedztwie poletka nr 2 posiada stosunkowo niewielką ilość zieleni miejskiej, co również może przyczyniać się do uzyskanych wyników.

Dla poletka nr 1 (park Staszica) odnotowano najwyższą wartość respiracji w warunkach *in-situ* (ponad $56 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), przy równocześnie najmniejszej emisji dwutlenku węgla w badaniach laboratoryjnych (średnio 450 vpm); wymaga to dalszych badań. Gleba ta wykazywała niską zawartość substancji organicznej, odznaczała się natomiast korzystną gęstością objętościową oraz zawartością wilgotności.

Najwyższa ujemna wartość respiracji uzyskana dla poletka nr 3 (plac Papieża Jana Pawła II) w warunkach *in-situ* ($-11,60 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) wskazuje na to, że glebę należałoby poddać dalszym, szczegółowym analizom, zwłaszcza w kontekście możliwości sekwestracji CO_2 .

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Yerli C., Sahin U., Oztas T., CO_2 emission from soil in silage maize irrigated with wastewater under deficit irrigation in direct sowing practice, *Agricultural Water Management* 2022, 271, 107791.
- [2] Rutkowska B., Szulc W., Sosulski T., Skowrońska M., Szczepaniak J., Impact of reduced tillage on CO_2 emission from soil under maize cultivation, *Soil and Tillage Research* 2018, 180, 21-28.
- [3] de Oliveira Silva B., Moitinho, M.R., de Araujo Santos, G.A., Teixeira, D.D.B., Fernandes C., La Scala Jr N., Soil CO_2 emission and short-term soil pore class distribution after tillage operations, *Soil and Tillage Research* 2019, 186, 224-232.
- [4] Kumar A., Nayak A.K., Das B.S., Panigrahi N., Dasgupta P., Mohanty S., Pathak H., Effects of water deficit stress on agronomic and physiological responses of rice and greenhouse gas emission from rice soil under elevated atmospheric CO_2 , *Science of the Total Environment* 2019, 650, 2032-2050.
- [5] Ye X., Liu H., Zhang X., Ma J., Han B., Li W., Lin X., Impacts of irrigation methods on greenhouse gas emissions/absorptions from vegetable soils, *Journal of Soils and Sediments* 2020, 20(2), 723-733.
- [6] Wroński K.T., Zmienność przestrzenna emisji CO_2 z gleb leśnych i łąkowych w zachodniej części Wzniesień Łódzkich, *Leśne Prace Badawcze* 2018, 79(1).

- [7] Turbiak J., Miatkowski Z., Emisja CO₂ z gleb pobagiennych w zależności od warunków wodnych siedlisk, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie 2010, 10, 201-210.
- [8] Paustian K., Lehmann J., Ogle S., Reay D., Robertson G.P., Smith P., Climate-smart soils, Nature 2016, 532, 49-57.
- [9] Shukla P.R., Skeg J., Buendia E.C., Masson-Delmotte V., Pörtner H.O., Roberts D.C., Malley J., Climate Change and Land, An IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems, 2019.
- [10] Kowalska A., Grobelak A., Almás Á.R., Singh B.R., Effect of biowastes on soil remediation, plant productivity and soil organic carbon sequestration: A review, Energies 2020, 13, 5813.
- [11] Ngo P.-T., Rumpel C., Thu T.D., Henry-des-Tureaux T., Dang D.-K., Jouquet P., Use of organic substrates for increasing soil organic matter quality and carbon sequestration of tropical degraded soil: A 3-year mesocosms experiment, Carbon Management 2014, 5(2), 155-168.
- [12] Minasny B., Malone B.P., McBratney A.B., Angers D.A., Arrouays D., Chambers A., Winowiecki L., Soil carbon 4 per mille, Geoderma 2017, 292, 59-86.
- [13] Lal R., Management of Carbon Sequestration in Soil, CRC Press, Boca Raton 2019.
- [14] Lin Y., Ye G., Kuzyakov Y., Liu D., Fan J., Ding W., Long-term manure application increases soil organic matter and aggregation, and alters microbial community structure and keystone taxa, Soil Biol. Biochem. 2019, 134, 187-196.
- [15] Zang H., Blagodatskaya E., Wang J., Xu X., Kuzyakov Y., Nitrogen fertilization increases rhizodeposit incorporation into microbial biomass and reduces soil organic matter losses, Biol. Fertil. Soils 2017, 53, 419-429.
- [16] Tian G., Granato T.C., Cox A.E., Pietz R.I., Carlson C.R., Abedin Z., Soil carbon sequestration resulting from long-term application of biosolids for land reclamation, J. Environ. Qual. 2009, 38, 6174.
- [17] Placek A., Grobelak A., Włóka D., Kowalska A., Singh B.R., Almas A., Kacprzak M., Methods for calculating carbon sequestration in degraded soil of zinc smelter and post-mining areas, Desalination Water Treat. 2018, 134, 233-243.
- [18] Scalenghe R., Marsan F.A., The anthropogenic sealing of soils in urban areas, Landscape and Urban Planning 2009, 90(1-2), 1-10.
- [19] Minixhofer P., Stangl R., Green infrastructures and the consideration of their soil-related ecosystem services in urban areas – a systematic literature review, Sustainability 2021, 13(6), 3322.
- [20] Rodríguez-Espinosa T., Navarro-Pedreño J., Gómez-Lucas I., Jordán-Vidal M.M., Bech-Borras J., Zorpas A.A., Urban areas, human health and technosols for the green deal, Environmental Geochemistry and Health 2021, 43(12), 5065-5086.
- [21] Pindral S., Kot R., Hulisz P., Charzyński P., Landscape metrics as a tool for analysis of urban pedodiversity, Land Degradation & Development 2020, 31(16), 2281-2294.
- [22] <https://www.cea.europa.eu/pl/sygnal42y/sygnaly-2019/artykuly/grunty-i-gleby-w-europie> 26.08.2022.
- [23] Ludność. Stan i struktura oraz ruch naturalny w przekroju terytorialnym w 2021 r. Stan w dniu 30 czerwca, GUS.
- [24] Systematyka gleb Polski, Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Komisja Genezy, Klasyfikacji i Kartografii Gleb, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Wrocław-Warszawa 2019.
- [25] Greinert A., Złożona materia gleb obszarów miejskich, Przegląd Komunalny 2011, 8, 44-47.
- [26] Błażka P., Fischer Z., Woda a oddychanie gleby, Kosmos 2017, 66(2).
- [27] Hou T., Wang Y., Guo F., Jia Q., Wu X., Wang E., Hong J., Soil respiration characteristics and influencing factors for apple orchards in different regions on the Loess Plateau of Shaanxi Province, Sustainability MDPI 2021, 13(9), 4780.

- [28] Natywa M., Selwet M., Respiratory and dehydrogenase activities in the soil under maize growth in the conditions of irrigated and nonirrigated fields, *Acta Scientiarum Polonorum. Agricultura* 2011, 10(3).
- [29] Stepniewska Z., Przywara G., Bennicelli R.P., Reakcja roślin w warunkach anaerobiozy, *Acta Agrophysica. Rozprawy i Monografie*, 2004, 7.
- [30] Brzezinska M., Aktywność biologiczna oraz procesy jej towarzyszące w glebach organicznych nawadnianych oczyszczonymi ściekami miejskimi (badania polowe i modelowe), *Acta Agrophysica. Rozprawy i Monografie*, 2006, 2.
- [31] Wronski K.T., Zależność emisji CO₂ z gleby od warunków atmosferycznych w podokresach zmienności respiracji gleby, *Leśne Prace Badawcze* 2015, 76(2).
- [32] Tao X., Cui J., Dai Y., Wang Z., Xu X., Soil respiration responses to soil physiochemical properties in urban different green-lands: A case study in Hefei, China, *International Soil and Water Conservation Research* 2016, 4(3), 224-229.
- [33] Chen S., Zou J., Hu Z., Chen H., Lu Y., Global annual soil respiration in relation to climate, soil properties and vegetation characteristics: Summary of available data, *Agricultural and Forest Meteorology* 2014, 198, 335-346.
- [34] Sumorok B., Drobniewska A., Zdanowicz A., Wstępna analiza oddychania gleby w zbiorowiskach roślinnych i uprawach zbożowych występujących w dolinie rzeki Kurówki (otulina NPN), *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich* 2006, (4/3).
- [35] Meyer N., Welp G., Amelung W., The temperature sensitivity (Q₁₀) of soil respiration: controlling factors and spatial prediction at regional scale based on environmental soil classes, *Global Biogeochemical Cycles* 2018, 32(2), 306-323.
- [36] Natywa M., Ambroży K., Sawicka A., Wolna-Maruwka A., Aktywność respiracyjna i dehydrogenazowa gleby pod uprawą kukurydzy w zależności od różnych dawek nawozu azotowego, *Nauka Przyroda Technologie* 2010, 4(6), 89.
- [37] Niewiadomski A., Tołoczko W., Praktyczne aspekty zastosowania metody komorowej w pomiarach ekshalacji gazów z gleby do atmosfery, [w:] *Wybrane problemy pomiarów wymiany gazowej pomiędzy powierzchnią ziemi a atmosferą na terenach bagiennych. Doświadczenia trzyletnich pomiarów w Biebrzańskim Parku Narodowym*, red. K. Foruniak, Katedra Meteorologii i Klimatologii, WNG UŁ, Łódź 2016.
- [38] Instrukcja obsługi systemu LCpro T, Geomor-Technik, Szczecin, 2020 r. <https://geomor.com.pl/wp-content/uploads/2018/03/LCproT-man-Iss1-101.pdf> (26.08.2022).
- [39] Instrukcja obsługi systemu LCpro T, ADC BioScientific <https://geomor.com.pl/produkt/dwukanalowy-analizator-gazowy-ega60/#tab-id-2> (26.08.2022).

Respiration of soils in green urban areas of Częstochowa – preliminary study

Abstract: Increasing urbanization is bringing more and more attention to urban green spaces, and soil is becoming a key factor in the functioning of cities. In addition to its primary use related to the creation of green infrastructure, soil helps maintain urban biodiversity, mitigates the effects of climate change, acts as a regulator of water runoff, lowers temperature, raises humidity and stores carbon. Therefore, it seems important to determine its respiratory activity in selected green urban areas. For the study, 4 different research plots remaining within the city of Częstochowa were selected. For these green areas, *in-situ* and *ex-situ* soil respiration measurements were made and the basic parameters affecting the value of soil respiration were determined: moisture content, dry soil bulk density and organic matter content (SOM). The preliminary research carried out did not provide clear scientific conclusions, but allowed the identification of insights relevant to the continuation and development of such research. The conclusions apply to both the selection of research sites and the conduct of measurements and analyses related to soil respiration itself.

Keywords: soil respiration, CO₂ emissions, urban green space, urban ecology

Rozdział 11

Biodopady jako biosorbenty w ujęciu gospodarki cyrkulacyjnej

Magdalena MADEŁA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: magdalena.madela@pcz.pl

Streszczenie: Człowiek produkuje bardzo duże ilości odpadów, w tym znaczną ilość stanowią biodopady. Zastosowanie biodopadów jako biosorbentów do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków spełnia koncepcję gospodarki cyrkulacyjnej (GC). W niniejszej pracy zostaną przedstawione możliwości wykorzystania biodopadów komunalnych, z rolnictwa, rybołówstwa i przemysłu drzewnego jako biosorbentów. Biosorpcja wydaje się być potencjalną alternatywą dla konwencjonalnych technologii do usuwania zanieczyszczeń z wody lub ścieków, które są nieekonomiczne i generują dodatkowe odpady. W rozdziale wykazano, że wykorzystanie potencjału biodopadów jest korzystne dla środowiska, ponieważ może rozwiązać problem spalania i poprawić recykling spełniający założenia gospodarki cyrkulacyjnej. Chociaż wybór odpowiedniego biosorbentu do usuwania konkretnego zanieczyszczenia wymaga wielu badań, wysoka wydajność biosorpcji, niski koszt i odnawialność uzasadniają ich zastosowanie.

Słowa kluczowe: biodopady, biosorbent, sorpcja, gospodarka cyrkulacyjna

Wprowadzenie

W ostatnich latach kładzie się duży nacisk na dbałość o środowisko, o to, co produkujemy, kupujemy i jak żyjemy, dlatego swoiste rozwiązanie stanowi model gospodarki cyrkulacyjnej (GC). Ideą gospodarki cyrkulacyjnej jest utrzymanie wartości materiałów i produktów tak długo, jak to możliwe. Dzięki temu minimalizuje się zapotrzebowanie na nowe materiały i energię [1]. W gospodarce cyrkulacyjnej mamy trzy proste zasady: redukcja, ponowne użycie i recykling [2]. Zmienia się podejście do rozwiązywania problemów środowiskowych związanych z biodopadami, należy podkreślić, że strategia GC łączy zarządzanie odpadami i biogospodarkę. Wykorzystanie odpadów w bioprocessach do produkcji biosorbentów jest zgodne z założeniami zrównoważonej biogospodarki.

Koncepcja kaskadowego wykorzystania biomasy w systemowym rozwoju gospodarczym jest jednym z elementów gospodarki cyrkulacyjnej. Pozwala ona na wykorzystanie potencjału tkwiącego w bioproduktach, które jako biodopady po jednym cyklu życia mogą zostać ponownie wykorzystane w tej samej formie lub przetworzone i zastosowane w nowym cyklu [3]. Istotne znaczenie ma efektywne wykorzystanie i przetwarzanie biodopadów, ze względu na swój potencjał sorpcyjny biodopady mogą być potencjalnym źródłem biosorbentów [3, 4].

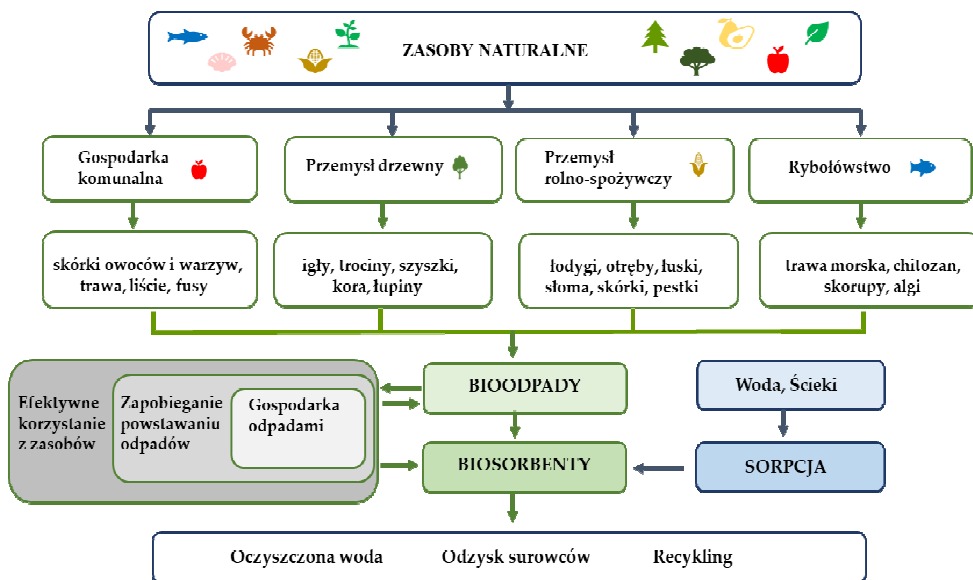
W bioprocessach wykorzystywane są różnego rodzaju biodopady, na przykład z produkcji rolnej [5, 6], przemysłu spożywczego [7, 8], przetwórstwa drzewnego [9], rybołówstwa [10] czy gospodarki komunalnej [11, 12], które cieszą się coraz

większym zainteresowaniem ze względu na działania w ramach zrównoważonego rozwoju. Biosorbenty mają zdolność usuwania różnych zanieczyszczeń dzięki specyficznym właściwościom, takimi jak powierzchnia właściwa, porowatość czy obecność licznych grup funkcyjnych na powierzchni, zdolnych do wiązania różnych związków [13, 14]. Biosorpcja może być niedrogim i efektywnym procesem do usuwania zanieczyszczeń, także dobrym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie taniej i dostępnej biomasy odpadowej jako biosorbentu.

Niniejszy przegląd ma na celu zwrócenie uwagi na zastosowanie bioodpadów jako biosorbentów do usuwania zanieczyszczeń, co wpisuje się w koncepcję gospodarki cyrkulacyjnej.

11.1. Bioodpady

Zainteresowanie badaniami i produkcją alternatywnych sorbentów jest związane z obniżeniem kosztów i produkcją w kierunku zrównoważonego rozwoju. Wytwarzane są skuteczne biosorbenty, które mogą być wykorzystywane do oczyszczania wody i ścieków z różnych zanieczyszczeń. Szczególnie sorpcja metali ciężkich i barwników na biosorbentach została szeroko zbadana i opisana. W niniejszym opracowaniu skupiono się na czterech grupach bioodpadów, których produkcję i wykorzystanie wpisuje się w koncepcję gospodarki cyrkulacyjnej (rys. 11.1) [3, 15-17].



Rys. 11.1. Idea zagospodarowania bioodpadów jako biosorbentów zgodna z gospodarką cyrkulacyjną

Wiele badań prowadzonych nad bioodpadami wskazuje na szerokie perspektywy ich wykorzystania w procesie sorpcji, z zastosowaniem bioodpadów komunalnych, z leśnictwa i przemysłu drzewnego, z rolnictwa i produkcji żywności oraz

z rybołówstwa. Wykorzystanie bioodpadów jako biosorbentów powinno być elementem realizacji inicjatyw na rzecz zrównoważonego rozwoju zarówno na poziomie lokalnym, jak i krajowym. Pod uwagę powinny być brane lokalne różnice w środowisku, klimacie, gospodarce rolnej i źródłach energii, gdzie wytwarzane bioodpady będą różne i wytwarzane w różnych ilościach, co w perspektywie jest ważnym warunkiem dla możliwości ich wykorzystania [17].

11.2. Wykorzystanie bioodpadów jako biosorbentów do usuwania zanieczyszczeń

11.2.1. Bioodpady komunalne jako biosorbenty

W 2020 roku w Polsce zebrano 13,1 mln ton odpadów komunalnych, z czego 5 mln ton stanowiły odpady selektywnie zebrane, tu należy podkreślić, że 32% z nich to odpady biodegradowalne [18]. Do odpadów komunalnych ulegających biodegradacji zalicza się odpady ogrodowe, parkowe, kuchenne i żywnościowe [19]. W pracy przedstawiono wybrane bioodpady i ich zdolności sorpcyjne w stosunku do metali ciężkich, barwników i związków niebezpiecznych (tab. 11.1).

Tabela 11.1. Bioodpady pochodzenia komunalnego wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń w procesie sorpcji

Bioodpady	Usuwane zanieczyszczenia	Pojemność sorpcyjna mg/g	Źródło
Obierki z ziemniaków	Cd(VI)	19,94	[11]
	Błękit metylenowy	107,2	[20]
	Oranż G	23,6	[20]
Skórki bananowe	Cd(VI)	98,4	[21]
	Sr(II)	18,98	[22]
	Błękit metylenowy	211,9	[20]
	Oranż G	20,9	[20]
	Fluorek	17,43	[23]
	Kwas salicylowy	8,69	[24]
Skórki ogórka	Błękit metylenowy	179,9	[20]
	Oranż G	40,50	
Skórki jabłek	Błękit metylenowy	107,52	[25]
Skorupki jajek	As(III)	11,69	[26]
	As(V)	8,43	
Trawa ogrodowa	Cd(II)	41,66	[27]
	Cu(II)	58,34	
	Zn(II)	57,33	
Liście herbaty	Naftalen	23,81	[28]
Fusy z herbaty + liście klonu + skórki mandarynek	Cd(II)	31,73	[29]
	Cu(II)	41,06	
	Pb(II)	76,25	
	Zn(II)	26,63	

W tabeli 11.1 w zestawieniu bioodpadów znajdują się skórki różnych owoców i warzyw, badano ich potencjał jako biosorbentów. W badaniach wykorzystano obierki ziemniaków do usuwania kadmu z roztworu [21]. Uzyskano maksymalną skuteczność sorpcji Cd(II) równą 19,94 mg/g przy stężeniu wyjściowym 100 mg/l. Stosując optymalne warunki, otrzymano dobre dopasowanie do modelu Langmura, Freundlicha i Temkina. Wykorzystano skórki ziemniaków, ogórków i bananów do usuwania barwnika kationowego błękit metylenowy (MB) i anionowego oranż G [20]. W celu poznania składu tych biosorbentów zbadano je za pomocą ATR-FTIR, SEM i XRD. Podczas badań zbadano wpływ odczynu, dawki biosorbentu, czasu kontaktu oraz stężenia barwnika na proces sorpcji. Uzyskane wyniki sorpcji oranżu G na tych trzech skórkach bioodpadów najlepiej opisała izoterma Langmiura. Również w przypadku sorpcji błękitu metylenowego dobrze je opisała dla skórek bananowych i ziemniaczanych, natomiast na skórkach ogórka dla niskich stężeń MB sorpcja była zgodna z izotermą Freundlicha. Wszystkie trzy biosorbenty wykazywały lepszą pojemność sorpcyjną w stosunku do barwnika kationowego MB (tab. 11.1).

11.2.2. Odpady drzewne jako biosorbenty

Przemysł drzewny i leśny generuje bioodpady, które mogą być potencjalnym biosorbentem wykorzystywanym do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków. Dodatkowo ten rodzaj bioodpadów jest dostępny w dużych ilościach oraz może być dostępny lokalnie. Ze względu na swoje właściwości fizyczne i chemiczne bioodpady te wykazują znaczny potencjał sorpcyjny, ich przykładowe zastosowanie przedstawiono w tabeli 11.2.

Tabela 11.2. Bioodpady drzewne wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń w procesie sorpcji

Bioodpady	Usuwane zanieczyszczenia	Pojemność sorpcyjna mg/g	Źródło
Igły sosnowe	Pb(II) Cd(II)	25,86 6,65	[30]
Trociny	Cd(II) Bisfenol A Tetracyklina Sulfametoksazol	41,21 263,75 270,53 295,06	[31] [32] [32] [32]
Trociny sosny białej	Błękit metylenowy	87,0	[33]
Szyszki	Lanasol żółty 2R Pb(II)	41,15 15,17	[34] [30]
Trociny <i>Carpinus betulus</i>	Czerwień 46	264,92	[35]
Kora eukaliptusa	Zn(II)	128,21	[36]
Łupiny kasztanów	Cd(II) Pb(II)	34,77 74,35	[30]

Trociny powstające w przemyśle drzewnym zawierają różne związki organiczne, między innymi celulozę, ligninę i hemicelulozę z aktywnymi grupami funkcyjnymi, które poprawiają właściwości sorpcyjne tych bioodpadów. W jednym z badań trociny zostały wykorzystane do usuwania syntetycznego barwnika azowego (czerwień 46), który znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle kosmetycznym oraz chemii gospodarczej [35]. Wyniki przeprowadzonych badań z wykorzystaniem spektroskopii FTIR wykazały, że mechanizm wiązania barwnika na biomasie mógł być w dużej mierze związany z adsorpcją fizyczną. Na podstawie izotermy Langmuira stwierdzono, że trociny posiadają wysoki potencjał sorpcyjny – pojemność sorpcyjna w stosunku do tego barwnika wynosiła 264,915 mg/g. Zatem biomasa z trocin *Carpinus betulus* stanowi potencjalnie dobry materiał jako biosorbent usuwania syntetycznych barwników z roztworów wodnych.

Deniz [34] w swoich badaniach wykorzystał szyszki, których ściany komórkowe składają się głównie z hemicelulozy (46,5%), ligniny (37,4%), celulozy (18,8%) oraz żywicy i garbników, które zawierają polarne grupy funkcyjne jako aktywne miejsca wiązania zanieczyszczeń na powierzchni biomasy. Na badanym materiale uzyskano pojemność sorpcyjną 41,15 mg/g w stosunku do barwnika lanasol żółty 2R. Wyniki sorpcji z roztworu wodnego dobrze opisywał model izotermy Langmuira. Natomiast testy termodynamiczne wykazały, że adsorpcja była spontaniczna, a proces endotermiczny. Na podstawie tych badań można uznać szyszki za obiecującą alternatywny biosorbent do eliminacji barwników z roztworów wodnych.

Igły sosnowe zostały zbadane pod względem możliwości sorpcyjnych w stosunku do kadmu i ołowiu. Do opisu sorpcji wykorzystano model Langmuira, uzyskano pojemność sorpcyjną dla kadmu równą 6,65 mg/g, natomiast dla ołowiu prawie czterokrotnie większą – równą 25,56 mg/g. Przeprowadzone badania FTIR wykazały, że za sorpcję obu metali odpowiedzialne są głównie grupy karboksylowe znajdujące się na powierzchni biosorbentu [30].

Innym odpadem drzewnym wykorzystywanym w procesie sorpcji metali była kora, wykazująca wysoką efektywność ze względu na dużą zawartość tanin, pochodnych polifenoli, które są związkami aktywnymi w procesie sorpcji. Badano adsorpcję cynku z roztworów wodnych z wykorzystaniem kory eukaliptusa (*Eucalyptus sheathiana*) w stanie naturalnym i modyfikowanym (NaOH) [36]. Zaobserwowano silną zależność sorpcji od pH, pojemność adsorpcyjna Zn^{2+} rosła wraz ze wzrostem pH roztworu w zakresie od 2,5 do 5,1. Uzyskane wyniki wykazały, że adsorpcja także zależy od czasu kontaktu, początkowego stężenia jonów metali oraz dawki biosorbentu. Adsorpcję metali analizowano z użyciem modelu kinetycznego dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Pomiarzy wykazały, że proces przebiega wieloetapowo i jest kontrolowany dyfuzyjnie, natomiast parametry termodynamiczne potwierdziły, że adsorpcja była spontaniczna i egzotermiczna. Maksymalną pojemność adsorpcyjną uzyskano w temperaturze 30°C oraz przy pH 5,1, która wynosiła odpowiednio 128,21 i 250,0 mg/g dla kory naturalnej i modyfikowanej. Uzyskane wyniki pokazują, że zarówno naturalna, jak i modyfikowana chemicznie kora eukaliptusa może być skuteczną alternatywą dla wielu drogich adsorbentów stosowanych w usuwaniu jonów cynku z roztworów wodnych.

11.2.3. Bioodpady rolno-spożywcze jako biosorbenty

Jednymi z tańszych i łatwo dostępnych bioodpadów są odpady z produkcji rolnej i przemysłu spożywczego, które mogą być wykorzystane do produkcji materiałów sorpcyjnych. Odpady te stanowią często problem podczas utylizacji lub recyklingu. Ze względu na skład biochemiczny, między innymi węglowodany, lipidy i peptydy, które zawierają różne grupy funkcyjne zdolne do wiązania i usuwania szkodliwych substancji z wody i ścieków, mogą być dobrym rozwiązaniem. Jako biosorbenty mogą być zastosowane bezpośrednio po recyklingu ze wstępnym przygotowaniem lub też dodatkowo z użyciem odpowiednich modyfikacji. Takie właściwości bioodpadów sprawiły, że badano ich właściwości sorpcyjne, wykorzystując do tego na przykład pestki owoców, łupiny i łuski roślinne oraz inne odpady z produkcji rolnej [37-39].

Adsorpcja zanieczyszczeń na biosorbentach wykonanych z odpadów rolno-spożywczych może być skuteczna, ale zależy od warunków prowadzenia procesu oraz dawki i charakterystyki biosorbentu, a także liczby miejsc reaktywnych na jego powierzchni oraz rodzaju i stężenia usuwanej substancji [40]. W tabeli 11.3 przedstawiono przykłady biosorbentów i ich zastosowania do usuwania zanieczyszczeń.

Podczas produkcji ryżu, którego produkuje się na świecie około 500 mln ton, powstaje odpad, czyli łuska ryżowa. Szacuje się, że stanowi ona od 10 do 20% tego produktu. Odpad ten zawiera od 70 do 85% materii organicznej, której głównymi składnikami są: celuloza (32,24%), lignina (21,44%) i hemiceluloza (21,34%). Łuska ryżowa zawiera również około 15% popiołu mineralnego oraz krzemionkę obecną w błonie komórkowej. Ze względu na stałość chemiczną, dużą wytrzymałość mechaniczną oraz nierozpuszczalność w wodzie łuska ryżowa jest jednym z lepszych biosorbentów do usuwania metali ciężkich [58]. Łuski ryżowe były stosowane w małych oczyszczalniach ścieków jako biosorbenty do usuwania takich metali ciężkich, jak: Fe, Mn, Zn, Cu, Cd i Pb ze skutecznością 100% [59]. Badano także zdolności sorpcyjne łuski ryżowej w stosunku do barwników. Zdolność adsorpcyjna dla barwników: pomarańcz bezpośrednia-26 i czerwien bezpośrednia-31 wyniosła odpowiednio 45,58 i 65,56 mg/g przy stężeniu początkowym barwnika 200 mg/l [52]. Dane dotyczące równowagi najlepiej opisał model Langmuira, wykazano spontaniczny i endotermiczny charakter reakcji. Natomiast badania FTIR potwierdziły udział grup karbonylowych, karboksylowych i amidowych w procesie biosorpcji.

Pszenica jest powszechnie uprawianym zbożem i wykorzystywanym do produkcji mąki na świecie. W trakcie przetwarzania pszenicy powstaje wiele bioodpadów i produktów ubocznych, takich jak słoma, łuski pszenne i otręby pszenne itp. Badano adsorpcję jonów Pb(II) z roztworów wodnych na otrębach pszennych przy określonym stężeniu początkowym metalu, dawce sorbentu, wielkości cząstek sorbentu, szybkości mieszania, temperaturze, czasie kontaktu i pH roztworu. Adsorpcja została opisana izotermą Langmuira z maksymalnymi pojemnościami sorpcyjnymi 69,0, 80,7 i 87,0 mg/g odpowiednio w temperaturze 20, 40, i 60°C. Zakres badanego pH wynosił 1,85-7,01, a zakres stężenia początkowego Pb(II) od 0 do 1000 mg/l. Wzrost sorpcji Pb(II) zaobserwowano dla pH od 4 do 7 [42].

Tabela 11.3. Bioodpady rolno-spożywcze wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń w procesie sorpcji

Bioodpady	Usuwane zanieczyszczenia	Pojemność sorpcyjna, mg/g	Źródło
Odpady cytrusowe	Reaktywny błękit 19	37,45	[41]
	Reaktywny błękit 49	135,16	
Łodygi oregano	Czerwień 18	172,41	[39]
	Błękit metylenowy	94,34	
	Kwaśna czerwień 111	50,0	
Otręby pszenne	Pb(II)	87,0	[42]
Jedwab kukurydziany	Pb(II)	70,80	[43]
Łupiny orzechów laskowych	Reaktywna czerwień 238	74,53	[44]
Łuska słonecznika	Cu(II)	34,89	[45]
	Pb(II)	36,90	[46]
Wytłoki z agawy	Cd(II)	13,27	[47]
	Pb(II)	35,60	
	Zn(II)	7,84	
Odpady sojowe	Triklosan	124,55	[48]
Odpady z rzepaku	Metronizadol	21,42	[49]
Łuska soczewicy	Pb(II)	81,43	[50]
Łuska fasoli	Fe(III)	66,63	[8]
	Cr(VI)	96,05	
Łuska jęczmienna	Czerwień słoneczna BA	400,0	[51]
Łuska ryżowa	Czerwień bezpośrednia-31	65,56	[52]
	Pomarańcz bezpośrednia-26	45,58	
Słoma ryżowa	Cd(II)	13,90	[53]
Skórki mango	Cu(II)	46,09	[54]
	Ni(II)	39,75	
	Zn(II)	28,21	
Pestki mango	Pb(II)	183,0	[38]
	Victazol Orange	44,80	[55]
Pestki brzoskwini	Pb(II)	25,14	[43]
Pestki oliwek	Czerwień alizarynowa S	16,10	[56]
	Błękit metylenowy	13,20	
Pestki daktyli	Błękit metylenowy	43,47	[57]

Łuski jęczmienne są bioodpadem z produkcji zbóż, zbadano ich zdolności sorpcyjne do usuwania barwnika azowego czerwień słoneczna BA z roztworu wodnego [51]. Uzyskane wyniki badań opisano izotermą Freundlicha, a otrzymana maksymalna pojemność sorpcyjna wynosiła 400 mg/g. Badania termodynamiczne wykazały egzotermiczny charakter i spontaniczność procesu biosorpcji.

Dużą grupę bioodpadów stanowią odpady owocowe, są to głównie pozostałości owocowe, takie jak skórki, pestki, nasiona i łupiny. Przykładem jest mango (*Mangifera indica*), które jest cenionym owocem tropikalnym sprzedawanym na świecie. Jego globalna produkcja wynosi około 40 mln ton/rok [7], przy czym odpad

w postaci pestek to około 40% masy owoców i skórki. Badano możliwość wykorzystania skórek z mango jako biosorbentu do usuwania Cu(II), Ni(II) i Zn(II) ze ścieków z przemysłu galwanizacyjnego [54]. Proces sorpcji był zależny od pH, a maksymalne wartości uzyskano przy pH 5-6. Badano adsorpcję jonów metali i uzyskano maksymalną adsorpcję jonów metali Cu(II), Ni(II) i Zn(II) o wartości odpowiednio 46,09, 39,75 i 28,21 mg/g. Otrzymane wyniki opisano modelem Langmuira. Uwalnianie kationów metali lekkich (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) i protonów H^+ z odpadowych skórek mango podczas wychwytu Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} oraz analiza EDX bioodpadów przed i po procesie sorpcji wykazała, że głównym mechanizmem była wymiana jonowa. Przeprowadzona analiza FTIR wykazała, że w sorpcję metali zaangażowane były grupy funkcyjne karboksylowe i hydroksylowe. Badania potwierdziły skuteczność zastosowania skórek mango do adsorpcji jonów metali ze ścieków z przemysłu galwanizacyjnego.

Wykorzystanie bioodpadów z przemysłu rolno-spożywczego jako biosorbentów może być zatem tanim i prostym sposobem do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków. Bioodpady te mają dużą zdolność usuwania zarówno metali ciężkich, jak i barwników z roztworów wodnych.

11.2.4. Odpady z rybołówstwa jako biosorbenty

Rybołówstwo wytwarza duże ilości odpadów i produktów ubocznych podczas przetwarzania owoców morza, mają one potencjał jako biosorbenty ze względu na zawartość chityny w muszlach, egzoszkielecie mięczaków i skorupiaków, a także celulozy w algach. Chityna jako polimer podobny do celulozy posiada wiele grup funkcyjnych, które zwiększają efektywność wiązania wielu substancji chemicznych i maksymalizują ładunek chemiczny [60].

Chitozan, który jest główną pochodną chityny, posiada specyficzne właściwości, takie jak biodegradowalność, biokompatybilność, zdolność do tworzenia membran, bioadhezja, wielofunkcyjność, hydrofilowość oraz dobre właściwości adsorpcyjne. Większość z tych cech może wynikać z jego kationowego charakteru, który jest unikalny wśród wielu polisacharydów i naturalnych polimerów [36]. Ponieważ chitozan wykazuje wysoką zdolność chelatowania metali – do sześciu razy więcej niż chityna, ze względu na odsłonięte liczne grupy aminowe powstałe w procesie deacetylacji ma on duży potencjał do zastosowań komercyjnych [61, 62].

Przykłady zastosowania bioodpadów z rybołówstwa jako biosorbentów przedstawiono w tabeli 11.4.

Ze względu na chitynę skorupa kraba jest często wykorzystywana jako biosorbent do oczyszczania wody zanieczyszczonej metalami [66, 71]. Skorupa kraba składa się z chityny – 26,65%, węglanu wapnia i białka – 29,19%, popiołu – 40,60% oraz lipidów – 1,35%. Muszle krabów wykorzystano do biosorpcji miedzi(II) i kobaltu(II) [72]. Uzyskane wyniki wykazały, że muszle krabów są bardzo dobrym biomateriałem o wysokiej efektywności usuwania metali ciężkich. Prowadzono badania przy stałym pH 6 i temperaturze na poziomie 25°C. Uzyskano 94,7% usunięcia miedzi (dla stężenia początkowego Cu 5 mg/l) i 85,1% kadmu (dla stężenia początkowego Cd 1 mg/l).

Tabela 11.4. Bioodpady z rybołówstwa wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń w procesie sorpcji

Bioodpady	Usuwane zanieczyszczenia	Pojemność sorpcyjna mg/g	Źródło
Trawa morska <i>Zostera marina</i>	Mn(II)	58,43	[63]
Włókna chitozanowe	Reaktywny błękit 19	454,50	[64]
Chitozan	Fe(II)	51,81	[65]
Skorupy kraba	Mn(II) Zn(II)	69,90 123,70	[66]
Rośliny wodne <i>Myriophyllum spicatum</i>	Pb(II)	48,50	[43]
Zielone algi <i>Ulothrix zonata</i>	Cu(II)	176,20	[67]
Brazowe algi <i>Turbinaria ornate</i>	Cu(II)	147,06	[67]
Makroalgi <i>Fucus vesiculosus</i>	Cu(II) Zn(II)	72,37 52,40	[9]
Czerwone algi <i>Polysiphonia nigrescens</i>	Cr(VI)	16,11	[68]
Czerwone algi <i>P. capillacea</i>	Co(II) Pb(II)	52,60 34,10	[69]
Czerwone algi <i>C. mediterranea</i>	Cr(III) Pb(II)	70,30 64,30	[69]
Czerwone algi <i>G. oblongata</i>	Cd(II) Cr(III)	85,50 105,20	[69]
Chitozan	NH ⁴⁺	15,60	[70]

Chitozan jako biosorbent został wykorzystany do usuwania żelaza(II) ze ścieków z syntetycznego szczelinowania [73], gdzie woda produkcyjna ze szczelinowania zawierała żelazo(II) w ilości do 55 mg/l. Porowaty chitozan użyty w badaniach posiadał powierzchnię właściwą 1,05 m²/g. W badaniach wykazano, że proces adsorpcji był kontrolowany przez dyfuzję wewnątrzcząsteczkową. Najlepsze dopasowanie wyników badań uzyskano dla izotermi Langmuira. Stwierdzono, że pojemność adsorpcyjna porowatego chitozanu w stosunku do Fe(II) wyniosła 51,81 mg/g. Dodatkowo, wykazano spontaniczny i endotermiczny charakter procesu, w którym siłą napędową była entropia. Chitozan badano także pod kątem usuwania barwników anionowych z roztworów wodnych na przykładzie reaktywnego błękitu 19 (Reactiv blue 19) [64]. Chitozanowe włókna wytworzono techniką przędzenia na sucho i mokro, wykazywały one dobre właściwości mechaniczne. Zdolność adsorpcji barwnika na tak przygotowanym biosorbencie wyniosła 454,5 mg/g. Wykorzystywano także usieciowaną folię chitozanową jako materiał sorbujący do usuwania amonu z wody [70].

Jednym z bardzo dobrych biosorbentów są algi, które mają wysoką pojemność sorpcyjną [67, 74, 75]. Algi można podzielić na kilka podgrup, tj.: na algi brunatne

(*Phaeophyta*), algi czerwone (*Rhodophyta*) oraz algi zielone (*Chlorophyta*). Główne różnice między nimi związane są z budową ściany komórkowej. W przypadku alg brunatnych składnikami są zazwyczaj celuloza, kwas alginowy, polimery kwasów mannuronowego i kwasów guluronowych oraz siarczanowe polisacharydy [76]. Ściana komórkowa glonów zielonych składa się głównie z celulozy i dużej zawartości białek związanych z polisacharydami, tworzących glikoproteiny [77]. Celuloza również jest obecna w ścianie komórkowej alg czerwonych, a ich zdolność adsorpcyjną przypisuje się obecności siarczanowych polisacharydów.

Przeprowadzono badania na dwóch gatunkach makroglonów – zielonych algach (*Ulva fasciata*) oraz brunatnych algach (*Sargassum dentifolium*) jako biosorbentów do usuwania błękitu metylenowego ze ścieków [78]. Poziom adsorpcji barwnika na algach zielonych osiągnął 97% przy stężeniu początkowym 328 mg/l (MB) i maksymalnej zdolności adsorpcji 244 mg/g, w porównaniu z algami brunatnymi 85,6% przy stężeniu początkowym 26 mg/l MB i 66,6 mg/g. Zarówno czas, jak i dawka biosorbentu miały pozytywny wpływ na biosorpcję, w przeciwieństwie do stężenia barwnika oraz pH roztworu.

W celu usunięcia jonów Co(II), Cd(II), Cr(III), i Pb(II) ze ścieków przemysłowych przeprowadzono badania z wykorzystaniem czterech gatunków czerwonych wodorostów: *Corallina mediterranea*, *Galaxaura oblongata*, *Jania rubens* i *Pterocladia capillacea* [69]. Maksymalną biosorpcję jonów metali osiągnięto przy dawce biosorbentu 10 g/l, pH 5 i czasie kontaktu 1 h. Najbardziej efektywna w usuwaniu metali okazała się *Galaxaura oblongata* ze średnią biosorpcją 84%. Badania wykazały, że algi mogą stanowić potencjalne materiały do usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych.

Wśród badanych biosorbentów chityna i jej pochodna – chitozan mogą skutecznie wiązać różnego rodzaju zanieczyszczenia ze względu na wysoką zawartość aminowych i hydroksylowych grup funkcyjnych. Równie cennym materiałem adsorpcyjnym okazały się algi, odznaczające się wysoką zdolnością sorpcyjną zarówno w stosunku do metali ciężkich, jak i barwników.

Wnioski

Wykorzystanie potencjału bioodpadów komunalnych oraz z przemysłu drzewnego, produkcji rolnej i rybołówstwa do usuwania szkodliwych substancji z wody i ścieków ma tendencję wzrostową. Ma to ważny aspekt środowiskowy, ponieważ daje możliwość zagospodarowania różnorodnych bioodpadów z wykorzystaniem ich zdolności sorpcyjnych. Składowanie bioodpadów stanowi poważny problem, który może zostać rozwiązany, dodatkowo będą to materiały tanie, łatwo dostępne, nietoksyczne i biodegradowalne. Zatem wykorzystanie bioodpadów dobrze wpisuje się w koncepcję gospodarki cyrkulacyjnej poprzez pozytywny wpływ na kwestie środowiskowe związane z oczyszczaniem wód i ścieków przemysłowych oraz przetwarzaniem odpadów stałych.

Przeprowadzono badania na dużej grupie bioodpadów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego w postaci naturalnej i wstępnie przetworzonej, ukazując ich duży

potencjał. Na podstawie analizowanych danych w niniejszej pracy można stwierdzić, że odpady rolnicze wykazują wysoką skuteczność sorpcji w stosunku do jonów ołowiu. Z kolei bioodpady z przemysłu drzewnego wykazały wyższą efektywność usuwania dla cynku. Należy jednak zauważyć, że odpady z rybołówstwa wykazały najwyższą skuteczność usuwania różnych metali ciężkich oraz barwników.

Zastosowanie biosorbentów do oczyszczania wody i ścieków powinno uwzględniać ich wydajność, specyficzne właściwości sorpcyjne oraz ich wpływ na środowisko. Analizy komercyjne powinny uwzględniać również dostępność danych bioodpadów w pobliżu miejsca ich stosowania. W tym celu pomocna wydaje się ocena możliwości i ograniczeń związanych z wykorzystaniem bioodpadów jako biosorbentu z użyciem analizy cyklu życia (LCA), aby ocenić jego wpływ na środowisko na wszystkich etapach łańcucha produkcyjnego. Pozwoli to również na ocenę i porównanie tego typu biosorbentów z sorbentami komercyjnymi na etapach ich produkcji, użytkowania i utylizacji.

Dalsze badania nad wykorzystaniem bioodpadów jako biosorbentów do usuwania zanieczyszczeń przyczynią się do dalszego rozwoju technologii biosorbpcyjnych zgodnie z zasadami gospodarki cyrkulacyjnej i inicjatywami na rzecz zrównoważonego rozwoju.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Lee P., Sims E., Bertham O., Symington H., Bell N., Pfaltzgraff L., O'Brien M., Towards a circular economy: waste management in the EU, Study, 2017.
- [2] MacArthur E., Towards the circular economy, J. Ind. Ecol. 2013, 2, 23-44.
- [3] Ellen MacArthur Foundation. Towards a Circular Economy: Business Rationale for an Accelerated Transition. 2015. Available online: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/towards-a-circular-economy-business-rationale-for-an-accelerated-transition>
- [4] Christis M., Athanassiadis A., Vercauteren A., Implementation at a city level of circular economy strategies and climate change mitigation – The case of Brussels, J. Clean. Prod. 2019, 218, 511-520.
- [5] Abid M., Niazi N.K., Bibi I., Farooqi A., Ok Y.S., Kunhikrishnan A., Ali F., Ali S., Igalavithana A.D., Arshad M., Arsenic(V) biosorption by charred orange peel in aqueous environments, Int. J. Phytoremediat. 2016, 18, 442-449.
- [6] Huang D., Li B., Ou J., Xue W., Li J., Li Z., Li T., Chen S., Deng R., Guo X., Megamerger of biosorbents and catalytic technologies for the removal of heavy metals from wastewater: Preparation, final disposal, mechanism and influencing factors, J. Environ. Manag. 2020, 261, 109879.
- [7] Faostat, Food and agricultural commodities production, Food and Agricultural Organization of United Nations: Economic and Social Department: The Statistical Division, 2016.
- [8] Parate R., Talib I., Study of metal adsorbent prepared from tur dal (Cajanuscajan) husk: A value addition to agrowaste, IOSR J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol. 2014, 8, 43-54.

- [9] Richards S., Dawson J., Stutter M., The potential use of natural vs commercial biosorbent material to remediate stream waters by removing heavy metal contaminants, *J. Environ. Manage.* 2018, 231, October.
- [10] De Souza Coracao A.C., dos Santos F.S., Duarte J.A., Lopes-Filho E.A., De-Paula J.C., Rocha L.M., Krepsky N., Fiaux S.B., Teixeira V.L., What do we know about the utilization of the *Sargassum* species as biosorbents of trace metals in Brazil? *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 103941.
- [11] Palabiyik B.B., Selcuk H., Oktem Y.A., Cadmium removal using potato peels as adsorbent: Kinetic studies, *Desalin. Water Treat.* 2018, 172, 148-157, 2019.
- [12] Enniya I., Jourani A., Study of methylene blue removal by a biosorbent prepared with apple peels, *J. Mater. Environ. Sci.* 2017, 8, 12, 4573-4581.
- [13] Kupich I., Madela M., Sorption as Effective and Economical Method of Waterborne Pathogens Removal. In: *Waterborne Pathogens*, Butterworth-Heinemann, Oxford 2020, 301-319.
- [14] Volesky B., *Sorption and Biosorption*, BV Sorbex, Inc., Montr., vol. 316, 2003.
- [15] Ahmadi, M., Evaluating the performance of 3Rs waste practices: Case study-region one municipality of Tehran., *Adv. Recycl. Waste Manage.* 2017, 2, 2.
- [16] EEA. Circular Economy in Europe. Developing the Knowledge Base. Copenhagen: European Environment Agency. 2016. Available online: <http://www.eea.europa.eu/publications/circular-economy-in-europe>.
- [17] Madela M., Skuza M., Towards a circular economy: Analysis of the use of biowaste as biosorbent for the removal of heavy metals, *Energies* 2021, 14(17), 5427.
- [18] Ochrona Środowiska 2021, GUS, Warszawa 2021, <https://stat.gov.pl>.
- [19] EEA, Bio-waste in Europe – turning challenges into opportunities, no. 04, 2020.
- [20] Stavrinou A., Aggelopoulos C.A., Tsakiroglou C.D., Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool, *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6, 6, 6958-6970.
- [21] Chen Y., Wang H., Zhao W., Huang S., Four different kinds of peels as adsorbents for the removal of Cd(II) from aqueous solution: Kinetics, isotherm and mechanism, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2018, 88, 146-151.
- [22] Mahindrakar K.V., Rathod V.K., Utilization of banana peels for removal of strontium(II) from water, *Environ. Technol. Innov.* 2018, 11, 11, 371-383.
- [23] Bhaumik R., Mondal N.K., Optimizing adsorption of fluoride from water by modified banana peel dust using response surface modelling approach, *Appl. Water Sci.* 2016, 6, 2, 115-135.
- [24] Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D., Utilization of banana peel for the removal of benzoic and salicylic acid from aqueous solutions and its potential reuse, *Desalin. Water Treat.* 2016, 57, 27, 12717-12729.
- [25] Enniya I., Jourani A., Study of methylene blue removal by a biosorbent prepared with apple peels, *J. Mater. Environ. Sci.* 2017, 8, 12, 4573-4581.
- [26] Shakoor M.B., Niazi N.K., Bibi I., Shahid M., Saqib Z.A., Nawaz M.F., Rinklebe J., Exploring the arsenic removal potential of various biosorbents from water, *Environment International* 2019, 123, 567-579.
- [27] Chao H.P., Chang C.C., Nieva A., Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column, *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20, 5, 3408-3414.
- [28] Agarry S.E., Ogunleye O.O., Aworanti O.A., Biosorption equilibrium, kinetic and thermodynamic modelling of naphthalene removal from aqueous solution onto modified spent tea leaves, *Environ. Technol.* 2013, 34, 7, 825-839.
- [29] Abdolali A., Ngo H.H., Guo W., Zhou J.L., Du B., Wei Q., Wang X.C., Nguyen P.D., Characterization of a multi-metal binding biosorbent: Chemical modification and desorption studies, *Bioresour. Technol.* 2015, 193, 477-487.
- [30] Kim N., Park M., Park D., A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals, *Bioresour. Technol.* 2015, 175, 629-632.

- [31] Albadarin A.B., Mangwandi C., Walker G.M., Allen S.J., Ahmad M.N., Biosorption characteristics of sawdust for the removal of Cd(II) Ions: Mechanism and thermodynamic studies, *Chem. Eng. Trans.* 2011, 24, 1297-1302.
- [32] Ahsan M.A., Islam T., Hernandez C., Castro E., Katla S.K., Kim H., Lin Y., Curry M.L., Gardea-Torresdey J., Noveron J.C., Biomass conversion of saw dust to a functionalized carbonaceous materials for the removal of tetracycline, sulfamethoxazole and bisphenol A from water, *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6, 4, 4329-4338.
- [33] Salazar-Rabago J.J., Leyva-Ramos R., Rivera-Utrilla J., Ocampo-Perez R., Cerino-Cordova F.J., Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions, *Sustain. Environ. Res.* 2017, 27, 1, 32-40.
- [34] Deniz F., Color removal from aqueous solutions of metal-containing dye using pine cone, *Desalin. Water Treat.* 2013, 51, 22-24, 4573-4581.
- [35] Deniz F., Yildiz H., Bioremediation potential of a widespread industrial biowaste as renewable and sustainable biosorbent for synthetic dye pollution, *Int. J. Phytoremediation* 2019, 21, 3, 259-267.
- [36] Afroze S., Sen T.K., Ang H.M., Adsorption removal of zinc(II) from aqueous phase by raw and base modified Eucalyptus sheathiana bark: Kinetics, mechanism and equilibrium study, *Process Saf. Environ. Prot.* 2016, 102, 336-352.
- [37] Abid M., Niazi N.K., Bibi I., Farooqi A., Ok Y. S., Kunhikrishnan A., Ali F., Ali S., Igalavithana A.D., Arshad M., Arsenic(V) biosorption by charred orange peel in aqueous environments, *Int. J. Phytoremediation* 2016, 18, 5, 442-449.
- [38] Nadeem R., Manzoor Q., Iqbal M., Nisar J., Biosorption of Pb(II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass, *J. Ind. Eng. Chem.* 2016, 35, 185-194.
- [39] Mavioglu Ayan E., Secim P., Karakaya S., Yanik J., *Oreganum Stalks* as a new biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions, *Clean – Soil, Air, Water* 2012, 40, 8, 856-863.
- [40] Banu I.S.I., Aprodu I., Potential of maize cobs for removal Zn(II) and Ni(II) in aqueous systems, *J. Agroalim. Process. Technol.* 2008, 14, 173-177.
- [41] Asgher M., Bhatti H.N., Removal of reactive blue 19 and reactive blue 49 textile dyes by citrus waste biomass from aqueous solution: Equilibrium and kinetic study, *Can. J. Chem. Eng.* 2012, 90, 2, 412-419.
- [42] Bulut Z., Baysal Y., Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran, *J. Environ. Manage.* 2006, 78, 2, 107-113.
- [43] Milojković J., Stojanović M., Mihajlović M., Lopičić L., Šoštarić T., Petrović M., Petrović J., Pb(II) biosorption by selected waste biomass, *Zast. Mater.* 2016, 57, 3, 418-423.
- [44] Deniz F., Kepekci R.A., A promising biosorbent for biosorption of a model hetero-bireactive dye from aqueous medium, *Fibers Polym.* 2017, 18, 3, 476-482.
- [45] Stanković S., Šoštarić T., Bugarčić M., Janičijević A., Pantović-Spajić K., Lopičić Z., Adsorption of Cu(II) ions from synthetic solutions by sunflower seed husks, *Acta Periodica Technologica* 2019, 352, 268-277.
- [46] Bożęcka A., Sanak-Rydlewska S., Sorption of Pb²⁺ ions from aqueous solutions on organic wastes (part I), *Arch. Min. Sci.* 2013, 58, 4, 1241-1250.
- [47] Liza J.R.M., Velazquez-Jimenez H., Pavlick A., Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water, *Ind. Crops Prod.* 2013, 43, 200-206.
- [48] Gao J.F., Si C.Y., Li H.Y., Role of functional groups on protonated de-oiled soybean involved in triclosan biosorption from aqueous solution, *RSC Adv.* 2016, 6, 71.
- [49] Balarak D., Mostafapour F.K., Canola residual as a biosorbent for antibiotic metronidazole removal, *Pharm. Chem. J.* 2016, 3, 2, 12-17.
- [50] Basu M., Guha A.K., Ray L., Biosorptive removal of lead by lentil husk, *J. Environ. Chem. Eng.* 2015, 3, 2, 1088-1095.

- [51] Haq I.U., Bhatti H.N., Asgher M., Removal of solar red BA textile dye from aqueous solution by low cost barley husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Can. J. Chem. Eng.* 2011, 89, 3, 593-600.
- [52] Safa Y., Bhatti H.N., Bhatti I.A., Asgher M., Removal of direct Red-31 and direct Orange-26 by low cost rice husk: Influence of immobilisation and pretreatments, *Can. J. Chem. Eng.* 2011, 89, 6, 1554-1565.
- [53] Ding Y., Jing D., Gong H., Zhou L., Yang X., Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw, *Bioresour. Technol.* 2012, 114, 20-25.
- [54] Iqbal M., Saeed A., Kalim I., Characterization of adsorptive capacity and investigation of mechanism of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} adsorption on mango peel waste from constituted metal solution and genuine electroplating effluent, *Sep. Sci. Technol.* 2009, 44, 15, 3770-3791.
- [55] Alencar W.S., Acayanka E., Lima E.C., Royer B., de Souza F.E., Lameira J., Alves C.N., Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism, *Chem. Eng. J.* 2012, 209, 577-588.
- [56] Albadarin A.B., Mangwandi C., Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: Isotherm study in single and binary systems, *J. Environ. Manage.* 2015, 164, 86-93.
- [57] Belala Z., Jeguirim M., Belhachemi M., Addoun F., Trouvé G., Biosorption of basic dye from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination* 2011, 271, 1-3, 80-87.
- [58] Chuah T.G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S.Y., Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: An overview, *Desalination* 2005, 175, 3, 305-316.
- [59] Daifullah A.A.G., Girgis B.S., Gad H.M.H., Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans, *Mater. Lett.* 2003, 57, 11, 1723-1731.
- [60] Rinaudo M., Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 7, 603-632.
- [61] Bergmann C.P., Machado F.M., Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications, vol. Carbon, 2015, 1-105.
- [62] Chen A., Shang C., Shao J., Lin Y., Luo S., Zhang J., Huang H., Lei M., Zeng Q., Carbon disulfide-modified magnetic ion-imprinted chitosan-Fe(III): A novel adsorbent for simultaneous removal of tetracycline and cadmium, *Carbohydr. Polym.* 2017, 155, 19-27.
- [63] Deniz F., Tezel Ersanli E., A renewable biosorbent material for green decontamination of heavy metal pollution from aquatic medium: a case study on manganese removal, *Int. J. Phytoremediation* 2021, 23, 3, 231-237.
- [64] Mirmohseni A., Seyed Dorraji M.S., Figoli A., Tasselli F., Chitosan hollow fibers as effective biosorbent toward dye: Preparation and modeling, *Bioresour. Technol.* 2012, 121, 212-220.
- [65] Kaveeshwar A.R., Sanders M., Ponnusamy S.K., Depan D., Subramaniam R., Chitosan as a biosorbent for adsorption of iron (II) from fracking wastewater, *Polym. Adv. Technol.* 2018, 29, 2, 961-969.
- [66] Vijayaraghavan K., Winnie H.Y.N., Balasubramanian R., Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese(II) and zinc(II) from aqueous solutions, *Desalination* 2011, 266, 1-3, 195-200.
- [67] Bilal M., Shah J.A., Ashfaq T., Gardazi S.M.H., Tahir A.A., Pervez A., Haroon H., Mahmood Q., Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater – A review, *J. Hazard. Mater.* 2013, 263, 322-333.
- [68] Blanes P., Cong C., Cortadi A., Frascaroli M., Gattuso M., García S., González J., Harada M., Matulewicz C., Niwa Y., Prado H., Sala L., Biosorption of trivalent chromium from aqueous solution by red seaweed *Polysiphonia nigrescens*, *J. Water Resour. Prot.* 2011, 03, 11, 832-843.
- [69] Ibrahim W.M., Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae, *J. Hazard. Mater.* 2011, 192, 3, 1827-1835.

- [70] Oktor K., Hilmioglu N., Removal of ammonium from aqueous solutions by adsorption processes using environment friendly natural biopolymer chitosan, *Fresenius Environmental Bulletin* 2021, 30(2 A), 1970-1976.
- [71] Porpino K.K.P., de Carvalho Filho J.R., da Conceição Silva Barreto M., Beltrão Cambuim K., Toscano, I.A.S., de Azevedo Lima M., Fe(II) adsorption on *Ucides cordatus* crab shells, *Quim. Nov.* 2011, 34, 6, 928-932.
- [72] Aris A.Z., Ismail F.A., Ng H.Y., Praveena S.M., An experimental and modelling study of selected heavy metals removal from aqueous solution using *Scylla serrata* as biosorbent, *Pertanika J. Sci. Technol.* 2014, 22, 2, 553-566.
- [73] Kaveeshwar A.R., Sanders M., Ponnusamy S.K., Depan D., Subramaniam R., Chitosan as a biosorbent for adsorption of iron(II) from fracking wastewater, *Polym. Adv. Technol.* 2018, 29, 2, 961-969.
- [74] Michalak I., Chojnacka K., Witek-Krowiak A., State of the art for the biosorption process – A review, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2013, 170, 6, 1389-1416.
- [75] He J., Chen J.P., A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools, *Bioresour. Technol.* 2014, 160, 67-78.
- [76] Romera E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A., Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 3344-3353.
- [77] Romera E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A., Biosorption with algae: A statistical review, *Crit. Rev. Biotechnol.* 2006, 26, 223-235.
- [78] Moghazy R.M., Labena A., Husien S., Eco-friendly complementary biosorption process of methylene blue using micro-sized dried biosorbents of two macro-algal species (*Ulva fasciata* and *Sargassum dentifolium*): Full factorial design, equilibrium, and kinetic studies, *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 134, 330-343.

Bio-waste as a biosorbent in terms of the circular economy

Abstract: Man produces very large amounts of waste including a significant amount of bio-waste. The use of bio-waste as biosorbents to remove pollutants from water and wastewater fulfils the concepts of the Circular Economy (GC). In this paper, the possibilities of using municipal, agricultural, fisheries and wood industry bio-waste as biosorbents will be presented. Biosorption appears to be a potential alternative to conventional technologies for removing pollutants from water or wastewater, which are uneconomical and generate additional waste. The chapter shows that harnessing the potential of biowaste is beneficial to the environment, as it can solve the problem of incineration and realise recycling that meets the circular economy. Although the selection of a suitable biosorbent for the removal of a specific pollutant requires a lot of research, the high biosorption efficiency, low cost and renewability justify their use.

Keywords: bio-waste, biosorbent, sorption, circular economy

Rozdział 12

Procesy biorafineryjne w oczyszczalniach ścieków

Ewa NECZAJ

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

e-mail: ewa.neczaj@pcz.pl

Streszczenie: Implementacja procesów biorafineryjnych w oczyszczalniach ścieków jest nieunikniona. Jest to wymuszone koniecznością wdrażania idei gospodarki o obiegu zamkniętym, która dąży do minimalizacji zużycia surowców przy jednoczesnym ograniczeniu generowania odpadów lub ich ponownym włączeniem w cykl produkcyjny. Wymiernym efektem tych działań będzie ograniczenie negatywnego wpływu działalności człowieka na środowisko i przeciwdziałanie niekorzystnym zmianom klimatu. Celem tego krótkiego przeglądu literatury było wykazanie, że nowoczesne oczyszczalnie ścieków mogą pełnić rolę biorafinerii. Omówiono potencjał oczyszczalni ścieków jako fabryki produkującej wodę, nawozy i różnorodne bioprodukty możliwe do wykorzystania w wielu gałęziach przemysłu. Zaprezentowano proces fermentacji beztlenowej będącej podstawą procesów biorafineryjnych w oczyszczalniach ścieków i możliwości wykorzystania glonów w sektorze wodno-ściekowym. Przedstawiono również przykłady wykorzystania procesów biorafineryjnych w oczyszczalniach ścieków.

Słowa kluczowe: oczyszczalnia ścieków, biorafinerie, gospodarka o obiegu zamkniętym

Wprowadzenie

Zarówno ścieki komunalne, jak i przemysłowe to zasoby, z których na etapie ich oczyszczania powinny być odzyskiwane surowce, między innymi w postaci energii odnawialnej, nawozów, różnorodnych związków chemicznych i wody. Recykling zasobów poprzez stosowanie w oczyszczalniach ścieków innowacyjnych procesów odzysku dopiero od niedawna jest uznawany przez ich eksploatorów za działanie priorytetowe, które przynosi liczne korzyści środowiskowe i ekonomiczne [1, 2]. W konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków komunalnych, w których stosuje się technologie odzysku surowców, dominującym procesem jest fermentacja metanowa osadów, której kluczowym produktem jest bioenergia w postaci biogazu. Aby zwiększyć różnorodność odzyskiwanych surowców, oczyszczalnie przyszłości będą musiały przekształcić się w zaawansowane technologicznie fabryki. Wymaga to implementacji w oczyszczalniach zaawansowanych procesów fizyczno-chemicznych i biochemicznych. Tego rodzaju techniki są stosowane od lat w biorafineriach. Narodowe Laboratorium Odnawialnych Źródeł Energii USA (National Renewable Energy Laboratory, NREL) definiuje biorafinerię jako „zintegrowany układ procesów i urządzeń służących do produkcji paliw, energii i chemikaliów z biomasy” [3]. Technologie biorafineryjne pozwalają na efektywne wykorzystanie zasobów biologicznych oraz materiałów odpadowych. W konwencjonalnych biorafineriach jako surowce są stosowane różne grupy bioodpadów, np. ulegająca biodegradacji frakcja

odpadów komunalnych, organiczne odpady przemysłowe (przemysł spożywczy, rolny, leśny itp.); dedykowane uprawy roślin energetycznych. Surowce te z użyciem wybranych metod są przetwarzane w bioprodukty (np. kwasy organiczne, alkohole), biopaliwa (np. paliwa gazowe, syntetyczne/węglowodory) oraz energię, które mogą stanowić produkt końcowy procesu lub półprodukt wykorzystywany następnie do innych procesów [4]. Rodzaj stosowanej technologii konwersji biomasy (np. chemiczne, termochemiczne, biologiczne) jest uzależniony od rodzaju stosowanego surowca oraz wytwarzanego produktu. Teoretycznie większość rozwiązań technologicznych stosowanych w konwencjonalnych biorafineriach może być wykorzystana w oczyszczalniach ścieków. Trudno jest jednak ocenić, jaka ich część będzie miała zastosowanie w oczyszczalniach przyszłości. Poza aspektem środowiskowym kluczowe znaczenie w ich wdrożeniu będzie miał bowiem czynnik ekonomiczny. Wprowadzenie procesów biorafineryjnych w oczyszczalniach ścieków jest nieuniknione wobec wyzwań, jakie stawia przed nami gospodarka o obiegu zamkniętym, której kluczowym celem jest ograniczenie negatywnego wpływu działalności człowieka na środowisko i przeciwdziałanie zmianom klimatu.

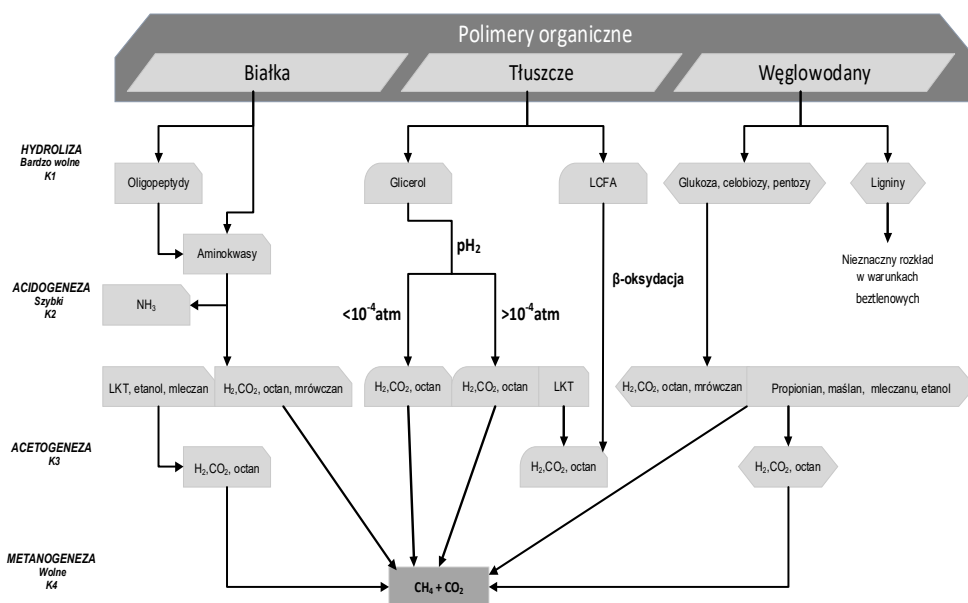
12.1. Fermentacja beztlenowa podstawą procesów biorafineryjnych w oczyszczalniach ścieków

12.1.1. Fermentacja metanowa

Fermentacja metanowa to jeden z najstarszych procesów wykorzystywanych w oczyszczalniach, w którym osady ściekowe na drodze biochemicznej przekształcane są do biogazu będącego źródłem ciepła i/lub energii elektrycznej oraz do pofermentu z dużą zawartością azotu i fosforu, który może być wykorzystywany np. jako nawóz w rolnictwie [5]. Schemat rozkładu związków organicznych w procesie fermentacji metanowej przedstawiono na rysunku 12.1.

Działania eksploatatorów oczyszczalni nakierowane są aktualnie na poprawę efektywności procesu i zwiększenie produkcji biogazu, a w konsekwencji uzyskanie niezależności energetycznej oczyszczalni [7, 8]. W tym celu stosuje się technologie wstępnego kondycjonowania osadów prowadzące do ich dezintegracji i zwiększenie podatności na biodegradację [9]. W ostatnim czasie wzrasta zainteresowanie kofermentacją osadów ściekowych z innymi bioodpadami, np. odpadami z sektora rolno-spożywczego, która charakteryzuje się wyższym stopniem przefermentowania i w konsekwencji wyższą produkcją biogazu [10, 11]. Kofermentacja jest z powodzeniem stosowana w wielu oczyszczalniach na świecie. Przykładem może być oczyszczalnia w Treviso (Włochy), gdzie w trakcie dwuletniego prowadzenia kofermentacji osadów ściekowych oraz organicznej frakcji odpadów komunalnych (frakcja płynna) uzyskano wzrost produkcji metanu z 97 do 360%. Bilans ekonomiczny przeprowadzony w omawianej oczyszczalni wykazał zysk w postaci 81 Euro/Mg odpadów komunalnych [12]. Rozwój technologii fermentacji metanowej będzie nakierowany na uzyskanie większej różnorodności produktów. Jak wykazują badania Silva i innych [13], dwustopniowa fermentacja odpadów spożywczych, glicerolu oraz osadów ściekowych pozwala na jednoczesną produkcję metanu i wodoru.

W pierwszym stopniu fermentacji, przy pH 5,5, generowany był wodór z wydajnością 180 ml/g, natomiast w drugim, przy pH 7,0, metan z wydajnością 340 ml/g.

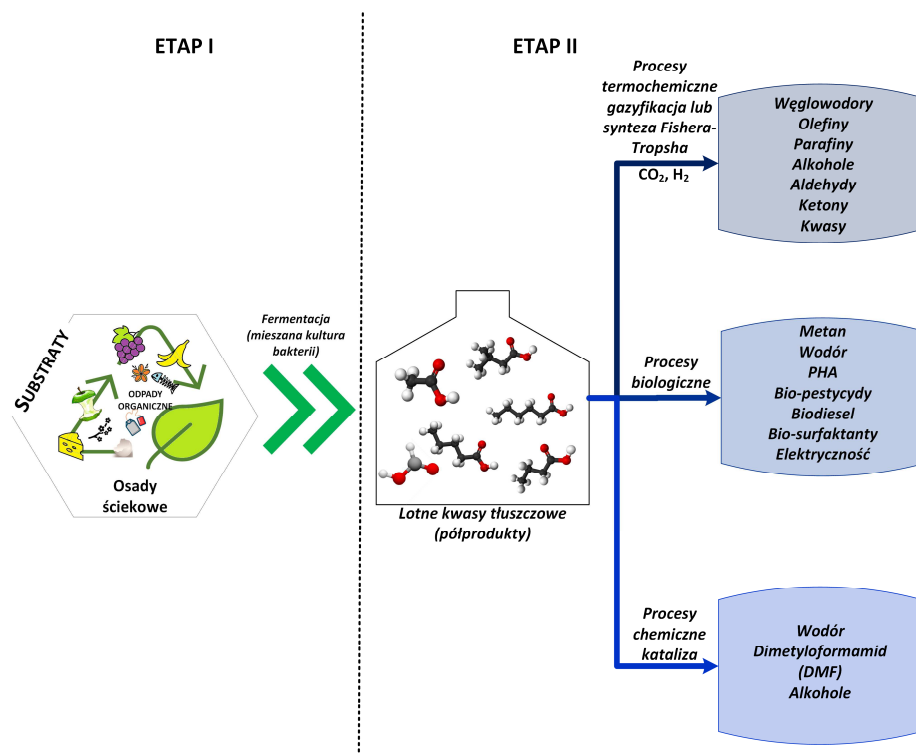


Rys. 12.1. Schemat beztlenowego rozkładu polimerów organicznych w procesie fermentacji metanowej; K – stała szybkości reakcji [6]

12.1.2. Platforma karboksylowa

Inhibicja metanogenezy w procesie fermentacji metanowej umożliwia kumulację lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w komorach fermentacyjnych, tworzących tzw. platformę karboksylową [14]. Platforma karboksylowa może być następnie wykorzystywana w kolejnych procesach biorafineryjnych do produkcji m.in. chemikaliów, biopaliw i bioplastiku (rys. 12.2). Lotne kwasy tłuszczowe są uznawane za „krytyczne” prekursorsy w procesach biorafineryjnych [15, 16]. Do ich przekształcania w użyteczne bioprodukty wykorzystywane są metody biologiczne, termochemiczne oraz chemiczne.

Procesy termochemiczne wykorzystywane są przede wszystkim do produkcji paliw płynnych. Z mieszaniny tlenku węgla i wodoru wytwarzany jest gaz syntezowy (syngaz). Syngaz może być przetworzony w energię elektryczną i ciepło [17]. Możliwa jest również jego konwersja do węglowodorów alifatycznych i wody w procesie Fischera-Tropscha (FT). W zależności od warunków procesu FT (ciśnienie, temperatura, rodzaj katalizatora) można uzyskać syntetyczne oleje napędowe, benzynę lub bioetanol. Wodór, będący produktem pośrednim katalizy chemicznej, może być wykorzystywany do syntezy czystych alkoholi albo ich mieszaniny z dimetyloformamidem. Procesy biologiczne wykorzystywane są do przekształcania LKT w wysokoenergetyczne gazy – metan lub wodór. Na drodze biologicznej lotne kwasy tłuszczowe mogą też być przekształcane do polihydroksyalkanianów (PHA).



Rys. 12.2. Platforma karboksylowa do otrzymywania użytecznych bioproduktów [16]

PHA to biopolimery, które mogą stanowić alternatywę dla powszechnie stosowanych konwencjonalnych tworzyw sztucznych. Wykorzystuje się je do produkcji materiałów opakowaniowych (np. jednorazowych naczyń) oraz włókien [18]. LKT mogą być również przekształcane w energię elektryczną w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych (MFC). Jedną z konfiguracji MFC jest ogniwo zbudowane z dwóch przedziałów: anodowego oraz katodowego, oddzielonych od siebie półprzepuszczalną membraną wymiany protonów PEM (ang. *Proton Exchange Membrane*), co umożliwi utrzymanie warunków beztlenowych w przedziale anodowym [19]. Mikroorganizmy utleniają związki organiczne w przedziale anodowym, elektrony przekazywane są na znajdującą się w pobliżu elektrodę z jednoczesnym uwolnieniem protonów do roztworu. W wyniku przemieszczania się uwolnionych elektronów poprzez zewnętrzny obwód elektryczny w kierunku katody powstaje różnica potencjałów i wytwarzany jest prąd. Prąd z mikrobiologicznych ogniw paliwowych może być wykorzystywany np. do zasilania niewielkich urządzeń elektrycznych, w tym sensorów monitorujących pracę oczyszczalni ścieków.

Powstające w fazie kwaśnej fermentacji LKT mogą być również wykorzystywane do produkcji średniołańcuchowych kwasów organicznych (C6 lub C8) poprzez wydłużenie łańcucha karboksylowego. Związki te mogą być dalej wykorzystane jako prekursor biopaliw lub cennych produktów chemicznych, np. kwasu kapronowego (C6), którego cena rynkowa sięga 12 000 zł za tonę. To właśnie czynnik ekonomiczny sprawia, że coraz więcej firm interesuje się produkcją kwasu

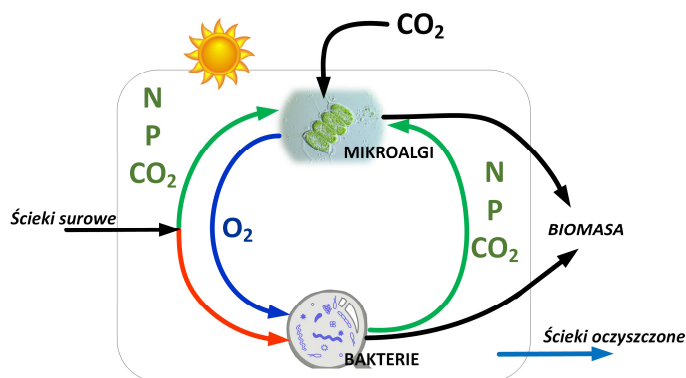
kapronowego z odpadów organicznych. Technologia „wydłużania łańcucha” do produkcji średniołańcuchowych kwasów organicznych z LKT została po raz pierwszy opracowana w skali komercyjnej przez firmę z Holandii [20].

12.2. Możliwości wykorzystania glonów w oczyszczalniach ścieków

12.2.1. Mikroglony w oczyszczaniu ścieków

Mikroglony to fotosyntetyczne jednokomórkowe mikroorganizmy, które do swojego wzrostu wykorzystują światło słoneczne, ditlenek węgla oraz związki nieorganiczne. Można je z powodzeniem wykorzystywać do oczyszczania ścieków zarówno komunalnych, jak i przemysłowych o dużym stężeniu związków azotu i fosforu. Mikroalgi mogą wykorzystywać zarówno organiczne (np. mocznik), jak i nieorganiczne związki azotu (amoniak, azotany i azotyny) [21]. Aktualnie głównym kierunkiem wykorzystania glonów jest ich hodowla na cele energetyczne (synteza biopaliw), pozyskiwanie chemikaliów i innych bioproduktów. Jedną z głównych korzyści wykorzystania glonów do oczyszczania ścieków jest tworzenie w procesie fotosyntezy O_2 , który jest niezbędny dla bakterii heterotroficznych do biodegradacji zanieczyszczeń organicznych (rys. 12.3).

W przypadku oczyszczania ścieków przez konsorcja glony-bakterie usuwanie nieorganicznych związków N i P zachodzi symultanicznie w tym samym etapie oczyszczania [22]. Mikroalgi przyswajają bowiem bezpośrednio amoniak i fosforany, wykorzystując te związki jednocześnie dla wzrostu i różnych funkcji metabolicznych [23]. Ponieważ większość azotu jest asymilowana przez mikroalgi, zamiast zostać przekształcona w tlenki azotu, obserwowana jest niższa emisja gazów cieplarnianych [24]. Na obniżenie emisji gazów cieplarnianych z oczyszczalni ścieków wpływa również fakt dostarczania przez glony tlenu do bioreaktorów, co przekłada się na obniżenie energochłonności oczyszczalni.



Rys. 12.3. Biodegradacja zanieczyszczeń przez konsorcja glony-bakterie [22]

Rozróżnia się dwa typy systemów oczyszczania ścieków z wykorzystaniem glonów: systemy z biomasą zawieszoną i immobilizowaną. Pierwszy z systemów

jest wykorzystywany od wielu lat i działa w oparciu o bioreaktory otwarte i zamknięte. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych bioreaktorów do oczyszczania ścieków z biomasa glonów jest reaktor typu HARP (ang. *high rate algal pond*). Jest to staw w „stylu bieżni” o głębokości od 0,2 do 1 m wyposażony w kołowe mieszadło łopatkowe. Zużycie energii na oczyszczanie ścieków w reaktorach HRAP jest dużo niższe w porównaniu do metod konwencjonalnych. Ponadto produkowana jest cenna biomasa do odzysku zasobów [25]. Oczyszczanie ścieków w optymalnych i kontrolowanych warunkach realizowane jest w reaktorach fotokatalitycznych (PBR). Istnieje kilka konfiguracji reaktorów PBR, w tym najczęściej stosowane to: kolumnowe, cylindryczne oraz płaskie (panelowe) [26]. Biomasa generowana w procesie oczyszczania ścieków może być następnie wykorzystana do odzysku cennych surowców opisanych poniżej.

12.2.2. Waloryzacja biomasy alg

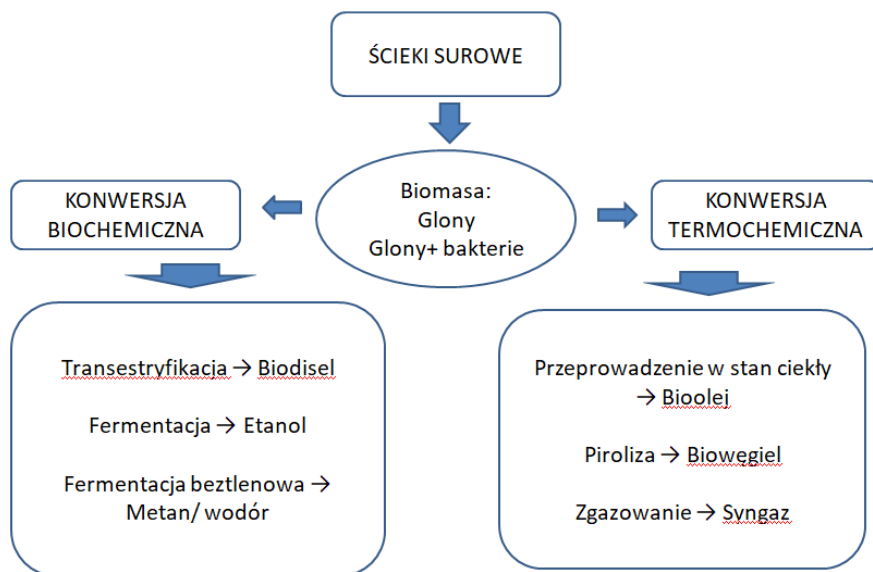
Biomasa wytworzona w procesie oczyszczania ścieków z wykorzystaniem glonów może być stosowana jako pasza dla zwierząt, nawóz w rolnictwie lub substrat do procesu kompostowania [27]. W takim przypadku nie może ona zawierać zanieczyszczeń, takich jak metale ciężkie lub toksyczne związki organiczne, które mogą zostać przeniesione do łańcucha pokarmowego zwierząt i ludzi lub dostać się do gleby.

Wysuszonej biomasy z alg może być również wykorzystana jako surowiec do produkcji różnych cennych bioproduktów. O kierunku możliwego zastosowania decyduje przede wszystkim rodzaj dominującego szczepu glonów w biomacie hodowanej w procesie oczyszczania ścieków. Na przykład cyjanobakterie są dobrym źródłem pigmentu, takiego jak fikocyjanina [28], który można łatwo wyekstrahować z biomasy z uwagi na jego bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie. Istnieje wiele związków (np. kwasy omega 3, karotenoidy) możliwych do pozyskania z biomasy, jednak aktualny stan techniki sprawia, że ich produkcja jest nieuzasadniona ekonomicznie albo uniemożliwiają to surowe przepisy nałożone na przemysł spożywczy, kosmetyczny czy też farmaceutyczny.

Aktualnie najbardziej obiecującym kierunkiem wykorzystania biomasy z alg pozostaje produkcja biopaliw. Przykładowe sposoby wykorzystania glonów do celów energetycznych przedstawiono na rysunku 12.4.

Biochemiczna konwersja biomasy obejmuje transestryfikację, fermentację i fermentację beztlenową [29]. Biodiesel można wytwarzać z biomasy zawierającej lipidy poprzez transestryfikację. Zawartość lipidów w biomacie glonów hodowanych na ściekach waha się od 10 do 30% suchej masy [25]. Technologia oparta na akumulacji tłuszczów w komórkach mikroglonów jest wciąż w fazie rozwoju. Trwają prace nad wzrostem produktywności lipidów do poziomu co najmniej 200 mg/l/dzień, która uważana jest za minimalny poziom opłacalności procesu [30].

Po ekstrakcji lipidów pozostałą biomasa można wykorzystać do produkcji alkoholu (fermentacja alkoholowa) lub biogazu (fermentacja metanowa). Wysoka zawartość węglowodanów, lipidów i białek w biomacie alg sprawia, że jest to również potencjalny surowiec do produkcji biowodoru [31]. Mikroalgi mogą wytwarzać biowodor poprzez fermentację lub fotolizę.



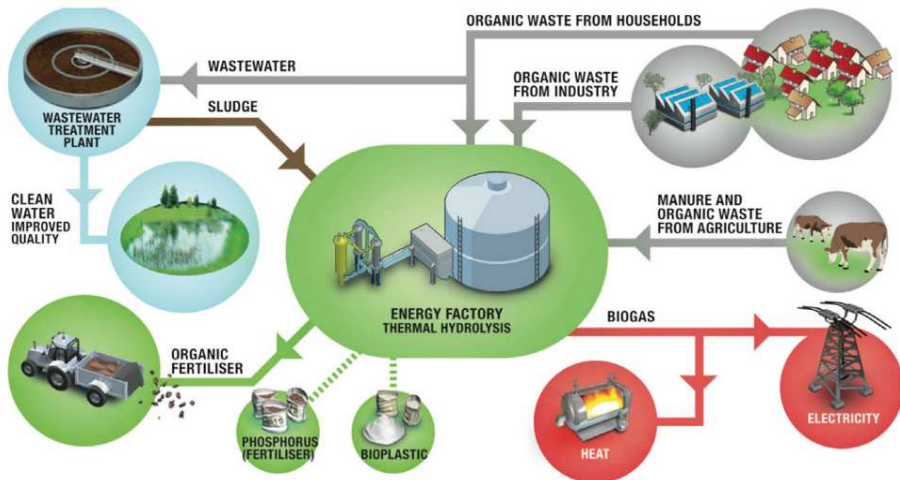
Rys. 12.4. Możliwości wykorzystania biomasy glonów do celów energetycznych [29]

Aktualnie trwają liczne badania nad poprawą efektywności produkcji biowodoru, które w znacznej części skupiają się na wstępnej dezintegracji biomasy glonów w celu zwiększenia ich podatności na biochemiczny rozkład. Ciąg technologiczny oraz efektywność procesów produkcji biopaliw z glonów jest uzależniony od gatunku alg oraz zastosowanej procedury ekstrakcji tłuszczów. Energia zużyta do ekstrakcji lipidów stanowi 70-90% całkowitego zapotrzebowania energetycznego całej technologii [32].

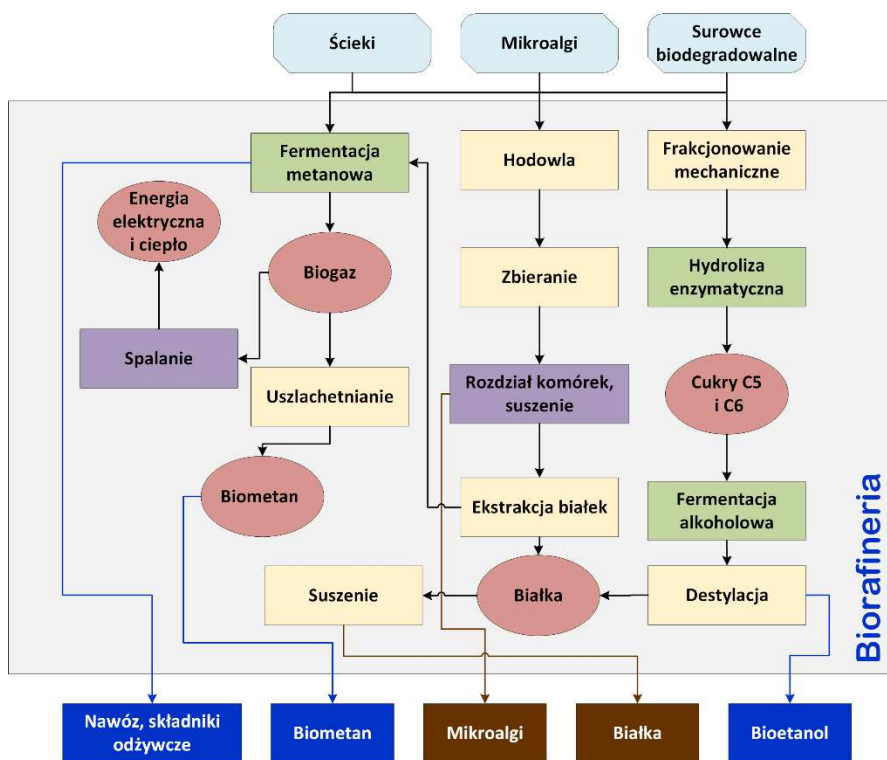
Alternatywą dla biochemicznej konwersji biomasy glonów w użyteczne produkty są procesy termochemiczne. Hydrotermalne upłynnianie (HTL), czyli przeprowadzenie biomasy alg w stan ciekły, umożliwia produkcję biooleju [33]. Bioolej jest również, poza syngazem i biowęglem, produktem otrzymywanym w procesie pirolizy. W ostatnich latach wzrasta również zainteresowanie wykorzystaniem otrzymanego biowęgla w remediacji środowiska.

12.3. Oczyszczalnia ścieków jako biorafineria

Skuteczne wdrażanie idei GOZ wymaga przekształcenia oczyszczalni ścieków w biorafinerie, które będą produkować cenne produkty ze ścieków, osadów i innych odpadów organicznych [34]. Przykładem wdrażania takiego rozwiązania jest biorafineria w Billund w Danii. Trzonem całego procesu jest proces termicznej hydrolizy. Osady ściekowe i inne odpady organiczne (m.in. odpady przemysłowe, organiczna frakcja odpadów komunalnych) przetwarzane są w biogaz. W oczyszczalni produkowany jest bioplastik, odzyskiwany fosfor, a azot usuwany jest w procesie anamox (rys. 12.5). Ponadto poferment wykorzystywany jest w rolnictwie jako nawóz.



Rys. 12.5. Koncepcja oczyszczalni ścieków w Billund, Dania [34]



Rys. 12.6. Schemat ideowy biorafinerii ACRRES w Holandii [35]

Przykładem zaawansowanego rozwiązania technologicznego dla oczyszczalni ścieków może być instalacja ACRRES w Holandii (rys. 12.6), w której z odpadów biodegradowalnych i ścieków wytwarzane są bioprodukty w postaci: biometanu, białek, mikroalg, bioetanolu, paszy oraz pofermentu o właściwościach nawozowych [35].

Wnioski

Implementacja systemów biorafineryjnych na oczyszczalniach ścieków do produkcji biopaliw, bioenergii oraz różnego rodzaju biosubstancji stanowi kluczowy element zrównoważonego rozwoju sektora wodno-ściekowego. Oczyszczalnie ścieków już teraz zaczynają funkcjonować zgodnie z nowym paradygmatem „NEW” (Nutrienty-Energia-Woda). Możliwość produkcji biochemikaliów do wykorzystania np. w przemyśle chemicznym, energetycznym, farmaceutycznym jest aktualnie przedmiotem licznych prac badawczych realizowanych na całym świecie. Opracowane technologie w większości przypadków są na etapie rozwojowym. Prowadzone są liczne prace mające na celu poprawę efektywności procesów z uwzględnieniem aspektów energetycznych, kluczowych z punktu widzenia wdrożenia technologii. Przekształcenie oczyszczalni ścieków w biorafinerie przyniesie ogromne korzyści środowiskowe przez redukcję masy odpadów organicznych i zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, przyczyni się do dywersyfikacji źródeł energii oraz wpłynie pozytywnie na całą gospodarkę.

Literatura

- [1] Mehta C.M., Jensen P.D., Batstone D.J., Pilot scale resource recovery from cattle paunch waste, IWA International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, 2015.
- [2] Rao K.C., Otoo M., Drechsel P., Hanjra M.A., Resource recovery and reuse as an incentive for a more viable sanitation service chain, *Water Altern.* 2017, 10, 493.
- [3] Available online: <https://www.nrel.gov>.
- [4] Dahiya S., Kumar A.N., Shanthi Sravan J., Chatterjee S., Sarkar O., Mohan S.V., Food waste biorefinery: sustainable strategy for circular bioeconomy, *Bioresour. Technol.* 2018, 248, 2-12, DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.176.
- [5] Tomei M.C., Modeling of Anaerobic Digestion of Sludge [w:] *Wastewater and Biosolids Treatment and Reuse: Bridging Modeling and Experimental Studies*, ECI Symposium Series, Modeling of Anaerobic Digestion of Sludge, 2014.
- [6] Neczaj E., *Metody intensyfikacji produkcji biogazu z komunalnych osadów ściekowych*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2016.
- [7] Panepinto D., Fiore S., Zappone M., Genon G., Meucci L., Evaluation of the energy efficiency of a large wastewater treatment plant in Italy, *Appl. Energy* 2016, 161, 404-411, DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.027.
- [8] Maslon A., Czarnota J., Szaja A., Szulżyk-Cieplak J., Łagód G., The enhancement of energy efficiency in a wastewater treatment plant through sustainable biogas use, *Energies* 2020, 13(22), DOI: 10.3390/en/13226056.
- [9] Khanh Nguyen V., Kumar Chaudhary D., Hari Dahal R., Hoang Trinh N., Kim J., Chang S.W., Hong Y., Duc La D., Nguyen X.C., Hao Ngo H., et al., Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge, *Fuel* 2021, 285, 119105, DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119105.
- [10] Karki R., Chuenchart W., Surendra K.C., Shrestha S., Raskin L., Sung S., Hashimoto A., Kumar Khanal S., Anaerobic co-digestion: Current status and perspectives, *Bioresour. Technol.* 2021, 330, 125001, DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125001.

- [11] Rabii A., Aldin S., Dahman Y., Elbeshbishy E., A review on anaerobic co-digestion with a focus on the microbial populations and the effect of multi-stage digester configuration, *Energies* 2019, 12, DOI: 10.3390/en12061106.
- [12] Moretto G., Ardolino F., Piasentin A., Girotto L., Cecchi F., Integrated anaerobic codigestion system for the organic fraction of municipal solid waste and sewage sludge treatment: An Italian case study, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020, 95, 418-426, DOI: 10.1002/jctb.5993.
- [13] Silva F.M.S., Mahler C.F., Oliveira L.B., Bassin J.P., Hydrogen and methane production in a two-stage anaerobic digestion system by co-digestion of food waste, sewage sludge and glycerol, *Waste Manage.* 2018, 76, 339-349.
- [14] Chwałkowska J., Jankowska E., Oleśkiewicz-Popiel P., Oczyszczalnia ścieków jako biorafinerie, *Zaopatrzenie w wodę i ochrona wód, PZiTS* 2014, 569-578.
- [15] Strazzera G., Battista F., Garcia N.H., Frison N., Bolzonella D., Volatile fatty acids production from food wastes for biorefinery platforms: A review, *J. Environ. Manage.* 2018, 226, 278-288, DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.039.
- [16] Sekoai P.T., Ghimire A., Ezeokoli O.T., Rao S., Ngan W.Y., Habimana O., Yao Y., Yang P., Yiu Fung A.H., Yoro K.O., et al., Valorization of volatile fatty acids from the dark fermentation waste streams – A promising pathway for a biorefinery concept, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021, 143, 110971, DOI: 10.1016/j.rser.2021.110971.
- [17] Lam W.C., Kwan T.H., Budarin V.L., Mubofu E.B., Fan J., Lin C.S.K., Pretreatment and thermochemical and biological processing of biomass, *Introd. to Chem. from Biomass* 2015, 53-88.
- [18] De Donno Novelli L., Moreno Sayavedra S., Rene E.R., Polyhydroxyalkanoate (PHA) production via resource recovery from industrial waste streams: A review of techniques and perspectives, *Bioresour. Technol.* 2021, 331, 124985, DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124985.
- [19] Zhang Y., Liu M., Zhou M., Yang H., Liang L., Gu T., Microbial fuel cell hybrid systems for wastewater treatment and bioenergy production: Synergistic effects, mechanisms and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019, 103, 13-29, DOI: 10.1016/j.rser.2018.12.027.
- [20] Wu Q., Jiang Y., Chen Y., Liu M., Bao X., Guo W., Opportunities and challenges in microbial medium chain fatty acids production from waste biomass, *Bioresour. Technol.* 2021, 340, 125633, DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125633.
- [21] Ross M.E., Davis K., McColl R., Stanley M.S., Day J.G., Semião A.J.C., Nitrogen uptake by the macro-algae *Cladophora coelothrix* and *Cladophora parriaudii*: Influence on growth, nitrogen preference and biochemical composition, *Algal Res.* 2018, 30, 1-10.
- [22] Gouveia L., Graça S., Sousa C., Ambrosano L., Ribeiro B., Botrel E.P., Neto P.C., Ferreira A.F., Silva C.M., Microalgae biomass production using wastewater: Treatment and costs, scale-up considerations, *Algal Res.* 2016, 16, 167-176, DOI: 10.1016/j.algal.2016.03.010.
- [23] Borowitzka M.A., Vonshak A., Scaling up microalgal cultures to commercial scale, *Eur. J. Phycol.* 2017, 52, 407-418, DOI: 10.1080/09670262.2017.1365177.
- [24] Guieysse B., Béchet Q., Shilton A., Variability and uncertainty in water demand and water footprint assessments of fresh algae cultivation based on case studies from five climatic regions, *Bioresour. Technol.* 2013, 128, 317-323, DOI: 10.1016/j.biortech.2012.10.096.
- [25] Park J.B.K., Craggs R.J., Shilton A.N., Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production, *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 35-42, DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.158.
- [26] Kong Q.X., Li L., Martinez B., Chen P., Ruan R., Culture of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* in wastewater for biomass feedstock production, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2010, 160, 9-18, DOI: 10.1007/s12010-009-8670-4.
- [27] Han W., Clarke W., Pratt S., Composting of waste algae: A review, *Waste Manage.* 2014, 34, 1148-1155.
- [28] Eriksen N.T., Production of phycocyanin – a pigment with applications in biology, biotechnology, foods and medicine, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2008, 80, 1-14.
- [29] Javed F., Aslam M., Rashid N., Shamair Z., Khan A.L., Yasin M., Fazal T., Hafeez A., Rehman F., Rehman M.S.U., et al., Microalgae-based biofuels, resource recovery and

- wastewater treatment: A pathway towards sustainable biorefinery, *Fuel* 2019, 255, 115826, DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115826.
- [30] Abdelaziz A.E.M., Leite G.B., Belhaj M.A., Hallenbeck P.C., Screening microalgae native to Quebec for wastewater treatment and biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 2014, 157, 140-148, DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.114.
- [31] Ward A.J., Lewis D.M., Green F.B., Anaerobic digestion of algae biomass: A review, *Algal Res.* 2014, 5, 204-214, DOI: 10.1016/j.algal.2014.02.001.
- [32] Lardon L., Hélias A., Sialve B., Steyer J.P., Bernard O., Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae, *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 6475-6481, DOI: 10.1021/es900705j.
- [33] Zhou Y., Schideman L., Yu G., Zhang Y., A synergistic combination of algal wastewater treatment and hydrothermal biofuel production maximized by nutrient and carbon recycling, *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 3765-3779, DOI: 10.1039/c3ee24241b.
- [34] Nielsen P.H., Microbial biotechnology and circular economy in wastewater treatment, *Microb. Biotechnol.* 2017, 10, 1102-1105, DOI: 10.1111/1751-7915.12821.
- [35] Owczuk M., Rogulska M., Bogumil D., Biernat K., Development prospects of biorefinery technologies, *Chemik* 2015, 69, 754-758.

Biorefinery processes in wastewater treatment plants

Abstract: The implementation of biorefinery processes in wastewater treatment plants is inevitable. It is forced by the necessity to implement the idea of a circular economy, which aims to minimize the consumption of raw materials while limiting the generation of waste or its reintegration into the production cycle. The measurable effect of these activities will be the reduction of the negative impact of human activity on the environment and the prevention of adverse climate changes. The purpose of this short literature review was to show that modern wastewater treatment plants can act as biorefineries. The chapter discusses the potential of wastewater treatment plants as factories producing water, fertilizers and various bio-based products that can be used in many industries. The anaerobic digestion process, which is the basis of biorefinery processes in wastewater treatment plants, and the possibility of using algae in the water sector are discussed. Examples of the use of biorefinery processes in wastewater treatment plants are also presented.

Keywords: wastewater treatment plant, biorefineries, circular economy

Rozdział 13

Metabolity wtórne – znaczenie w środowisku przyrodniczym i gospodarce człowieka

Dorota NOWAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

e-mail: dorota.nowak@pcz.pl

Streszczenie: Metabolity wtórne to bardzo różnorodna grupa związków chemicznych naturalnie produkowanych przez organizmy. Spełniają one funkcje sygnałów biochemicznych, które umożliwiają komunikację między organizmami. Te niskocząsteczkowe związki organiczne działają jako chemomediatory ekologiczne, pełniąc funkcje obronne, przywabiające, ułatwiające rozmnażania, a także regulacyjne. Metabolity wtórne produkowane są przez bakterie właściwe, promieniowce, grzyby, glony, a także zwierzęta. Poznanie budowy oraz właściwości biologicznych umożliwiło zastosowanie metabolitów wtórnych w produkcji ważnych leków, takich jak: antybiotyki, leki przeciwnowotworowe, przeciwbólowe, immunosupresyjne, obniżające poziom cholesterolu lub regulujące poziom cukru we krwi. Metabolity wtórne mogą być zastosowane także jako naturalne i mniej szkodliwe środki ochrony roślin zwalczające fitopatogeny. Wśród metabolitów wtórnych są również silnie działające związki toksyczne, jak np. mykotoksyny produkowane przez grzyby. W rozdziale dokonano przeglądu literatury na temat budowy, funkcji ekologicznych oraz znaczenia wybranych metabolitów wtórnych roślin oraz grzybów.

Słowa kluczowe: metabolity wtórne, rośliny, grzyby, flawonoidy, alkaloidy, terpeny, mykotoksyny, biocydy, *Trichoderma*

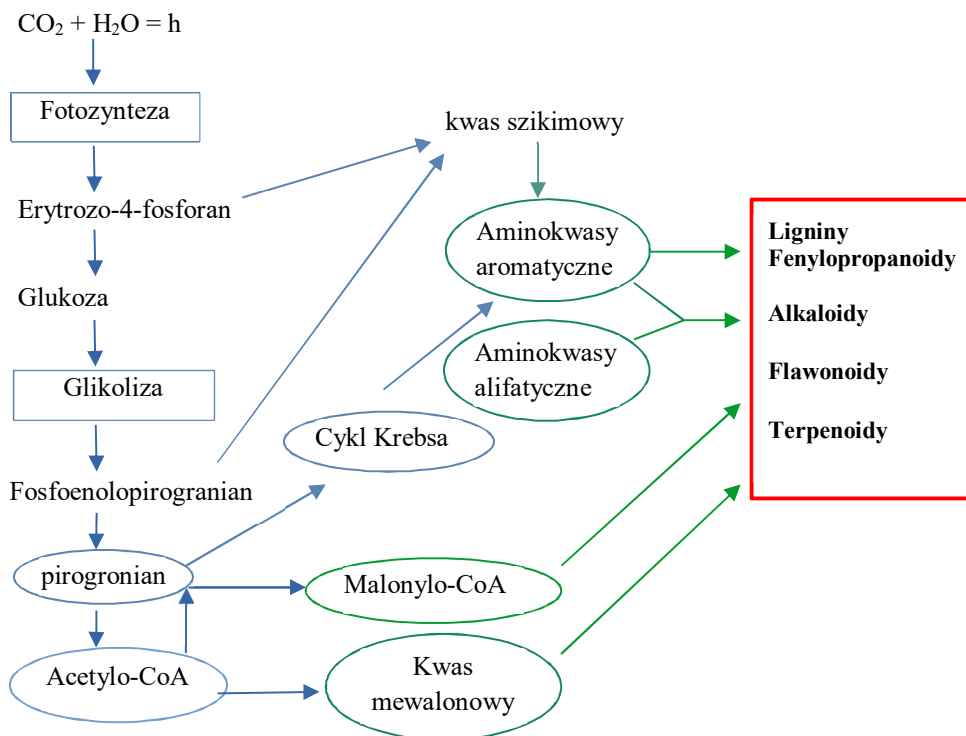
Wprowadzenie

Metabolity wtórne to niejednorodna grupa naturalnych produktów przemiany materii o niskiej masie cząsteczkowej oraz zróżnicowanej budowie i aktywności biologicznej [1]. Początkowo uważano metabolity wtórne za substancje balastowe lub odpadowe, które pojawiają się w wyniku mutacji lub procesów detoksykacyjnych. Jednakże rozwój multidyscyplinarnej nauki, jaką jest ekologia biochemiczna, pozwolił nie tylko na odkrywanie nowych, biologicznie czynnych substancji chemicznych, ale również pomógł w poznaniu ich struktury i mechanizmów oddziaływania. Ze względu na ich wszechstronną funkcjonalność można spotkać się w literaturze z opinią, że bardziej adekwatną nazwą byłoby określenie „metabolity wyspecjalizowane” [2, 3]. Uzdolnieniami do produkcji metabolitów wtórnych charakteryzują się rośliny, bakterie, grzyby, glony oraz zwierzęta. Jako substancje zapachowe i smakowe odstraszały potencjalnych konkurentów oraz patogeny lub przywabiały organizmy ułatwiające rozmnażanie. W ten sposób kształtują łańcuchy pokarmowe i sieci troficzne, co ma wpływ na obieg materii i przepływ energii w biosferze. Praktyczne zastosowanie metabolitów wtórnych miało miejsce już w 2600 r. p.n.e. głównie do

celów leczniczych lub jako trucizny. Pierwszym wyizolowanym metabolitem była w 1806 r. morfina, uzyskana z maku lekarskiego *Papavera somniferum* [4].

Metabolizm to suma wszystkich reakcji biochemicznych zachodzących na poziomie komórki, które są związane z ciągłą przemianą materii i przepływem energii. W trakcie przemian tworzą się różnego rodzaju metabolity pośrednie oraz produkty końcowe. Termin metabolity wtórne wprowadził Albrecht Kossel w 1891 r., określając tą nazwą związki, które nie wpływają bezpośrednio na przeżycie organizmu, ale funkcjonowanie danego osobnika może być znacznie osłabione. Natomiast metabolity, które są niezbędne do wzrostu i reprodukcji organizmu, jak: aminokwasy, kwasy nukleinowe, węglowodany i tłuszcze, określił jako metabolity pierwotne. Jednak trudno wyznaczyć sztywną granicę między metabolizmem pierwotnym i wtórnym [5]. Wiele produktów pośrednich metabolizmu pierwotnego pokrywa się z produktami pośrednimi metabolizmu wtórnego (rys. 13.1).

Metabolizm pierwotny Produkty metabolizmu pierwotnego Metabolity wtórne



Rys. 13.1. Powiązanie metabolizmu pierwotnego i wtórnego, opracowanie własne na podstawie [6]

Analizując przemiany węglowodanów, można zauważyć, że w syntezie np. alkaloidów biorą udział produkty pośrednie cyklu Krebsa, czyli alifatyczne aminokwasy. Centralny produkt metabolizmu pierwotnego, jakim jest acetylo-CoA, pochodzący z przemian węglowodanów, białek i tłuszczów, jest wprowadzany do szlaku syntezy

terpenoidów poprzez kwas mewalonowy. Jeden z produktów pośrednich redukcji CO₂ podczas procesu fotosyntezy, jak np. erytrozo-4-fosforan, ulega przekształceniu w kwas szikimowy, który wchodzi m.in. w skład polifenoli, tanin oraz alkaloidów. Równowaga i dynamizm między metabolizmem pierwotnym i wtórnym zależą od wzrostu organizmu oraz nasilenia stresorów środowiskowych [6].

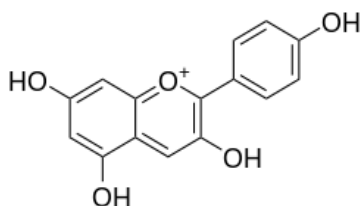
13.1. Metabolity wtórne roślin

Z pewnością najbogatszymi uzdolnieniami do produkowania specyficznych związków chemicznych charakteryzuje się świat roślin. Dzięki presji środowiska rośliny wykształciły w toku ewolucji umiejętność produkcji wyspecjalizowanych metabolitów, które je chronią [8]. Bogatą różnorodność biochemiczną roślin tłumaczy się między innymi tym, iż rośliny nie mogą się przemieszczać oraz reagować na zmieniające się warunki środowiska, tak jak zwierzęta. W warunkach naturalnych rośliny, jak każdy organizm, narażone są na szereg biotycznych i abiotycznych stresorów. Do stresorów abiotycznych należą takie czynniki środowiskowe, jak: wahania temperatury oraz odczynu podłoża, zasolenie, promieniowanie UV, niedobór wody, stres osmotyczny, a także obecność substancji toksycznych. Stresorami biotycznymi są obecność konkurentów, roślinożerców oraz patogenów. Wymienione powyżej stresory środowiskowe, które stymulują w roślinie reakcje obronne, określane są jako elicytory. Znajomość tego faktu jest wykorzystywana do stymulowania roślin w warunkach hodowli *in vitro* w celu efektywniejszej produkcji pożądanego metabolitu wtórnego. Proces taki określa się elicytacją, a stosowanymi elicytorami są np.: sole metali ciężkich, ozon, promienie UV lub elicytory biotyczne w postaci całych kultur lub ekstraktów z grzybni, np. *Aspergillus flavus*, albo drożdżaków [7, 8].

Metabolity wtórne często są substancjami o przykrym zapachu i gorzkim smaku, co odstrasza fitofagi i potencjalnych roślinożerców lub wprost działa toksycznie. Uważa się, że mieszanina metabolitów wtórnych działa dłużej odstraszańco niż pojedynczy związek, co daje dłuższą trwałość mechanizmów obronnych. Roślinne metabolity wtórne sklasyfikowano w trzy główne klasy: terpenoidy, związki fenolowe oraz związki zawierające azot i/lub siarkę [5].

13.1.1. Związki fenolowe

Jest to zróżnicowana pod względem budowy i funkcji grupa metabolitów wtórnych, występująca w liściach, kwiatach, owocach, korzeniach oraz w korze. Ze względu na budowę wyróżnia się następujące grupy związków fenolowych: flawonoidy, kwasy fenolowe (pochodne kwasu benzoowego i cynamonowego), stilbeny, lignany i taniny. Najbardziej zróżnicowaną grupą są flawonoidy, które stanowią największą grupę polifenoli roślinnych. Ich cechą wspólną jest występowanie dwóch pierścieni benzenowych połączonych łańcuchem trójwęglowym lub pierścieniem heterocyklicznym [9].



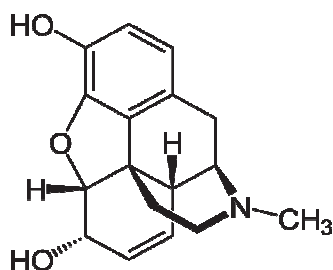
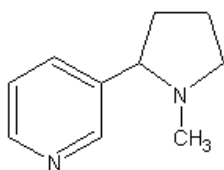
<http://www.ptfarm.pl>

Rys. 13.2. Struktura flawonoidu pelargonidyny

W roślinach flawonoidy najczęściej występują jako glikozydy, czyli związki zawierające jedną lub więcej cząsteczek cukru. Związki te odgrywają szczególną rolę jako antocyjany nadające barwę kwiatom, dzięki czemu stają się rozpoznawalne dla zapylających je ptaków i owadów. Nadają także barwę warzywom, takim jak: buraki, czerwona kapusta, czerwona cebula, rzodkiewka, czerwone sałaty. Przykładem może być także pelargonidyna (rys. 13.2), która występuje w pelargoniach, truskawkach, skórce rzodkiewki, lub pochodne delfinidyny znajdujące w skórce obręczy. Związkom tym przypisuje się przede wszystkim działanie antyoksydacyjne i ochronne przed nadmiernym promieniowaniem UV [10-13].

13.1.2. Związki zawierające azot

Do tej grupy metabolitów wtórnych zalicza się alkaloidy, związki które zazwyczaj pochodzą z syntezy aminokwasów. W swojej budowie zawierają pierścień heterocykliczny z jednym lub więcej atomami azotu (rys. 13.3).



<http://www.farmakognozjaonline.pl>

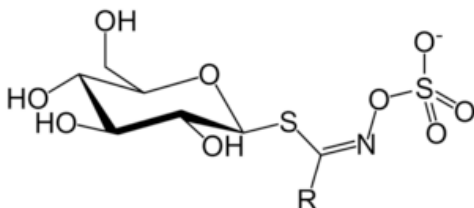
Rys. 13.3. Budowa alkaloidów

Alkaloidy są syntetyzowane w liściach, łodygach, pestkach, korzeniach oraz korze roślin okrytonasiennych. Nadają gorzki smak roślinie oraz wykazują działanie antibakteryjne i przeciwgrzybowe, chroniąc tym samym roślinę przed roślinożercami oraz patogenami. Alkaloidy są wyjątkowo toksyczne, jednakże w niewielkich dawkach mają działanie terapeutyczne, a mianowicie wchodzi w skład leków rozkurczowych, przeciwbólowych, przeciwłękowych oraz antyseptycznych. Do najbardziej znanych alkaloidów należą te, które mają wpływ na ośrodkowy układ nerwowy

i nie zawsze cieszą się dobrą opinią, a mianowicie: kofeina, nikotyna, atropina, kokaina czy morfina [13-15].

13.1.3. Związki zawierające siarkę

Do tej grupy metabolitów wtórnych zalicza się glukozynolany, które pod względem chemicznym zbudowane są z grupy β -D-tioglukozowej, sulfonowanej grupą oksymową, oraz z bocznego łańcucha aminokwasowego (rys. 13.4).



<https://www.google.com>

Rys. 13.4. Ogólny wzór glukozynolanów

Glukozynolany są syntetyzowane z aminokwasów alifatycznych, tj. leucyny, izoleucyny, waliny, metioniny i alaniny, z aminokwasów aromatycznych, takich jak fenyloalaniny i tyrozyny, oraz z aminokwasów indolowych, tj. tryptofanu [16]. Szczególnie zasobne w te związki chemiczne są jadalne rośliny z rodziny krzyżowych, takie jak: kapusta biała, czerwona, brukselka, kalafior, brokuły, rzepak. Badania eksperymentalne i epidemiologiczne wskazują, że spożywanie warzyw kapustnych obniża ryzyko zachorowania na raka płuc, trzustki, pęcherza moczowego, żołądka, tarczycy, skóry, jelita grubego i prostaty [17, 18]. Mechanizm ochronnego działania produktów enzymatycznego rozpadu glukozynolanów związany jest z indukcją enzymów detoksykujących w tkankach układu pokarmowego, głównie transferazy glutationowej, która usuwa aktywne formy związków rakotwórczych. Badania na zwierzętach i badania *in vitro* wykazały, że produkty rozpadu glukozynolanów tłumią podział komórek rakowych i przyspieszają kontrolowane obumieranie komórek z uszkodzonym DNA [19].

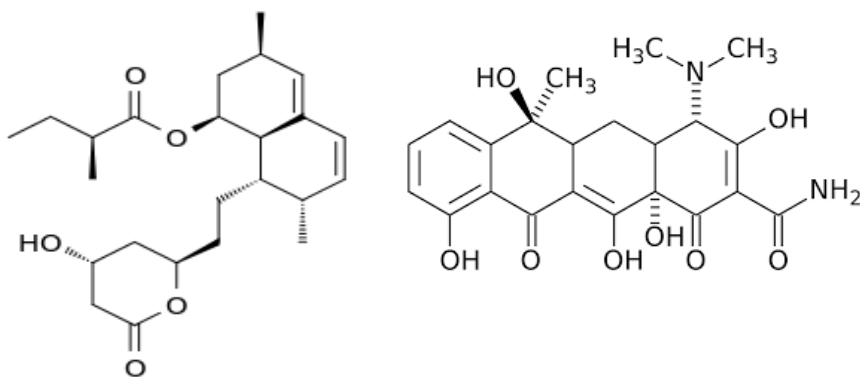
13.2. Metabolity wtórne grzybów

Grzyby, podobnie jak rośliny, wykształciły w toku ewolucji szereg oddziaływań biochemicznych, bazujących na produkcji bardzo zróżnicowanych pod względem budowy i funkcji metabolitów wtórnych. Wyróżnia się cztery główne rodziny tych bioproduktów: poliketydy, terpenoidy, peptydy nierybosomalne lub kombinacja poliketydów i peptydów nierybosomalnych [20]. Zainteresowanie wytwarzaniem metabolitów wtórnych przez grzyby nastąpiło po odkryciu faktu, że pewne substancje produkowane przez te mikroorganizmy hamowały wzrost bakterii. Miało to miejsce w pierwszej połowie ubiegłego wieku, a wyizolowaną substancję nazwano

penicyliną od nazwy grzyba, z którego pochodziła, czyli *Penicillium*. Odkrycia tego dokonał Aleksander Fleming w 1928 roku [21]. Wśród grzybowych metabolitów wtórnych są zarówno związki przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, jak i przeciwprwotniacze [22]. Metabolity takie jak melanina lub β -karoten spełniają funkcję ochronną przed nadmiernym promieniowaniem ultrafioletowym. Niezależnie od roli tych substancji w przyrodzie mogą być one bardzo groźne dla zwierząt, w tym dla człowieka jako silnie działające toksyny, tzw. mykotoksyny.

13.2.1. Poliketydy

Metabolity wtórne należące do tej grupy stanowią najliczniejszą i najbardziej zróżnicowaną grupę bioaktywnych substancji. Na rysunku 13.5 przedstawiono budowę chemiczną wybranych poliketydów. Prekursorem w syntezie tych związków, jak również wielu innych metabolitów wtórnych jest acetylo-CoA, który pochodzi z metabolizmu pierwotnego. Wszystkie szlaki biosyntezy poliketydów są inicjowane przez charakterystyczny enzym – syntazę poliketydową. Wśród poliketydów są antybiotyki (erytromycyna i tetracyklina), leki przeciwnowotworowe (atracyklina i doksorubicyna) i przeciwcholesterolowe (lowastyna) [23]. Związki poliketydowe to także silnie oddziałujące na inne organizmy mykotoksyny: fumonizyna B1 i zearealenon produkowane przez *Fusarium* oraz aflatoksyna produkowana przez *Aspergillus*. Toksyny te odznaczają się silnym działaniem cytotoksycznym, neurotoksycznym, hepatotoksycznym, immunosupresyjnym, wpływając także na układ hormonalny [24, 25].



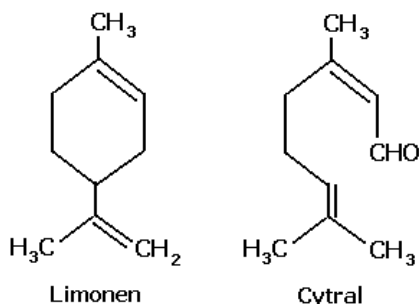
<https://www.google.com>

Rys. 13.5. Budowa chemiczna niektórych poliketydów

13.2.2. Terpeny

Terpeny klasyfikowane są na podstawie liczby jednostek izoprenowych jako mono-, di-, tri-, tetra- i sekwiterpeny. Są ważnym składnikiem olejków eterycznych występujących w takich roślinach, jak: drzewo herbaciane, tymianek, konopie indyjskie, szaflwia hiszpańska, trawa cytrynowa oraz owoce cytrusowe [26]. Na

rysunku 13.6 przedstawiono budowę chemiczną terpenów, które odpowiadają za charakterystyczny zapach owoców cytrusowych.



<https://www.google.com>

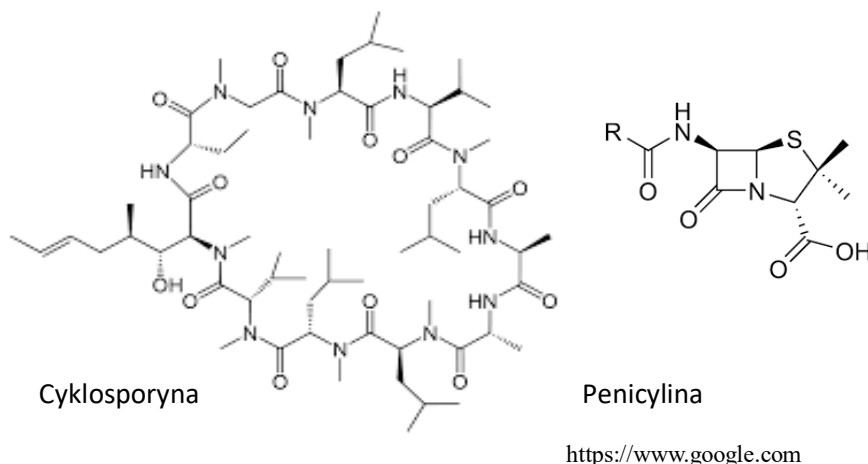
Rys. 13.6. Budowa przykładowych terpenów

Obecnie scharakteryzowano co najmniej 35 000 różnych terpenów, które odgrywają bardzo ważną rolę w interakcjach między roślinami oraz obronie przed stresorami środowiskowymi. Zaobserwowano, że związki terpenowe gromadzą się w liściach zainfekowanych patogennym grzybem *Magnaporthe grisea* [26] lub w wyniku napromieniowania ultrafioletem [27].

Terpeny są główną klasą bioaktywnych metabolitów wytwarzanych przez podstawczaki, np. z rodzaju *Pleurotus*, który jest grzybem jadalnym i ma również wysokie walory lecznicze. W badaniach prowadzonych przez Younis i Shikh [28] wykazano, że wyekstrahowane z *P. ostreatus* substancje bioaktywne skutecznie hamowały wzrost grzybów oraz bakterii. Zaobserwowano, że ekstrakt wodny z owocników najsilniej hamował wzrost grzybów *Candida albicans*, *Cryptococcus humicola* i *Trichosporon cutaneum*. Spośród testowanych bakterii najbardziej wrażliwymi na działanie wyekstrahowanych substancji czynnych były *Staphylococcus aureus* oraz *Escherichia coli*. Generalnie metabolity wtórne z tej grupy mają właściwości przeciwniektynne, przeciwwzapalne, przeciwnowotworowe, antyproliferacyjne i antyangiogenne [29]. Do mykotoksyn wśród terpenów należy deoksynivalenol, który często zanieczyszcza niewłaściwie przechowywane zboża oraz żywność. Mykotoksyna ta upośledza układ pokarmowy, powoduje wymioty i biegunki [30].

13.2.3. Peptydy nierybosomalne (NRP)

Jest to klasa metabolitów wtórnych o budowie cyklicznej, często z dodatkowo rozgałęzioną strukturą, których synteza nie jest związana z rybosomami. Charakteryzują się bardzo różnorodnymi właściwościami. Są wśród nich toksyny, jak np. eniatyna, produkowana przez grzyby z rodzaju *Fusarium*, antybiotyki, np. penicylina, która jest metabolitem grzybów z rodzaju *Penicillium*, a także substancje czynne, które znalazły zastosowanie w lekach immunosupresyjnych, jak cyklosporyna (rys. 13.7) produkowana przez *Tolypocladium* [20], oraz w lekach przeciwnowotworowych i cytotatycznych [31, 32].



Rys. 13.7. Budowa nierybosomalnych peptydów

13.3. Znaczenie metabolitów wtórnych roślin i grzybów

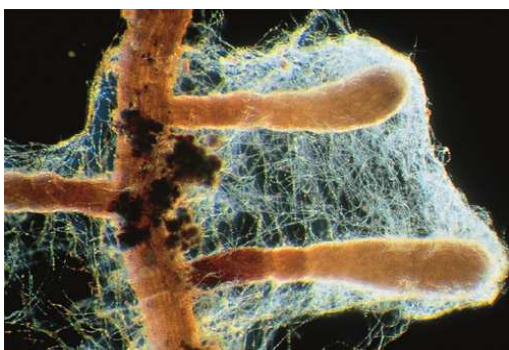
13.3.1. Znaczenie w środowisku przyrodniczym

Metabolity wtórne roślin jako chemomediatory i chemoregulatory pełnią niezwykle ważne funkcje ekologiczne, takie jak:

- ochrona przed konsumentami,
- powstrzymywanie konkurentów,
- przywabianie poprzez produkcję antraktantów pokarmowych,
- dostarczanie owadom prekursorów do produkcji feromonów oraz hormonów płciowych.

Substancje, które zapewniają ochronę przed roślinożercami, to często związki zmniejszające wartość odżywczą pokarmu, tzw. deterenty, do których zalicza się tanniny, substancje fenolowe, niektóre alkaloidy, oraz substancje odstrasżające i zniechęcające do zjadania roślin, czyli repelenty. Przykładowo w badaniach prowadzonych nad repelentami, które mogłyby działać przeciwko komarom z grupy *Anopheles*, uzyskano bardzo dobre efekty odstrasżające ekstraktów pochodzących z rośliny *Ligusticum sinense* oraz olejków cytrusowych i sosnowych [33]. Obok repelentów ważnymi z punktu widzenia funkcji ekologicznych są także atraktanty, które działają wabiąco na zapylające owady. Obecna w kapuście synigryna należąca do glukozyzolanów aktywizuje mszyce oraz motyle. Przykładem hamujących właściwości metabolitów wtórnych roślin może być skopolatyna wydzielana bezpośrednio do gleby z korzeni owsa, która hamuje wzrost pszenicy, lub uwalniany z orzecha włoskiego glukozylo-trihydroksynaftalen, który w glebie ulega hydrolizie i utlenieniu do juglonu hamującego wzrost pomidora i lucerny [34]. Zjawisko hamowania wzrostu jednych organizmów przez drugie poprzez produkcję metabolitów wtórnych jest znane w ekologii pod nazwą allelopatii i jest jednym ze sposobów oddziaływań konkurencyjnych [35].

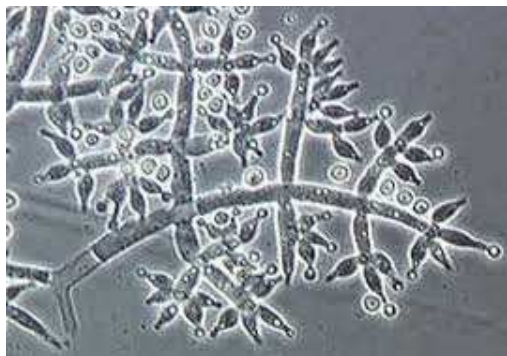
Podobnie jak u roślin, metabolity wtórne grzybów spełniają ważną rolę w ich życiu osobniczym, odpowiadając za interakcje z innymi organizmami, tj. konkurentami lub patogenami. Produkcja metabolitów wtórnych umożliwia także wytworzenie bardzo ważnych z punktu widzenia funkcjonowania ekosystemów mutualistycznych związków między grzybami i korzeniami roślin wyższych. Zjawisko to, znane pod nazwą mikoryzy, pozwoliło roślinom na opanowanie środowiska lądowego. Współdziałania grzybów i korzeni drzew (rys. 13.8) nie tylko umożliwia dostarczenie roślinom wody wraz z solami mineralnymi, a grzybom potrzebnych asymilatów, lecz również daje naturalną ochronę roślinie przed fitopatogenami [36].



<https://www.google.com>

Rys. 13.8. Mikoryza pomiędzy strzępkami *Hebeloma mesophaeum* a korzeniami świerka

Znane ze swoich właściwości antagonistycznych w stosunku do patogenów roślinnych są grzyby strzępkowe z rodzaju *Trichoderma* (rys. 13.9), które wydajnie konkurują z patogenami roślin. Badania prowadzone w warunkach laboratoryjnych przez Kosicką-Dziechciarek i Tatuśko [37] wykazały, że izolaty *T. harzianum* otrzymane ze słomy pszennej hamowały wzrost patogenów roślinnych z rodzaju *Fusarium* (rys. 13.10). Dominacja *Trichoderma* nad patogenami roślin w walce o składniki odżywcze opiera się na produkcji metabolitów wtórnych oraz wysoce efektywnych enzymów hydrolitycznych w strefie korzeniowej [38].



Rys. 13.9. Widok mikroskopowy *Trichoderma harzianum*



Rys. 13.10. Efekt oddziaływania między *T. harzianum* a *Fusarium* sp. [37]

Trichoderma występuje w formie symbiontów roślin i endofitów, co wydajnie przyczynia się do ograniczania populacji patogenów w glebie i ochrony roślin, jak również do poprawy ich cech użytkowych. Ważnymi zdolnościami grzybów *Trichoderma* są mykopasożytnictwo i antybioza oraz sekrecja różnych enzymów litycznych i metabolitów wtórnych, hamujących wzrost fitopatogenów [39].

Ważny wpływ na biocenozy ekosystemów glebowych mają również metabolity o charakterze silnych toksyn, które można znaleźć w każdej grupie grzybowych metabolitów wtórnych, co zostało przedstawione przy ich charakterystyce.

13.3.2. Znaczenie w gospodarce człowieka

Właściwości roślinnych metabolitów wtórnych wskazują na wiele możliwości wykorzystania ich w przemyśle farmaceutycznym jako leki lub matryce do ich tworzenia, w przemyśle spożywczym jako barwniki lub prozdrowotne dodatki do żywności, a także w przemyśle kosmetycznym. Leki otrzymywane na bazie metabolitów roślinnych, np. alkaloidów, wykorzystywane są w leczeniu nadciśnienia i arytmii serca, chorób nowotworowych, jak również w zwalczaniu lekoopornych szczepów *Staphylococcus aureus* oraz *Escherichia coli* [40]. Na szczególne podkreślenie zasługują właściwości lecznicze alkaloidu pozyskiwanego z kory oraz igieł cisu, a mianowicie paklitakselu. Metabolit ten posiada silne właściwości cytostatyczne i jest wykorzystywany w leczeniu nowotworów płuc, złośliwego raka jajnika i piersi oraz mięsaka Kaposiego. Substancja ta wchodzi w skład znanego leku przeciwnowotworowego – taxolu [41, 42].

Poza właściwościami leczniczymi metabolity wtórne mogą także stanowić ważny czynnik w biologicznej ochronie roślin jako tzw. biopestycydy [43]. Szacuje się, że w ciągu roku z powodu porażenia roślin uprawnych przez fitopatogeny spadek produkcji żywności może dochodzić do 50% [44], stąd powszechność w stosowaniu chemicznych środków ochrony roślin, czyli pestycydów. Pestycydy nie są związkami obojętnymi dla środowiska glebowo-wodnego, nie zawsze podlegają biodegradacji i niszczą także pożyteczne gatunki, co zdecydowanie ogranicza bioróżnorodności biocenoz. W związku z tym poszukuje się nowych sposobów ograniczenia w stosowaniu chemicznych środków ochrony roślin. Służyć mogą temu np. ekstrakty roślinne zawierające monoterpény (tymol), alkaloidy (tomatyna) flawonoidy, (kwercetyna) czy saponiny, które chronią rośliny przed drobnoustrojami patogenymi oraz roślinożernymi owadami [45].

W przypadku grzybów szczególne znaczenie w gospodarce człowieka mają te metabolity, które są substancjami czynnymi ważnych farmaceutyków. W każdej z omówionych powyżej klas metabolitów wtórnych tych organizmów znajduje się szerokie spektrum substancji leczniczych, które są wykorzystywane jako:

- antybiotyki – cefalosporyna pozyskiwana z *Acremonium chryzogenum*,
- leki przeciwgrzybicze – gryzeofulwina wytwarzana przez *Penicillium*,
- leki przeciwpierwotniacze – bikaweryna syntetyzowana przez *Fusarium*,
- leki immunosupresyjne – cyklosporyny wytwarzane przez *Tolypocladium*,
- leki obniżające cholesterol – statyny produkowane przez *Aspergillus terreus*,
- leki przeciwnowotworowe – taksol produkowany przez *Tacsomyces andreanae* [22, 46-48].

Poza substancjami leczniczymi grzyby mogą być także źródłem regulatorów wzrostu roślin uprawnych, związków powierzchniowo czynnych, czyli biosurfaktantów, a także biopreparatów zwalczających pasożyty roślin. Przykładem regulatorów wzrostu jest kwas giberelinowy pozyskiwany z *Fusarium fujikuroi* [49], natomiast do syntezy biosurfaktantów wykorzystuje się m.in. grzyby z rodzaju *Candida* [50]. Biosurfaktanty to związki powierzchniowo czynne, które wykorzystuje się m.in. w rekultywacji środowiska glebowego zanieczyszczonego związkami ropopochodnymi, w środkach piorących oraz kosmetykach. Biosurfaktanty charakteryzują się niską toksycznością i wysoką biodegradowalnością, więc nie stanowią obciążenia dla środowiska przyrodniczego [51].

Zaobserwowane zdolności antagonistyczne grzybów z rodzaju *Trichoderma* w stosunku do patogenów roślin wykorzystywane są do produkcji komercyjnych biopreparatów na bazie tychże grzybów. Dodawanie ich do gleby przyczynia się do stymulacji wzrostu i rozwoju systemu korzeniowego, a w konsekwencji do wydajniejszego plonowania roślin, poprawy ich cech użytkowych oraz zmniejszenia strat z powodu porażenia przez fitopatogeny [52].

Wnioski

Królestwo roślin oraz grzybów to wielkie bogactwo specyficznych związków bioaktywnych mających wpływ na inne organizmy. Wytwarzanie metabolitów wtórnych jest efektem procesów ewolucyjnych i stopniowej adaptacji biochemicznej organizmów do zmieniających się warunków środowiska. Decydują o wzajemnych zależnościach między organizmami, odgrywają ważną rolę obronną przed konkurentami oraz patogenami. Wśród metabolitów wtórnych występują także substancje toksyczne, wytwarzane m.in. przez grzyby. Niezwykle niebezpieczne są aflatoksyny, które są metabolitami wtórnymi grzybów strzępkowych z rodzaju *Aspergillus* i odznaczają się silnym działaniem rakotwórczym. Substancje, które mają działanie toksyczne, to także niektóre metabolity wtórne roślin, takie jak: alkaloidy, glikozydy cyjanogenne oraz niektóre diterpeny, które chronią roślinę przed fitofagami. Z punktu widzenia gospodarki człowieka metabolity wtórne mają ogromny potencjał biologiczny ze względu na obecność cennych substancji czynnych. Związki te są składnikiem wielu ważnych farmaceutyków, stąd duże zapotrzebowanie oraz ciągłe zabiegi dążące do zwiększenia ich produkcji na skalę przemysłową. W tym celu stosuje się tzw. elicytory, które stymulują rośliny do zwiększonej produkcji wartościowych metabolitów wtórnych. Oprócz zastosowań terapeutycznych, metabolity wtórne jako biocydy mogą być pomocne w ograniczaniu szkodliwych insektycydów, co wpisuje się w zasadę zrównoważonego rolnictwa i w ochronę bioróżnorodności ekosystemów.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Kroymann J., Natural diversity and adaptation in plant secondary metabolism, *Current Opinion in Plant Biology* 2011, 14(3), 246-251.
- [2] Demain A.L., Fang A., The natural functions of secondary metabolites, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 2000, 69, 1-39.
- [3] Pott D.M., Osorio S., Vallarino J.G., From central to specialized metabolism: An overview of some secondary compounds derived from the primary metabolism for their role in conferring nutritional and organoleptic characteristics to fruit, *Frontiers in Plant Science* 2019, DOI: 10.3389/fpls.2019.00835.
- [4] Sanchez S., Demain A.L., *Secondary Metabolites*, American Society of Plant Physiologists, Derwood 2000.
- [5] Tiwari R., Rana C.S., Plant secondary metabolites: A review, *International Journal of Engineering Research and General Science* 2015, 3(5), 661-670.
- [6] Collin H.A., Secondary product formation in plant tissue cultures, *Plant Growth Regulation* 2001, 34, 119-134, DOI: 10.1023/A:1013374417961.
- [7] Ramirez-Estrada K., Vidal-Limon H., Hidalgo D., Moyano E., Golenioswki M., Cusidó R.M., Palazon J., Elicitation, an effective strategy for the biotechnological production of pinoactive high-added value compounds in plant cell factories, *Molecules* 2016, 21, 182-182, DOI: 10.3390/molecules21020182.
- [8] Ahuja I., Kissen R., Bone A.M., Phytoalexins in defense against pathogens, *Trends in Plant Science* 2012, 17, 2.
- [9] Hamad H., Mamari A., *Phenolic Compounds: Classification, Chemistry, and Updated Techniques of Analysis and Synthesis* 2019, DOI: 10.5772/intechopen.98958.
- [10] Pietta P.-G., Flavonoids as antioxidants, *J. Nat. Prod. (Lloydia)* 2000, 63, 1035-1042.
- [11] Havsteen B.H., The biochemistry and medical significance of the flavonoids, *Pharmacology & Therapeutics* 2002, 96, 67-202.
- [12] Kozłowska A., Szostak-Węgierek D., Flavonoids – food sources and health benefits, *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny* 2014, 65(2), 79-85.
- [13] Roberts M., Wink M., *Alkaloids: Biochemistry, Ecology and Medicinal Application*, Plenum Press, New York 1998.
- [14] Kaur K., Arora S., Alkaloids-important therapeutic secondary metabolites of plant origin, *Journal of Critical Reviews* 2015, 2(3), 1-8.
- [15] Fernández-Pérez F.L., Pedreño M.A., Indole alkaloids from *Catharanthus roseus*: bioproduction and their effect on human health, *Molecules* 2015, 20, 2973-3000.
- [16] Cieślík E., Cieślík I., Borowski M., Charakterystyka właściwości prozdrowotnych glukozy-nolanów, *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 2017, 588, 3-14.
- [17] Śmiechowska A., Bartoszek A., Namieśnik J., Przeciwrakotwórcze właściwości glukozy-nolanów zawartych w kapuście (*Brassica oleracea* var. *Capitata*) oraz produktów ich rozpadu, *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej* 2008, 62, 125-140.
- [18] Sawicka B., Kotiuk E., Gorczyce jako rośliny wielofunkcyjne, *Acta Scientiarum Polonorum Agricultura* 2007, 6(2), 17-27.
- [19] Conaway C.C., Yang Y.M., Chung F.L., Isothiocyanates as cancer chemopreventive agents: their biological activities and metabolism in rodents and humans, *Current Drug Metabolism* 2002, 3, 233-255.
- [20] Avalos J.M., Limon C., Fungal secondary metabolism, *Encyclopedia of Fungi* 2022, 2(1), 1-13.
- [21] Bennett J.W., Chung K.T., Alexander Fleming and the discovery of penicillin, *Advances in Applied Microbiology* 2001, 163-184.
- [22] Limón C.M., Ortiz R.R., Avaloz J., Bikaverin production and applications, *Applied Microbiology and Biotechnology* 2010, 87, 21-29.

- [23] Wang J., Zhang R., Chen X., Sun X., Yan Y., Schen X., Biosynthesis of aromatic polyketides in microorganisms using type II polyketide synthases, *Microbial Cell Factories* 2020, 19, 110, DOI: 10.1186/s12934-020-01367-4.
- [24] Barabasz W., Pikulicka A., Mykotoksyny – zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt, *Journal of Health Study and Medicine* 2017, 3, 65-108.
- [25] Uka V., Moore G.G. i in., Secondary metabolite dereplication and phylogenetic analysis identify various emerging mycotoxins and reveal the high intra-species diversity in *Aspergillus flavus*, *Frontiers in Microbiology* 2019, DOI: 10.3389/fmicb.2019.00667.
- [26] Shahi A., Yu H., Mafu S., Diterpene biosynthesis in rice blast fungus *Magnaporthe*. *Front. Fungal Biol.* 2022 *Sec. Fungal Secondary Metabolites and Mycotoxins*, DOI: 10.3389/ffunb.2022.869823.
- [27] Miao W., Luo J., Liu J., Howell K., Zhang P., The influence of UV on the production of free terpenes in *Vitis vinifera* cv. Shiraz, *Agronomy* 2020, 10, 1431, DOI: 10.3390/agronomy.
- [28] Younis A.M., Wu F.S., Shikh H., Antimicrobial activity of extracts of the oyster culinary medicinal mushroom *Pleurotus ostreatus* (higher Basidiomycetes) and identification of a new antimicrobial compound, *International Journal of Medicinal Mushrooms* 2015, 17(6), 579-590, DOI: 10.1615/intjmedmushrooms.v17.i6.80.
- [29] Nirmal Joshee i in., Therapeutic and medicinal uses of terpenes, *Medicinal Plants* 2019, 333-359, DOI: 10.1007/978-3-030-31269-5.
- [30] Liew W.-P.-P., Mohd-Redzwan S., Mycotoxin: Its impact on gut health and microbiota, *Front. Cell Infect Microbiol.* 2018, 8, DOI: 10.3389/fcimb.2018.00060.
- [31] Agrawal S., Adholeya A., Deshmukh S.K., The pharmacological potential of non-ribosomal peptides from marine sponge and tunicates, *Front. Pharmacol.* 2016, 7, 333, DOI: 10.3389/fphar.2016.00333.
- [32] Martinez-Nunez A.A., López V.E., Nonribosomal peptides synthetases and their applications in industry, *Sustain. Chem. Process* 2016, 4, 13.
- [33] Asadollahi A., Khoobdel M., Zahrei-Ramazani A. i in., Effectiveness of plant-based repellents against different *Anopheles* species: a systematic review, *Malaria Journal* 2019, 18, 436, DOI: 10.1186/s12936-019-3064-8.
- [34] Kozak A., Leszczyński B., Sempruch C., Sytykiewicz H., Allelopatyczne oddziaływanie jughlonu, *Kosmos. Seria A, Biologia / Polskie Towarzystwo Przyrodniców im. Kopernika* 2014, 63(4), 611-622.
- [35] Harborne J.B., *Ekologia biochemiczna*, Wyd. Naukowe, PWN, Warszawa 1996.
- [36] Chen M. i in., Beneficial services of arbuscular mycorrhizal fungi – From ecology to application, *Front. Plant Sci.* 2018, 9, 1270.
- [37] Kosicka-Dziechciarek D., Tatuśko N., Wpływ izolatu *Trichoderma harzianum* oraz słomy pszennej na liczebność grzybów pleśniowych i bakterii w glebie, *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 2017, 17, 2(58).
- [38] Hermosa R., Viterbo A., Chet I., Monte E., Plant-beneficial effects of *Trichoderma* and of its genes, *Microbiology* 2012, 157, 17-25.
- [39] Vinale F., Sivasithamparam K. i in., *Trichoderma* secondary metabolites active on plants and fungal pathogens, *The Open Mycology* 2016, 8, 127-139.
- [40] Verpoorte R., Contin A., Memelink J., Biotechnology for the production of plant secondary metabolites, *Phytochemistry Reviews* 2002, 1, 13-25.
- [41] Weaver B.A., How taxol/paclitaxel kills cancer cells, *Molecular Biology of the Cell* 2014, 25.
- [42] Tala M., Abu S., Samec M., Liskova A., Kubatka P., Büsselberg D., Paclitaxel's mechanistic and clinical effects on breast cancer, *Biomolecules* 2019, 9(12), 789.
- [43] Pino O., Sánchez Y., Rojas M.M., Plant secondary metabolites as an alternative in pest management, I: Background, research approaches and trends, *Revista de Protección Vegetal* 2013, 28, 2, 81-94.

- [44] Liu J., Sui Y., Wiśniewski M., Droby S., Liu Y., Review: Utilization of antagonistic yeasts to manage postharvest fungal diseases of fruit, *International Journal of Food Microbiology* 2013, 167, 153-160.
- [45] Adeyemi M.M.H., The potential of secondary metabolites in plant materials as deterrents against insect pests, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2010, 4(11), 243-246.
- [46] Schmitt E.K., Hoff B., Kück U., Regulation of Cephalosporin biosynthesis, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 2004, 88, 1-43.
- [47] Petersen A.B., Rønne M.H., Larsen T.O., Clausen M.H., The chemistry of Griseofulvin, *Chemical Reviews* 2014, 114, 12088-12107.
- [48] Mulder K.C.L., Mulinari F., Franco O.L., Soares M.S.F., Magalhães B.S., Parachin N.S., Lovastatin production: From molecular basis to industrial process optimization, *Biotechnology Advances* 2015, 33, 648-665.
- [49] Tudzynski B., Gibberellin biosynthesis in fungi: Genes, enzymes, evolution, and impact on biotechnology, *Applied Microbiology and Biotechnology* 2005, 66, 597-611.
- [50] Michocka K., Cieszyńska A., *Biosurfaktanty i ich zastosowanie*, Wyd. Nuk. UE, Poznań 2011, 178.
- [51] Rodrigues L., Banat I.M., Teixeira J., Oliveira R., Biosurfactants: potential applications in medicine, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 2006, 57, 609-618.
- [52] Błaszczuk L., Siwulski M., Sobieralski K., Lisiecka J., Jędrzycka M., *Trichoderma* spp. – application and prospects for use in organic farming and industry, *Journal of Plant Protection Research* 2014, 54, 309-317.

Secondary metabolites – importance in the natural environment and human economy

Abstract: Secondary metabolites are a very diverse group of chemical compounds naturally produced by organisms. They perform functions of biochemical signals and enable communication between organisms. They are low-molecular organic compounds and act as ecological chemomediators. They perform defensive, attracting, facilitating reproduction, and regulatory functions. Secondary metabolites are produced by bacteria, actinomycetes, fungi, algae, as well as animals. Knowledge of the structure and biological properties has made it possible to use secondary metabolites in the production of important drugs such as antibiotics, anticancer drugs, painkillers, immunosuppressants, cholesterol-lowering or blood sugar-regulating drugs. Secondary metabolites can also be used as natural and less harmful plant protection products to combat phytopathogens. Among secondary metabolites are also potent toxic compounds such as mycotoxins produced by fungi. This chapter reviews the literature on the structure, ecological functions and importance of selected secondary metabolites of plants and fungi.

Keywords: secondary metabolites, plants, fungi, flavonoids, alkaloids, terpenes, mycotoxins, biocides, *Trichoderma*

Rozdział 14

Współczesne zastosowanie mikroalg w biotechnologii, inżynierii środowiska i przemyśle

Łukasz PASON

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: lukasz.pason@pcz.pl

Streszczenie: Mikroalgi to duża i zróżnicowana grupa mikroorganizmów, do których należą zarówno organizmy eukariotyczne, jak i prokariotyczne. Ich klasyfikacja zmieniała się na przestrzeni lat. Dzięki swoim właściwościom biologicznym, małym wymaganiom pokarmowym i możliwości hodowli w stawach czy bioreaktorach przy niewielkim nakładzie środków znalazły szereg zastosowań w biotechnologii, inżynierii środowiska, rolnictwie, przemyśle spożywczym i farmaceutycznym. Z ich pomocą usuwa się ze ścieków komunalnych czy rolniczych pierwiastki biogenne, można je zastosować także do usuwania metali ciężkich ze ścieków przemysłowych. Wydajnie obniżają BZT i ChZT. Biomasa alg jest dodawana do substratów stosowanych w fermentacji metanowej przy produkcji biogazu, poprawiając wydajność procesu. Mikroalgi okazały się przydatne do produkcji biopaliw płynnych: biodiesla i bioetanolu. Produkcja biowodoru za pomocą alg jest również możliwa. W przemyśle spożywczym algi stosowane są jako dodatek do żywności, suplementy diety, źródło minerałów, białek, lipidów czy biologicznie czynnych metabolitów wtórnych. Ich dobre właściwości odżywcze wpływają na przydatność tych organizmów w hodowli zwierząt jako pasza czy w charakterze nawozu przy uprawie roślin. Wraz z nowymi badaniami i kolejnymi opisywanymi gatunkami lista ich zastosowań ciągle rośnie.

Słowa kluczowe: mikroalgi, biotechnologia, inżynieria środowiska, przemysł, biopaliwa

Wprowadzenie

Algi stanowią bardzo dużą i zróżnicowaną grupę organizmów jednokomórkowych oraz wielokomórkowych. Do mikroalg zalicza się jednokomórkowe i kolonijne organizmy eukariotyczne i prokariotyczne. Różnice między nimi pod względem budowy komórki są znaczne, jednak właściwości ekologiczne na tyle zbliżone, że często traktowane są łącznie. Dotyczy to także ich przydatności w różnych gałęziach przemysłu, biotechnologii czy inżynierii środowiska. Obecnie dzięki licznym badaniom i opisywaniu coraz to nowych gatunków poszerza się lista ich potencjalnych zastosowań. Można tutaj wymienić oczyszczanie ścieków, nawożenie, produkcję biopolimerów, biopaliwa, produkcję barwników, w tym chlorofilu [1]. Coraz wyższe ceny paliw kopalnych zmuszają ludzkość do poszukiwania alternatywnych źródeł energii. Jedną z możliwości są paliwa wytwarzane z wykorzystaniem mikroalg. Jest to alternatywa obecnie często brana pod uwagę. Można tutaj wymienić metan powstający w trakcie fermentacji biomasy, biodiesel czy biowodor [2]. Także przemysł spożywczy i kosmetyczny często uznaje algi za potencjalny surowiec.

Stanowią one bowiem źródło wielu cennych substancji, w tym aminokwasów, białek, witamin, soli mineralnych, lipidów czy polisacharydów. Jako np. żywność funkcjonalna sprzedawane są pod postacią proszków, tabletek, pigułek czy coraz szerzej wykorzystywane do produkcji różnego rodzaju kosmetyków [3].

14.1. Klasyfikacja mikroalg i właściwości biologiczne

Taksonomia mikroalg ciągle stanowi nie lada wyzwanie dla naukowców. Do tej grupy zalicza się organizmy jednokomórkowe żyjące w formie pojedynczych komórek w wodzie lub też tworzące niezróżnicowane kolonie. Słowo „algi” czy „glony” nie jest ścisłym określeniem taksonomicznym w sensie biologicznym. Odnosi się raczej do podobnych do siebie pod względem właściwości biologicznych i ekologicznych organizmów. W niniejszej pracy skupimy się na mikroalgach, pomijając dużą grupę plechowców, w tym krasnorosty czy brunatnice. Niektóre gatunki mikroalg tworzą nitkowate struktury, w których poszczególne komórki połączone są ze sobą przeciwległymi stronami. Można je obserwować zarówno u przedstawicieli alg eukariotycznych (*Spirogyra*), jak i prokariotycznych (np. *Oscillatoria*). Liczne gatunki prowadzą osiadły tryb życia, porastając różnorakie przedmioty podwodne, inne aktywnie poruszają się za pomocą wici w wodzie. Pierwsze ślady ich obecności na Ziemi pochodzą już sprzed około 3,5 miliarda lat – są to skamieniałości kolonijnych sinic [4]. Pierwotnie przez botaników mikroalgi klasyfikowane były na podstawie ich morfologii oraz właściwości metabolicznych, traktując łącznie jednokomórkowe algi eukariotyczne i sinice. Z czasem pojawiły się rekomendacje co do oddzielnej ich klasyfikacji [5].

Mimo pewnych rozbieżności, mikroalgi prokariotyczne podzielono na dwie grupy: Cyanophyta i Prochlorophyta. Z kolei mikroalgi eukariotyczne sklasyfikowano w następujące taksony: Rhodophyta, Glaucophyta, Heterokontophyta, Haptophyta, Dinophyta, Cryptophyta, Chlorarachniophyta i Chlorophyta [6]. Inni autorzy wyróżniają dodatkowo Euglenophyta oraz Bacillariophyta. Oprócz podziału taksonomicznego w literaturze istnieją też podziały bardziej tradycyjne wywodzące się z wcześniejszych opracowań. Na ich podstawie wyróżnia się algi zielone, sinice, algi złote i okrzemki. Tego typu nazewnictwo, mimo że nieprawidłowe w sensie biologicznym, ciągle funkcjonuje w praktyce [7].

Sinice i Prochlorophyta – wszystkie sinice i prochlorophyta zaliczane są do Gramujemnych bakterii z klasy Oxyphotobacteria i gromady Gracilicutes. Tworzą kolonie, formy nitkowate rozgałęzione i nierozgałęzione czy formy przypominające ziarniaki. Sinice obecnie uważane są za prekursorsy chloroplastów, które występują w komórkach roślin i alg eukariotycznych. Tylakoidy u sinic nie występują w postaci gran, co z kolei obserwuje się u Prochlorophyta. Z charakterystycznych barwników wymienić można chlorofil a, d, fikobilinę, ksantofile czy β -karoten. Niektóre gatunki sinic wytwarzają substancje toksyczne dla kręgowców [5].

Glaucophyta – gromada alg eukariotycznych charakteryzująca się dwiema wiciami służącymi poruszaniu się. Ich chloroplasty przypominają ziarniakowate gatunki sinic z brakiem tylakoidów ułożonych w grana – są one otoczone cienką warstewką

peptydoglikanu, podobnie jak u typowych bakterii Gram ujemnych. Występuje u nich chlorofil a oraz fikobilina, a ksantofile w niewielkich ilościach. Występują w wodach słodkich [8].

Rhodophyta (algi czerwone) – charakteryzują się brakiem wici, obecnością fikobiliny, chloroplasty zawierają pojedyncze tylakoidy, mogą produkować skrobię. W przypadku rozmnażania płciowego występuje oogamia. Zawierają tylko chlorofil a. Poza tym wytwarzają zeaksantynę i β -karoten. Można je spotkać zarówno w wodach słonych, jak i słodkich [5].

Chlorophyta (algi zielone) – jedna z najliczniejszych w gatunki gromad alg. Występują wśród nich znaczne różnice morfologiczne. Przypuszcza się, że rośliny lądowe wyewoluowały z alg zielonych. Większość z nich wytwarza skrobię jako materiał zapasowy. Charakteryzują się zmienną budową chloroplastów, obecnością wici. Można tutaj spotkać zarówno gatunki jednokomórkowe, jak i kolonijne, tworzące nici z nierozdzielonych komórek. Niekiedy występują formy wielojądrowe [5].

Heterokontophyta (różnowiciowce) – gromada, w której skład wchodzi zarówno fototrofy, jak i heterotrofy. Występują u nich różnej długości wici. Zawierają chlorofil a, c, fukoksantynę lub inne barwniki. Wytwarzają polisacharydy, takie jak β -glukan. Tylakoidy u form fotosyntetyzujących ułożone są w grupy po trzy. Klasyfikowane były wcześniej jako „złote algi”, występujące w wodach słodkich [9].

Haptophyta – algi morskie obejmujące w sumie około 500 gatunków. Liczne ze szkieletami z kalcytu. Ważne z punktu widzenia wiązania dwutlenku węgla w oceanach. Okresowe zakwity mogą obejmować nawet tysiące km². Plastydy pochodzą najprawdopodobniej od alg czerwonych zawierający chlorofil c jako główny barwnik fotosyntetyzujący [1].

Dinophyta (bruzdnice) – są ważnym elementem planktonu morskiego i słodkowodnego. Mają pancerzyk z płytek celulozowych. Większość gatunków morskich. Występują wici zarówno na końcach, jak i po bokach komórki. Mogą prowadzić fotosyntezę lub występować jako heterotrofy. Zawierają chlorofil a i c w chloroplastach oraz karotenoidy. Skrobia bardzo podobna do skrobi roślin lądowych. Niektóre wytwarzają toksyny [10].

Cryptophyta (kryptofity) – zaliczane też do wiciowców, zwykle jednokomórkowe, czasem tworzą kolonie. Mają po dwie wici. Komórki mniej lub bardziej spłaszczone. Chromatofory od brązowych do niebieskozielonych. Zawierają chlorofil a i c, fikobiliny, ksantofile i β -karoten. Niekiedy powodują zakwity. Chloroplasty otoczone czterema błonami [11].

Chlorarachniophyta – niewielka grupa mikroalg odkryta w wodach tropikalnych. Występują także w wilgotnym piasku. Komórki ameboidalne z filopodiami i pojedynczą wicią. Zawierają chlorofil a i b oraz karotenoidy. Genom zredukowany, występuje rozmnażanie płciowe [12].

Euglenophyta – można je często spotkać zarówno w wodach słodkich, jak i w słonych. Występuje u nich pojedyncza lub podwójna wić. W chloroplastach obecny chlorofil a i b, karoteny, ksantofile. Nie mają ścian komórkowych, dzięki czemu komórka może zmieniać kształt. Zdolne do fotosyntezy w obecności światła. Przy jego braku heterotrofy. Rozmnażanie przez podział komórki. Wytwarzają paramylon lub chrysolaminę jako materiały zapasowe [10].

Bacillariophyta (okrzemki) – stanowią prawdopodobnie najbogatszą gatunkowo grupę mikroalg. Zasadniają praktycznie wszystkie miejsca na naszej planecie, gdzie woda występuje w stanie ciekłym i jest dostęp do światła. Charakterystyczny jest dla nich dwuczęściowy pancerzyk z krzemionki, brak wici. Często wykorzystuje się je jako bioindykatory do oceny danego środowiska [13].

Do oceny przynależności taksonomicznej stosuje się obecnie zarówno analizę genetyczną, jak i analizę profilu kwasów tłuszczowych. Ta druga metoda wydaje się być szczególnie przydatna w przypadku mikroalg eukariotycznych, w tym Chlorophyta, które charakteryzują się względnie stałym składem poszczególnych lipidów. Analiza taka jest też przydatna w trakcie selekcji potencjalnie obiecujących gatunków [6]. Wcześniej opisywane osobno Pyrrhophyta czy Chromophyte obecnie włączono do innych grup.

14.2. Współczesne zastosowanie mikroalg

14.2.1. Oczyszczanie ścieków

Systemy oczyszczania ścieków z wykorzystaniem mikroalg można z powodzeniem stosować do oczyszczania ścieków komunalnych, rolniczych, z przemysłu spożywczego czy w niektórych przypadkach ścieków przemysłowych. Dotyczy to między innymi tak kłopotliwych odpadów, jak gnojówka, która nawet przy wykorzystaniu rolniczym przysparza wiele problemów, czy ścieki mleczarskie. W przypadku ścieków przemysłowych istnieje wiele prac na temat usuwania z nich z pomocą alg toksycznych pierwiastków, w tym ołowiu, kadmu, rtęci, cyny, arsenu czy bromu [14, 15]. Tradycyjnie mikroalgi implementuje się do trzeciego etapu oczyszczania ścieków, jednak niektórzy badacze proponują ich użycie już na drugim etapie [16]. W latach 90. ubiegłego wieku badano także przydatność immobilizowanych alg do oczyszczania ścieków. Najlepsze rezultaty uzyskano dla *Chlorella vulgaris*, stosując oświetlenie naturalne i mieszanie zawiesiny hodowlanej [17].

Powstało wiele koncepcji oczyszczania ścieków komunalnych czy spożywczych z użyciem alg, niezależnie od doboru takich czy innych gatunków. Służą do tego zwykle stosunkowo płytkie stawy z dużą powierzchnią aktywnie wystawioną na światło słoneczne. Z kolei w projektach, gdzie stosowano zbiorniki głębsze, konieczne było zastosowanie systemów wydajnego mieszania w celu zapewnienia optymalnego wzrostu i naświetlenia całej objętości roztworu hodowlanego. Tego typu systemy okazały się czasem przydatne także w zbiornikach płytszych. Początkowo zakładano przede wszystkim uzupełnienie niedoborów tlenowych ze względu na duże zapotrzebowanie biologiczne i chemiczne tego pierwiastka w ściekach. Równoległe okazało się, że można produkować znaczne ilości biomasy mikroalg, która może być przydatna w innych procesach [14]. Niezależnie od zastosowanej metody oczyszczania ścieków biomasa taka jest wykorzystywana w rolnictwie do produkcji biogazu czy w przypadku ścieków rolniczych jako dodatek do pasz dla zwierząt.

Obiecujące w tym zakresie jest zastosowanie alg do usuwania metali ciężkich czy pierwiastków radioaktywnych z wody. Jest to alternatywa dla tradycyjnych metod,

np. jonowymiennych [5]. Przy usuwaniu jonów metali ciężkich, takich jak chrom, z roztworów wodnych wykorzystuje się biomasę zarówno żywych, jak i martwych komórek mikroalg. W przypadku komórek żywych są one zdolne do sorpcji i akumulacji tych pierwiastków. Z kolei martwe komórki wiążą je tylko na zasadzie sorpcji. Stosuje się tutaj systemy statyczne, dynamiczne i półciągnęte. Immobilizacja biomasy na nierozpuszczalnym złożu poprawia jego wydajność. Przydatne w przypadku oczyszczania ścieków z jonów chromu okazały się *Chlorella miniata*, *Chlorella vulgaris*, *Spirogyra* sp., *Laminaria japonica* czy *Spirulina platensis* (*Arthrospira platensis*) [18].

Pokrewnym oczyszczaniu ścieków i ciekawym pomysłem jest usuwanie dwutlenku węgla z gazów odlotowych za pomocą mikroalg. W jednym z badań analizowano osiem gatunków należących do rodzajów *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Botryococcus*, *Haematococcus* i *Spirulina* (*Arthrospira*). Najwyższą wydajnością charakteryzowały się *Chlorella* sp. W warunkach laboratoryjnych wykazano największe możliwości wiązania przez nie CO₂. Pomimo kilkakrotnie niższej wydajności niż w przypadku metod chemicznych zastosowanie alg ma wiele zalet. Przede wszystkim powstająca jako produkt końcowy biomasa może być z powodzeniem wykorzystana do różnych celów, w tym produkcji biogazu czy ekstrakcji lipidów [19].

Biooczyszczanie ścieków z użyciem mikroalg jest atrakcyjne dzięki ich właściwościom fotosyntetycznym, znacznej wydajności i możliwości usuwania przede wszystkim związków azotu oraz fosforu, odpowiedzialnych za eutrofizację wód. Liczne gatunki znoszą warunki panujące w ściekach. Najczęściej są to algi zielone (Chlorophyta) i sinice (Cyanophyta). Również eugleny czy okrzemki często izoluje się z takich środowisk. Można tutaj wymienić przedstawicieli następujących rodzajów: *Chlorella*, *Nitzschia*, *Chlamydomonas*, *Oscillatoria*, *Euglena*, *Navicula* oraz *Stigeoclonium* [15]. W przypadku najczęściej stosowanych do tego celu gatunków z rodzaju *Chlorella* czy *Scenedesmus* osiągnęto dobrą wydajność. Usuwanie rozpuszczalnych związków azotu i fosforu sięgało niekiedy prawie 100% po zakończeniu hodowli. Dużą wydajnością charakteryzował się także proces usuwania metali ciężkich; dla hodowli stacjonarnych ponad 60%, a dla hodowli w systemach ciągłych do 100%. Równoległe znacznie zmniejszało się BZT i ChZT w ściekach [20]. Algi można także zastosować do usuwania pierwiastków biogenych z odcieków po procesie fermentacji osadów ściekowych. Przydatna okazała się tutaj *Chlorella vulgaris* ze względu na tolerancję na substancje obecne w ściekach komunalnych. Także mikroalgi z rodzaju *Scenedesmus* mogą być użyte do tego procesu [21].

14.2.2. Produkcja biogazu

Fermentacja metanowa jest obecnie szeroko stosowana w produkcji energii odnawialnej z odpadów organicznych. Istnieje kilka czynników, które wpływają na wydajność procesu produkcji biometanu. Jednym z nich jest stosunek ilości związków węgla do związków azotu w surowcu. Najlepszą wydajność osiąga się dla wartości C/N w przedziale 20/1 do 30/1. Niestety, biomasa alg charakteryzuje się większą zawartością związków azotu i stosunek C/N może w niej wynosić poniżej 10/1. To z kolei wpływa na powstawanie znacznych ilości azotu amonowego wskutek np. rozkładu białek. W połączeniu z wysokim stężeniem lipidów w komórkach mikroalg

hamuje to proces metanogenezy. Nie stosuje się zatem samej ich biomasy do omawianego procesu, a wykorzystuje się ją jako dodatek do innych surowców, w tym odpadów rolniczych w postaci np. kiszonki kukurydzy [22]. Mikroalgi można także dodawać do osadów ściekowych poddawanych procesowi fermentacji metanowej, co zauważalnie poprawia wydajność tego procesu [23].

Wydajność produkcji mikroalg sięga w optymalnych warunkach nawet ponad 100 t/ha i jest wielokrotnie wyższa niż w przypadku roślin lądowych. Również wymagana powierzchnia służąca ich hodowli jest znacznie mniejsza [22]. Poszczególne gatunki alg charakteryzują się zwykle dużą zawartością lipidów, białek czy skrobi magazynowanej jako materiał zapasowy. Brak trudno rozkładalnej ligniny oraz pektyn sprawia, że są one dobrym substratem do prowadzenia fermentacji metanowej. Ilość produkowanego metanu z biomasy alg w zależności od zastosowanego gatunku wynosi od 140 do około 500 cm³/g [23]. Jeżeli chodzi o skład, to biogaz powstający z biomasy mikroalg zawiera do 75% metanu i z tego względu charakteryzuje się wysoką kalorycznością. Jest ona wyższa niż w przypadku zastosowania substratu roślinnego [24]. Z użyciem kiszonki kukurydzy z dodatkiem mikroalg z rodzajów *Chlorella* i *Scenedesmus* zawartość metanu w powstającym biogazie wynosi około 65% przy wydajności na poziomie około 400 cm³/g s.m. [22].

14.2.3. Produkcja biopaliw płynnych

Algi cechuje stosunkowo duża zawartość lipidów. U wielu gatunków stwierdzono obecność kwasów tłuszczowych nasyconych o długości łańcuchów C10, C12 i C14. Z kolei inne są zdolne do syntezy kwasów tłuszczowych długołańcuchowych, niespotykanych u zwierząt. Zwykle jednak są to kwasy od C16 do C18, w tym kwas linolenowy, palmitynowy, stearynowy, oleinowy. Są one również źródłem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, np. DHA i EPA [6]. Biodiesel produkowany jest z powodzeniem z oleju pozyskanego z biomasy tych organizmów. Z kolei do produkcji bioetanolu wykorzystuje się procesy fermentacji zawartych w ich komórkach węglowodanów. W obu przypadkach produkcja wymaga wielu etapów i czynności. Pierwszym z nich jest wyhodowanie i pozyskanie z hodowli biomasy alg. Nie ma tutaj konieczności zachowywania wysokich standardów czystości substratu będącego pożywką, zatem stosuje się do tego celu ścieki komunalne czy pochodzące z przemysłu spożywczego [25]. Po zakończeniu fazy intensywnego wzrostu zbiera się algi. Możliwe jest wykorzystanie różnorodnych technik, w tym filtracji, sedymentacji, biologicznej czy chemicznej flokulacji. Szczególnie polecana jest ta ostatnia ze względu na zmniejszone ryzyko uszkodzenia lub szybkiego obumierania komórek. Dodanie do roztworu hodowlanego odpowiednich substancji sprzyja osadzeniu się alg na ściankach bioreaktora, co umożliwia ich sprawne zbieranie [26].

Przed samym procesem produkcji biodiesla konieczne jest uwolnienie z komórek mikroalg lipidów. Uzyskuje się to poprzez wstępne suszenie z użyciem np. suszarki rozpyłowej. Możliwe jest również zastosowanie suszenia solarne, jeżeli warunki atmosferyczne pozwalają na to. Wysuszone komórki niszczone są ultradźwiękami i dzięki temu łatwiej uwalniają olej. Ostatnia faza obejmuje, podobnie jak w przypadku oleju roślinnego, transestryfikację. W obecności katalizatora w odpowiednich warunkach uzyskuje się estry metylowe kwasów tłuszczowych [25]. Jako katalizatory

do tego procesu wykorzystywane są kwasy, zasady oraz enzymy lipolityczne. Znacznie wydajniejsze są katalizatory zasadowe, np. wodorotlenek sodu. Zastosowanie enzymów, mimo ich dużej wydajności, nie ma uzasadnienia ekonomicznego i nie stosuje ich na większą skalę [27].

Ilość produkowanego oleju z mikroalg zależy od wybranego gatunku, warunków hodowli i zastosowanej pożywki. W porównaniu do roślin wyższych, charakteryzują się one stosunkowo wysoką zawartością lipidów w suchej masie sięgającą u niektórych gatunków 60-70%. Najważniejszą ich zaletą jest to, że nie są konkurencją dla roślin uprawianych w celach żywnościowych. Ich hodowla wymaga też o wiele mniejszych areałów. W odpowiednich warunkach przy silnym nasłonecznieniu mogą w ciągu doby podwoić swoją biomasę. Można zatem przypuszczać, że w przyszłości staną się doskonałym źródłem lipidów do produkcji biodiesla. Również modyfikacje genetyczne mogą poprawić dodatkowo ich wydajność w tym zakresie [28]. Z oleju uzyskanego z biomasy alg można także, przy zastosowaniu hydrokonwersji, produkować syntetyczną benzynę, która może stać się ratunkiem w przyszłości dla silników spalinowych, obok biodiesla [29].

Produkcja bioetanolu z biomasy mikroalg jest prostsza niż w przypadku biooleju napędowego. Po uzyskaniu odpowiedniej ilości komórek i ich dezintegracji przeprowadza się hydrolizę (scukrzenie) polisacharydów w nich zawartych, głównie skrobi. Cukry proste stanowią już bezpośrednią pożywkę dla drożdży prowadzących fermentację alkoholową. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu *Saccharomyces cerevisiae*. Po zakończeniu fermentacji, tak jak w przypadku zastosowania surowca roślinnego, przeprowadza się destylację w celu pozyskania czystego etanolu. Alternatywną metodą jest produkcja bioetanolu z użyciem *Chlorococcum litorale* [30].

14.2.4. Produkcja biowodoru

Do produkcji wodoru z biomasy stosuje się zwykle metody termochemiczne. Przydatne do tego celu są odpady spożywcze, rolnicze czy pochodzące z przemysłu drzewnego. Proces ich gazyfikacji odbywa się w temperaturze powyżej 1000 K w obecności powietrza lub tlenu i pary wodnej. Produktem tego procesu jest mieszanina CO, CO₂ i CH₄. Optymalizacja procesu pozwala na uzyskanie około 60% H₂ w gazie po pirolizie [31]. Dodatek biomasy alg może zmienić proporcje ilościowe poszczególnych związków w tym gazie. Przykładem może być zastosowanie mieszaniny granulowanych osadów ściekowych z dodatkiem biomasy *Phaeophyta*. Pozwoliło to na zmniejszenie zawartości CO przy zwiększeniu zawartości CH₄. Jednak zawartość wodoru nie zmieniła się w porównaniu do zastosowania tradycyjnych surowców. Dobrym surowcem do produkcji biowodoru w procesie pirolizy jest biomasa takich alg, jak *Spirulina (Arthrospira)*, *Cladophora* czy *Lyngbya*. Uzyskana z nich mieszanina gazów zawiera do około 48% wodoru [32].

Alternatywą dla pirolizy są metody biologiczne wykorzystujące fermentację np. glukozy do octanu z wytworzeniem CO₂ i H₂. Od dawna mikrobiolodzy wiedzieli, że zdolne są do tego niektóre bakterie, np. z rodzaju *Clostridium* czy *Enterobacter* [32]. Okazało się, że również niektóre algi są zdolne do wytwarzania wodoru w procesie fotolizy wody. Obecnie proponuje się łączne użycie alg i bakterii do wytwarzania tego gazu – algi w trakcie fotofermentacji i bakterie w fazie bez dostępu

światła. Głównym problemem jest koszt procesu. Konieczne jest zapewnienie odpowiedniej pożywki zarówno przydatnej algom, jak i bakteriom. Musi ona zawierać węglowodany przy możliwie niskim stężeniu związków azotu. Przydatne do tego celu mogą być np. odpady z przemysłu spożywczego, rolnictwa [33].

Możliwe jest również zastosowanie samych mikroalg do wytwarzania wodoru. W procesie fotosyntezy następuje, obok wiązania CO₂, hydroliza wody z wytworzeniem tlenu, dwóch protonów i dwóch elektronów. Następuje to na fotosystemie II w trakcie fazy jasnej w warunkach tlenowych. Z kolei w fazie ciemnej następuje redukcja protonów do wodoru przy udziale hydrogenazy. Do uzyskania odpowiedniej wydajności w fazie ciemnej konieczne jest zapewnienie niskiego stężenia tlenu, poniżej 0,1% [32]. Najczęściej pod kątem produkcji biowodoru badanym gatunkiem alg był *Chlamydomonas reinhardtii*, występujący powszechnie w glebie czy słonej wodzie. Z innych gatunków przydatnych do tego celu wymienia się *Chlamydomonas euryale*, *Chlamydomonas noctigama*, *Chlorella pyrenoidosa*, *Desmodesmus subspicatus* czy *Pseudokirchneriella subcapitata*. Wydajność obecnie tego procesu nie jest wysoka, a koszty stosunkowo znaczne [34, 35].

14.2.5. Przemysł spożywczy, farmaceutyczny i rolnictwo

Po raz pierwszy komercyjnie wykorzystano mikroalgi w 1970 roku do produkcji β-karotenu. W kolejnych latach z *Haematococcus pluvialis* zaczęto pozyskiwać astaksantynę, a z *Cryptocodinium cohnii* długołańcuchowe wielonienasycone kwasy tłuszczowe. Szybko znalazły wiele zastosowań w przemyśle spożywczym oraz kosmetycznym [6]. Organizmy te okazały się być bogatym źródłem wielu cennych związków do produkcji żywności, kosmetyków czy farmaceutyków. Można tutaj wymienić liczne pigmenty, węglowodany, lipidy czy mikroelementy. Są też doskonałym źródłem białek. Jest też szereg substancji, które stosuje się jako dodatki funkcjonalne ze względu na cenne właściwości biologiczne. Należą one do metabolitów wtórnych wytwarzanych w odpowiedzi na bodźce zewnętrzne [29].

W latach 2011-2015 odnotowano na świecie zwiększone zainteresowanie i znaczący wzrost sprzedaży preparatów specjalnego przeznaczenia spożywczego czy leków dostępnych bez recepty. Brak czasu i nieprawidłowo dobrana dieta powodują, że interesujemy się coraz częściej szybkimi sposobami jej zbilansowania. Wśród preparatów kosmetycznych i suplementów diety jest coraz więcej również takich, do których produkcji wykorzystywane są algi. Pigułki, proszki, liofilizaty oraz kapsułki to najczęściej wykorzystywane ich postaci. W preparatach tych zwykle stosuje się sinice z gatunków *Arthrospira platensis* i *Arthrospira maxima* (wcześniej *Spirulina* – pod taką nazwą handlową są też zwykle dostępne). Ich tkanki zawierają cenne minerały, witaminy, kwasy tłuszczowe, polisacharydy. Naturalnie występują w rejonach tropikalnych i subtropikalnych Ameryki Południowej, Afryki i Azji. Są alternatywą dla brunatnic zbieranych od tysięcy lat przez mieszkańców nadmorskich terenów jako dodatek do diety czy pasz dla zwierząt. Do celów komercyjnych hodowane są na skalę przemysłową [3]. W 2014 roku światowa produkcja *Spirulina* sp. wyniosła 86 tys. ton, a w 2016 roku było to już 128 tys. ton. Widać zatem tendencję wzrostową oraz zwiększające się zainteresowanie przemysłu spożywczego i kosmetycznego tym surowcem [36]. Również popularna jest *Chlorella* sp. jako

źródło substancji odżywczych i chlorofilu. Umieszczenie produktów zawierających algi w jadłospisie pozwala na uzupełnienie diety o pełnowartościowe proteiny, mikroelementy, witaminy, lipidy, które wpływają korzystnie na zdrowie człowieka i wspomagają procesy metaboliczne. Wielokrotnie wykazano ich pozytywne działanie w poprawie pamięci i koncentracji, przy leczeniu chorób układu krążenia, chorób reumatycznych, w terapii cukrzycy. Niektóre z substancji czynnych w nich zawartych mogą też wpływać pozytywnie poprzez łagodzenie stanów zapalnych, bólu, obniżenie gorączki, zmniejszeniu stanów lękowych itp. [37]. Z innych gatunków wykorzystywanych w przemyśle spożywczym i kosmetycznym można wymienić *Dunaliella*, *Haematococcus*, *Aphanizomenon*, *Odontella*, *Porphyridium*, *Schizochytrium* czy *Scenedesmus* [36].

Naturalne pigmenty występujące w komórkach alg są stosowane do produkcji żywności jako barwniki. Przede wszystkim dotyczy to β -karotenu, w mniejszym stopniu innych związków [29]. Niektóre gatunki, np. *Dunaliella salina* i *Haematococcus pluvialis*, są bogatym źródłem tokoferoli, ksantofili i β -karotenu. Związki te przydatne są zarówno w przemyśle spożywczym, jak i do wyrobu kosmetyków. Oddziałują korzystnie również na skórę. Obniżają poziom stresu oksydacyjnego komórek skórnych, hamują degenerację kolagenu i kwasu hialuronowego. Barwniki chlorofilowe, fikocyjaninowe czy cytochromy występujące w znacznych ilościach w komórkach alg mają zastosowanie terapeutyczne i kosmetyczne. Ich przydatność wykazano w regeneracji organizmu, detoksykacji oraz procesach niedotlenienia tkanek. Benzo- i naftochinony obecnie w niektórych algach wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe, przeciwoksydacyjne i ochronne przed promieniami UV. Również chlorofile, oprócz karotenoidów, są chętnie stosowane do barwienia produktów spożywczych. Astaksantyna pozyskiwana np. z *Haematococcus pluvialis* okazuje się być cennym składnikiem kosmetyków jako bardzo wydajny antyoksydant. Rola zaś antyoksydantów obecnie jest często podkreślana przez dietetyków i kosmetologów [38].

Funkcje nienasyconych kwasów tłuszczowych w diecie człowieka i zwierząt są powszechnie znane. Związki z tej grupy mogą zapobiegać wystąpieniu chorób układu krążenia, ograniczać schorzenia układu oddechowego i wspomagają leczenie pacjentów, wpływają na rozwój poszczególnych organów, wspomagają również pracę komórek nerwowych. Z tego powodu WHO oraz Food and Agriculture Organization w USA zalecają codzienne ich spożycie na poziomie 300-400 mg dla dorosłych w przeliczeniu na kwas EPA lub DHA. Głównym ich źródłem są ryby morskie. Jednak, jak się okazuje, również liczne gatunki mikroalg wytwarzają ich pokaźne ilości. Niektóre należące do Chlorophyta, np. *Nannochloropsis* czy *Tetraselmis*, wytwarzają kwas EPA. Z kolei u niektórych przedstawicieli Haptophyta, np. *Isochrysis galbana* czy *Pavlova lutheri*, wykrywa się znaczące ilości kwasu DHA. Dodatkowo, poprzez modyfikację warunków hodowli, można wpływać na produkcję tych związków, czyniąc omawianą grupę mikroalg obiecującą alternatywą dla kurczących się zasobów ryb [39]. Szczególnie cennym źródłem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych są algi morskie [29].

Stosowanie biomasy alg jako dodatku do pożywienia dla zwierząt jest obecnie bardziej popularne niż ich wykorzystanie w żywieniu człowieka. Liczne badania

wykazały przydatność tych organizmów w tym zakresie. Z powodzeniem z ich użyciem można zmniejszyć ilość podawanych zwierzętom gospodarskim pasz tradycyjnych opartych o soję czy mączki rybne. Dzięki dużej wartości odżywczej uzyskuje się dobre przyrosty krów, owiec czy świń. Z przydatnych jako pasze gatunków mikroalg wymienia się przede wszystkim *Chlorella* sp. ze względu na dobrze poznaną biologię oraz łatwość hodowli [40].

Wykorzystanie alg do nawożenia gleb ma stosunkowo długą historię. Dotyczy przede wszystkim makroalg (brunatnice, krasnorosty) wyrzucanych przez fale na brzeg mórz. Przydatne okazują się być także mikroalgi, które od lat stosuje się w tym celu. Gatunki należące np. do rodzaju *Nostoc* czy *Scytonema* są popularne w Azji jako nawóz do pól ryżowych. Z kolei *Chlamydomonas* sp. wykorzystywano do rekultywacji wyjałowionych gruntów w Ameryce Północnej [5]. W ostatnich latach stopniowo rośnie zainteresowanie algami jako surowcem do produkcji nawozów. Bogaty zestaw składników odżywczych i dodatkowo fitohormonów sprawia, że wpływają one pozytywnie na wzrost i plonowanie roślin. Ekstrakty z alg można stosować zarówno doglebowo, jak i do kondycjonowania nasion czy dolistnie w okresie wegetacji [40].

14.3. Problemy związane z praktycznym wykorzystaniem mikroalg

Oprócz niewątpliwych zalet mikroalg i ich coraz większej przydatności w przemyśle, inżynierii środowiska oraz rolnictwie, z ich produkcją oraz przerobem wiąże się pewne problemy. Najtańszą i najprostszą metodą hodowli alg są baseny na otwartym terenie. Ich główną zaletą są stosunkowo niskie koszty. Jednak wiąże się to z niezbyt wysoką wydajnością w porównaniu do systemów zamkniętych. Druga istotna wada to brak wystarczającej kontroli nad samym procesem wzrostu alg. Istnieje bowiem poważne ryzyko zanieczyszczenia hodowli niepożądanymi gatunkami innych alg, bakteriami wytwarzającymi toksyczne metabolity oraz drapieżnymi gatunkami pierwotniaków. Te ostatnie będą wyjadać część biomasy, dodatkowo obniżając wydajność procesu. Z tego powodu w systemach otwartych można wykorzystywać tylko najbardziej odporne i plastyczne ekologicznie gatunki [41]. Aby uzyskać pełną kontrolę nad parametrami fizycznymi i chemicznymi hodowli, konieczne jest zastosowanie bioreaktorów zamkniętych. Można je po każdym użyciu sterylizować, usuwając niepożądane mikroorganizmy. Równocześnie zapewniają ścisłą kontrolę nad poszczególnymi parametrami: stężeniem niezbędnych pierwiastków, naświetleniem, temperaturą, odczynem. Jednak mają jedną poważną wadę – znacznie zwiększają koszty uzyskania biomasy [42].

Najważniejsze wyzwania dotyczące hodowli mikroalg i ich późniejszego wykorzystania można podsumować następująco:

- zwiększenie produktywności poszczególnych gatunków w hodowlach na wolnym powietrzu;
- minimalizacja ryzyka wprowadzenia do hodowli drapieżnych pierwotniaków, bakterii czy niepożądanych gatunków alg;
- optymalizacja nawożenia z użyciem CO₂;

- redukcja skoków temperatury oraz ograniczenie parowania wody z zawiesiny hodowlanej;
- zmniejszenie kosztów budowy bioreaktorów;
- obniżenie kosztów pozyskiwania alg z zawiesiny hodowlanej;
- obniżenie kosztów energii zużywanej w trakcie hodowli: mieszanie, napowietrzanie, nawożenie, zbiór i osuszanie biomasy;
- zwiększenie wydajności wykorzystania substratów hodowlanych;
- zmniejszenie wpływu na środowisko, np. recykling wody wykorzystywanej do hodowli [43].

Przy produkcji biopaliw z biomasy alg naukowcy skupiają się nad zwiększeniem wydajności przekształcania energii światła w płynne biopaliwa. Problemem jest niekiedy sam projekt bioreaktora, który ogranicza docieranie promieniowania świetlnego w głąb zawiesiny hodowlanej [44]. Przy dużej gęstości hodowli znaczna jego ilość ulega rozproszeniu i pochłonięciu przez pierwsze warstwy komórek, które zacieniają kolejne. To ogranicza późniejszy przyrosty biomasy. Z jednej strony duże zagęszczenie komórek jest pożądane, a z drugiej strony zmniejsza penetrację światła. Jednym z pomysłów na rozwiązanie tego problemu jest zastosowanie modyfikacji genetycznych pozwalających zmniejszyć rozmiary fizyczne kompleksów antenowych prowadzących proces fotosyntezy [45].

W przypadku mikroalg problemem jest także wydajne ich pozyskiwanie z zawiesiny hodowlanej. Małe rozmiary komórek utrudniają choćby proces filtracji, po krótkim czasie zapychając pory filtrów. Odpowiedzią na to mogą być flokulacja, sedymentacja lub zastosowanie wirowania. Obiecującym pomysłem jest zastosowanie ultradźwięków, które powodują zbijanie się komórek w większe agregaty i autoflokulację. Można także w przypadku biopaliw ominąć proces zbioru alg poprzez zastosowanie szczepów wydzielających do medium hodowlanego cząsteczki paliwa lub jego prekursorów, czyli kwasów tłuszczowych. Przykładem może być tutaj zmodyfikowana genetycznie cyjanobakteria z rodzaju *Synechocystis* sp. [46].

Wnioski

Komersyjne wykorzystanie mikroalg zaczęło się już w latach 50. XX wieku, gdy rozpoczęto produkcję z nich biomasy na masową skalę. Początkowo skupiano się na optymalizacji hodowli i wydajnej konwersji promieniowania słonecznego przez te organizmy. Dzięki kolejnym badaniom coraz to nowe gatunki znajdowały swoje zastosowanie np. jako źródło cennych substancji, takich jak witaminy, lipidy, barwniki naturalne czy mikroelementy. Jeszcze przed erą przemysłową duże algi morskie były zbierane przez mieszkańców nadmorskich terenów i spożywane czy stosowane jako nawóz. Nie była jednak znana technologia hodowli mikroalg. Obecnie lista ich potencjalnych zastosowań ciągle rośnie. Coraz częściej wykorzystuje się je w biotechnologii, inżynierii środowiska, przemyśle czy rolnictwie. Duże znaczenie obecnie ma produkcja biopaliwa z biomasy alg dzięki znacznej zawartości lipidów w ich tkankach. To stwarza nadzieję na powstanie wydajnej technologii produkcji paliw syntetycznych i uniezależnienie się w przyszłości od ropy naftowej. Należy tutaj też

wspomnieć o biowodorze, który produkowany w większej skali mógłby być alternatywą dla chemicznych metod jego produkcji, a technologia wodorowa coraz szybciej wkracza do motoryzacji. Powszechnie stosuje się je do wyrobu suplementów diety, nutraceutyków czy kosmetyków. Wiele z tych dziedzin można ze sobą połączyć i biomasa alg pochodząca z procesów oczyszczania ścieków może później posłużyć do produkcji biogazu czy biowodoru, jak również, przy zachowaniu odpowiednich norm czystości, może być wykorzystana w rolnictwie jako nawóz. Należy zatem stwierdzić, że możliwości na tym polu są ogromne, a kolejne badania przynoszą coraz to nowe dane zachęcające naukowców do bliższego przyjrzenia się tym ciekawym i zróżnicowanym organizmom.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Heimann K., Huerlimann R., Chapter 3 – Microalgal Classification: Major Classes and Genera of Commercial Microalgal Species, Handbook of Marine Microalgae 2015, 25-41.
- [2] Frąc M., Jezierska-Tys S., Tys J., Algi – energia jutra (biomasa, biodiesel), Acta Agrophysica 2009, 13(3), 627-638.
- [3] Muszyńska B., Jękot B., Topolska-Pasek M., Rzewińska A., Właściwości prozdrowotne węglowodanów występujących w algach, Farmacja Polska 2016, 72(7), 2-13.
- [4] Szweykowska A., Szweykowski J., Botanika – Systematyka, Tom 2, Wyd. 10, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
- [5] Metting Jr. F.B., Biodiversity and application of microalgae, Journal of Industrial Microbiology 1996, 17, 477-489.
- [6] Hemaiswarya S., Raja R., Ravikumar R., Carvalho I.S., Microalgae Taxonomy and Breeding, w: S.P. Singh (red.), Biofuel Crops: Production, Physiology and Genetics, 2013, 44-53.
- [7] Khan S.A., Rashmi Hussain M.Z., Prasad S., Banerjee U.C., Prospects of biodiesel production from microalgae in India, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009, 13, 2361-2372.
- [8] van de Hoek C., Mann D.G., Jahns H.M., An Introduction to Phycology, Cambridge University Press 1995.
- [9] <https://science.umd.edu/labs/delwiche/PSlife/lectures/Heterokontophyta.html> (23.07.2022).
- [10] Lee R.E., Phycology, Cambridge University Press 2008, 245-261, 262-309.
- [11] <https://www.sciencedirect.com/topics/biochemistry-genetics-and-molecular-biology/cryptophyta>.
- [12] <https://science.umd.edu/labs/delwiche/PSlife/lectures/Chlorarachniophyta.html>.
- [13] Żelazna-Wieczorek J., Okrzenki Bacillariophyta źródeł i odcinków źródłowych potoków w górnym odcinku rzeki San, Roczniki Bieszczadzkie 2012, 20, 220-229.
- [14] Oswald W.J., Micro-algae and waste water treatment, Microalgal Biotechnology, Cambridge University Press 1988, 305-328.
- [15] Abdel-Raouf N., Al-Homaidan A.A., Ibraheem I.B.M., Microalgae and wastewater treatment, Saudi Journal of Biological Science 2012, 19, 3, 257-275.
- [16] Tam N.F.Y., Wong Y.S., Wastewater nutrient removal by *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus* sp., Environmental Pollution 1989, 58, 19-34.

- [17] Travieso L., Benitez F., Duperion R., Sewage treatment using immobilized microalgae, *Bioresource Technology* 1992, 40, 2, 183-187.
- [18] Urbańska M., Biosorpcja z wykorzystaniem biomasy alg jako metoda usuwania jonów Cr(VI) i Cr(III) ze ścieków przemysłowych. Przegląd literatury, *Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* 2013, 61, 323-325.
- [19] Bałazińska M., Zuwała J., Analiza możliwości zastosowania alg w procesie usuwania CO₂ z wykorzystaniem metodyki LCA, *Energetyka* 2015, sierpień, 505-509.
- [20] Hammouda O., Gaber A., Abdelraouf N., Microalgae and wastewater treatment, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 1995, 31, 3, 205-210.
- [21] Szwarc K., Szwarc D., Zieliński M., Removal of biogenic compounds from the post-fermentation effluent in a culture of *Chlorella vulgaris*, *Environmental Science and Pollution Research* 2020, 27, 111-117.
- [22] Dębowski M., Zieliński M., Kisielewska M., Romanowska-Duda Z., Dudek M., Skuteczność wytwarzania biogazu w procesie współfermentacji metanowej biomasy mikroglonów i kiszonki kukurydzy, *Ochrona Środowiska* 2018, 40, 3, 15-20.
- [23] Wang M., Park C., Investigation of anaerobic digestion of *Chlorella* sp. and *Micractinium* sp. Grown in high-nitrogen wastewater and their co-digestion with waste activated sludge, *Biomass and Bioenergy* 2015, 80, 30-37.
- [24] Zieliński M., Dębowski M., Krzemieniewski M., Ocena wydajności produkcji biomasy glonowej w reaktorze rurowym przy wykorzystaniu jako pożywki odcieków z bioreaktora fermentacji metanowej, *Ochrona Środowiska* 2011, 13, 1577-1589.
- [25] Rydzewska-Włodarczyk M., Drozłowska E., Sobieraj M., Wybrane zagadnienia identyfikacji, wyceny i kalkulacji kosztów produkcji biopaliw trzeciej generacji, *Ekonomiczne Problemy Usług* 2017, 2(127), 229-242.
- [26] Larkum A.W.D., Ross I.L., Kruse O., Hankamer B., Selection breeding and engineering of microalgae for bioenergy and biofuel production, *Trends in Biotechnology* 2012, 30(4), 198-205.
- [27] Fukuda H., Kondo A., Noda H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience Bioengineering* 2001, 92, 405-416.
- [28] Chisti Y., Biodiesle from microalgae, *Biotechnology Advantages* 2007, 25, 294-306.
- [29] Priyadarshani I., Rath B., Commercial and industrial application of microalgae – A review, *Journal of Algal Biomass Utilization* 2012, 3(4), 89-100.
- [30] Zabochnicka-Świątek M., Bień J., Ligienza A., Wykorzystanie biomasy alg do produkcji biopaliw płynnych, Konferencja Debata o przyszłości energetyki 2010, <http://www.plan-rozwoju.pcz.pl/dokumenty/konferencja/artykuly/18.pdf>.
- [31] Ni F.M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K., An overview of hydrogen production from biomass, *Fuel Process Technology* 2006, 84, 461-472.
- [32] Dębowski M., Dudek M., Zieliński M., Nowicka A., Kazimierowicz J., Microalgal hydrogen production in relation to other biomass-based technologies – A review, *Energies* 2021, 14, 6025, 1-28.
- [33] Kapdan I.K., Kargi F., Biohydrogen production from waste materials, *Enzyme and Microbial Technology* 2006, 38, 5, 569-582.
- [34] Tamburic B., Zemichael F.W., Maitland G.C., Hellgardt K., Parameters affecting the growth and hydrogen production of the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*, *International Journal of Hydrogen Energy* 2011, 36, 1-5.
- [35] Skjanes K., Knutsen G., Kallqvist T., Lindblad P., H₂ production from marine and freshwater species of green algae during sulfur deprivation and considerations for bioreactor design, *International Journal of Hydrogen Energy* 2008, 33, 511-521.
- [36] Hachicha R., Elleuch F., Hlima H.B., Dubessay P., de Baynast H., Delattre C., Pierre G., Hachicha R., Abdelkafi S., Michaud P., Fendri I., Biomolecules from microalgae and cyanobacteria: Applications and market survey, *Applied Science* 2022, 12, 1924, DOI: 10.3390/app12041924.
- [37] Kępska D., Olejnik Ł., Algi – przyszłość z morza, *Chemik* 2014, 68, 11, 967-972.

- [38] Janiczek M., Ruprich M., Substancje aktywne pozyskiwane z alg oraz ich zastosowanie w kosmetykach, *Kosmetologia Estetyczna* 2017, 2, 6, 131-137.
- [39] Barreira L., Pereira H., Gangadhar K.N., Custódio L., Valera J., Chapter 13 – Medicinal Effects of Microalgae-Derived Fatty Acids, *Handbook of Marine Microalgae* 2015, 209-231.
- [40] Chojnacka K., Saeid A., Michalak I., Możliwości zastosowania biomasy alg w rolnictwie, *Chemik* 2012, 66, 11, 1235-1248.
- [41] Lewicki A., Janiczak D., Czekala W., Przegląd instalacji do przemysłowej produkcji alg na biomasę, *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna* 2013, 3, 11.
- [42] Patyna A., Witczak S., Przegląd fotobioreaktorów do produkcji biodiesla, *Chemik* 2016, 70, 10, 634-643.
- [43] Griffiths M.J., Dicks R.G., Richardson Ch., Harrison S.T.L., Advantages and Challenges of Microalgae as a Source of Oil for Biodiesel, [w:] M. Stoytcheva, G. Montero, *Biodiesel – Feedstock and Processing Technologies*, In Tech, Croatia 2011, 9, 177-200.
- [44] Scott S.A., Davey M.P., Denis J.S., Horst I., Howe C.J., Lea-Smith D., Smith A.G., Biodiesel from algae: Challenges and prospects, *Current Opinions in Biotechnology* 2010, 21, 277-286.
- [45] Nakajima Y., Tsuzuki M., Ureda R., Improved productivity by reduction of the content of light-harvesting pigment in *Chlamydomonas perigranulata*, *Journal of Applied Phycology* 2001, 13, 2, 95-101.
- [46] Liu X., Shen J., Curtiss R., Fatty acid production in genetically modified Cyanobacteria, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2011, 108, 17, 6899-6904.

Microalgae usage at biotechnology, environmental engineering and industry

Abstract: Microalgae is wide and mixed group of living organisms incorporate some of Pro-cariota and Eucariota kingdoms. Their classification was changed by the years. Thanks to biological properties, poor nutrient demandings and cultivating possibility in bioreactors or ponds with low outlay, microalgae are use at variety fields of environmental engineering, biotechnology, agriculture or farmaceutical and food industry. They are use to remove biogenic elements from municipal and agricultural wastewater. There is possibility to remove also heavy metals from wastewater. Efficiently reduce BOD and ChOD. Algae biomass is often add to methane fermentation substrates for enhance this process. They are usefull at biodiesel and bioethanol production. Biohydrogen production with algae is also possible. In the food industry algae are supplements – they are a source of lipids, proteins, minerals and biological active secondary metabolites. Their good nutrients properties make them usefull as food for many animals or as a fertilizer for plants. List of algae application growing up thanks to new researches and discoveries new species.

Keywords: microalgae, biotechnology, environmental engineering, industry, biofuels

Rozdział 15

Europejskie trendy w recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych

Gabriela POZNAŃSKA¹, Beata JABŁOŃSKA²

¹HIG Polska Sp. z o.o.

e-mail: gab.poznanska@gmail.com

²Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

e-mail: beata.jablonska@pcz.pl

Streszczenie: Produkcja i konsumpcja tworzyw sztucznych w ciągu ostatnich dekad znacznie wzrosły, co spowodowało powstanie ogromnego strumienia odpadów polimerowych. Odpady te zanieczyszczają środowisko naturalne i stanowią zagrożenie dla życia zwierząt i ludzi. Odpadowe tworzywa sztuczne mogą być wykorzystane jako zasoby dla nowych wyrobów, zamykając obieg gospodarki tymi odpadami. Całkowite zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne tylko w samej Europie wynosi około 40 mln Mg rocznie. W 2020 roku w Europie powstało 29,5 mln Mg odpadów z tworzyw sztucznych, przy czym około 35% poddano recyklingowi, ponad 40% przekazano do procesów odzysku energii, a około 23% trafiło na składowiska. Według *Europejskiej strategii na rzecz tworzyw sztucznych w gospodarce o obiegu zamkniętym*, do 2025 roku kraje europejskie powinny odzyskiwać 50% tworzyw sztucznych zawartych w odpadach opakowaniowych. Stosuje się obecnie dwie metody recyklingu: mechaniczny oraz chemiczny. Recykling mechaniczny nadaje się do odpadów jednorodnych z małą liczbą zanieczyszczeń. Odmianą i uzupełnieniem recyklingu mechanicznego jest recykling rozpuszczalnikowy. Obiecującą technologią, która odpowiada na potrzebę pozyskiwania nowych surowców do produkcji polimerów oraz zintensyfikowania recyklingu tworzyw sztucznych, jest recykling chemiczny. W odróżnieniu od recyklingu mechanicznego recykling chemiczny wprowadza zmiany w strukturze chemicznej polimeru za pomocą depolimeryzacji chemicznej, zgazowania, krakingu termicznego czy konwersji katalitycznej. Innowacje w zakresie recyklingu chemicznego pozwalają na poprawę jakości tworzyw sztucznych. Zwiększy to zakres zastosowania recyklatów i ilość tworzyw w obiegu zamkniętym.

Słowa kluczowe: odpady z tworzyw sztucznych, recykling materiałowy, recykling chemiczny, kraking termiczny, depolimeryzacja

Wprowadzenie

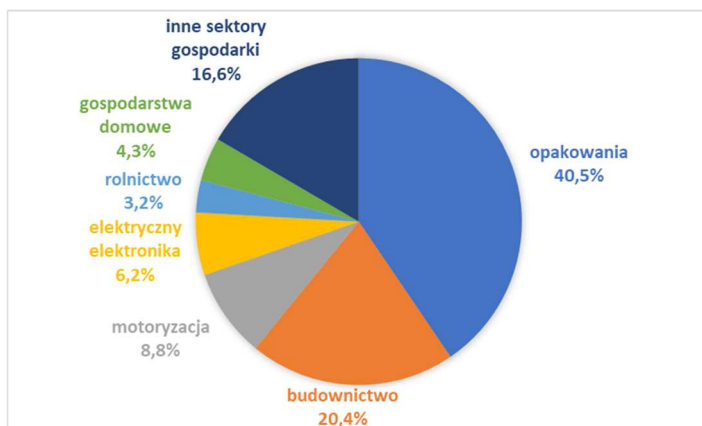
Tworzywa sztuczne są to syntetyczne lub półsyntetyczne polimery organiczne wytwarzane głównie z surowców kopalnych, w tym ropy naftowej, gazu ziemnego, soli, węgla i celulozy [1, 2]. Syntetyczne polimery ze względu na swoje właściwości, takie jak: lekkość, wytrzymałość mechaniczna, trwałość, odporność na warunki zewnętrzne, zastąpiły wiele używanych dotąd naturalnych materiałów i znalazły szerokie zastosowanie praktycznie w każdej dziedzinie przemysłu [3]. Z tego tworzywa wytwarzane są m.in. opakowania w postaci toreb, folii, butelek oraz opakowania produktów chemii gospodarstwa domowego na ogół jednorazowego użytku.

Tworzywa sztuczne takie jak poliolefiny charakteryzują się dużą odpornością na działanie wody, dużą przepuszczalnością gazów, a małą parą wodną [4]. Są także odporne na czynniki chemiczne, np.: na działanie ługów, kwasów, soli, smarów, alkoholi czy rozpuszczalników, lecz nieodporne na działanie substancji silnie utleniających. Odporność ta jest różna dla poszczególnych tworzyw i zależy od budowy chemicznej, składu i struktury oraz ciśnienia cząsteczkowego tworzywa [5]. Właściwości te powodują, że większość polimerów nie ulega biodegradacji przez wiele lat, a nawet stuleci. W tym czasie mogą jednak one rozpadać się na małe cząsteczki o wielkości od mikrona do nanometra, znane jako mikroplastiki [6]. Większość polimerowych śmieci przedostaje się z ładu przez rzeki do mórz i oceanów, a następnie jest transportowana na duże odległości przez prądy oceaniczne i wiatry [7]. Mikro- i nanoplastiki wraz z pokarmem mogą być spożywane przez zwierzęta i ptaki, co stanowi ogromne zagrożenie dla całego ekosystemu i ludzkiej żywności [8, 9]. Ponadto, w plastikach znajdują się różne dodatki, takie jak np.: plastyfikatory, stabilizatory, pigmenty oraz środki zmniejszające palność, które są zwykle substancjami toksycznymi, rakotwórczymi czy endokrynologicznymi, co wywołuje dodatkowe zagrożenie ze strony odpadowych tworzyw sztucznych [10, 11]. Wykazano, że zawarte w tworzywach sztucznych monomery, oligomery i chemikalia działają toksycznie na organizmy żywe. W organizmach żywych mikroplastiki mogą migrować przez ścianę jelita i docierać do węzłów chłonnych i innych narządów ciała, powodując poważne choroby, w tym niektóre nowotwory [11]. Dostają się one przez komórki nabłonkowe organizmów żywych np. do wątroby czy śledziony (wywołując hepatoksyczość), serca (toksyczość sercowo-naczyniową), mózgu (neurotoksyczość) czy do narządów rozrodczych (toksyczość reprodukcyjną) [12]. Światowa produkcja tworzyw sztucznych i spalanie odpadów z tworzyw sztucznych generują około 400 mln Mg CO₂ rocznie, przyczyniając się istotnie do niekorzystnych zmian klimatu [13]. Zanieczyszczenie środowiska odpadami z tworzyw sztucznych jest obecnie problemem ogólnoswiatowym. Aby uniknąć szkód spowodowanych przez odpadowe tworzywa sztuczne, należy poprawić system zagospodarowania tych odpadów i wdrożyć reguły gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). Według raportu [14], obecnie dąży się do przekształcenia gospodarki tworzywami sztucznymi z liniowej (w której tworzywa użytkowe z reguły poddawane są odzyskowi energii lub składowane) w gospodarkę cyrkularną i neutralną klimatycznie, co wymaga głębokich zmian systemowych na poziomie całej Europy.

15.1. Przetwarzanie odpadów z tworzyw sztucznych w Europie

Według raportu [14], światowa produkcja tworzyw sztucznych w 2020 roku osiągnęła 367 mln Mg, w Europie natomiast wyniosła 55 mln Mg. W 2020 roku produkcja tworzyw sztucznych nieznacznie spadła w stosunku do 2019 roku, głównie ze względu na kryzys gospodarczy przemysłu tworzyw sztucznych wywołany przez COVID-19. Niemniej jednak ostatnie lata wskazują na ponowny wzrost odpadów z tworzyw sztucznych (OTS). Całkowite zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne tylko w samej Europie wynosi około 40 mln Mg rocznie. W 2021 roku w Europie

największe zapotrzebowanie na polimery odnotowano w przemyśle opakowań, który wykorzystuje aż 41% tego tworzywa (rys. 15.1). Pozostałe sektory gospodarki wykorzystują go w znacznie mniejszym stopniu, m.in.: branża budowlana odpowiada za 20% zużycie tworzyw sztucznych, motoryzacyjna – 9%, przemysł elektryczny i elektroniczny – 6%, rolniczy – 3%, a pozostałe sektory gospodarki (np. urządzenia gospodarstwa domowego, wyroby medyczne, rury, ramy okienne i inne) łącznie zużywają ponad 20% tworzyw sztucznych [14].

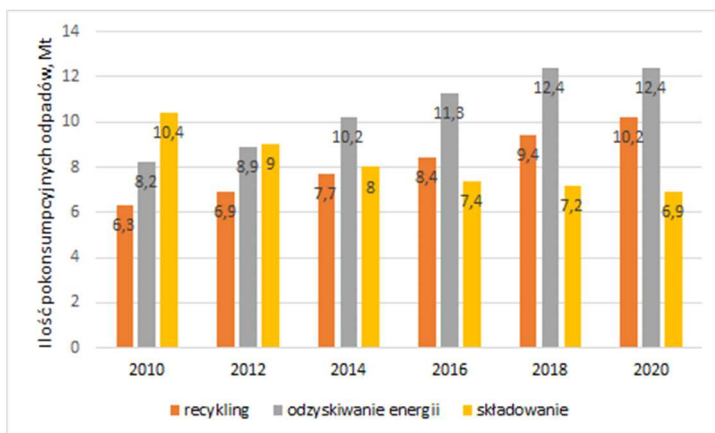


Rys. 15.1. Zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne w krajach UE w 2020 roku (opracowano na podstawie [14])

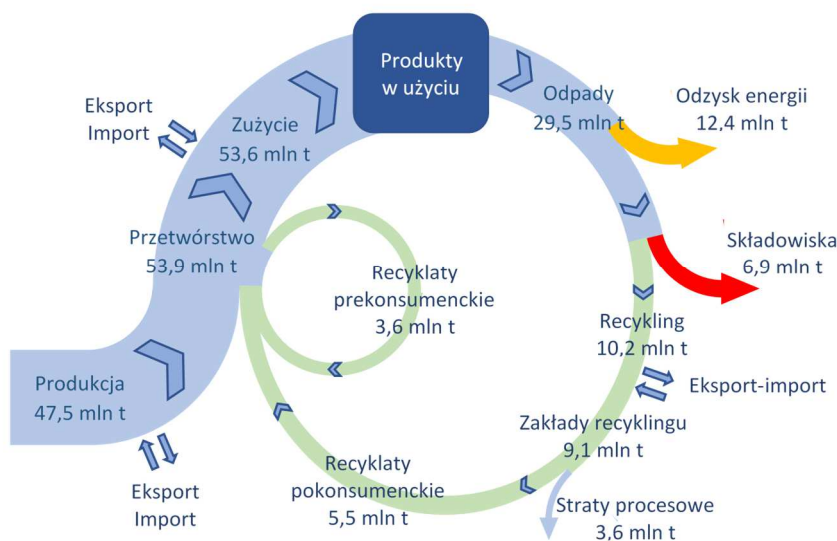
W Europie, według raportu Plastics Europe z 2021 roku, zebrano 29,5 mln Mg poużytkowych OTS w celu ich zagospodarowania, w tym 10,2 mln Mg odpadów zostało przekazanych do recyklingu. Wynika z tego, że tylko około 35% OTS poddano recyklingowi, ponad 40% przekazano do procesów odzysku energii, natomiast na składowiska trafiło około 23% tych odpadów. Dane zawarte w raporcie wskazują, że od 2010 roku ilość pokonsumpcyjnych odpadów poddana recyklingowi stopniowo wzrastała (rys. 15.2), natomiast kierowanych na składowiska spadła, ale tylko o około 3 punkty procentowe, co wskazuje, że nadal ogromna ilość OTS jest niewykorzystana, a składowanie jest w dalszym ciągu powszechnym końcowym etapem ich cyklu życia [15].

Według raportu [14], wykorzystanie recyklatów w 2020 roku w porównaniu z 2018 rokiem wzrosło o 15%, osiągając 4,6 mln Mg. Również ilość pokonsumpcyjnych odpadów zawierających tworzywa sztuczne kierowana do zakładów recyklingu wzrosła o 8%, osiągając wskaźnik recyklingu na poziomie 35%. Na przykład w 2020 roku recyklingowi surowcowemu poddano około 9 mln Mg pokonsumpcyjnych OTS, w wyniku czego wyprodukowano 5,5 mln Mg recyklatów, które zostały wykorzystane do produkcji wyrobów plastikowych. Również analiza poziomów recyklingu odpadów opakowaniowych w latach 2010-2020 wskazuje wzrost recyklingu tych odpadów o trzy punkty procentowe. Europejski wskaźnik dla tych odpadów w 2020 roku wyniósł 46%. Choć dane z 2021 roku wskazują na znaczny postęp w gospodarowaniu tworzywami sztucznymi w ostatnich latach, to jednak

pełne wykorzystanie potencjału (wartości ukrytej) tych odpadów wymaga zwiększenia tempa ich recyklingu poprzez podwojenie obecnych zdolności recyklingu w Europie, aby było możliwe zamknięcie obiegu tworzyw sztucznych (rys. 15.3).



Rys. 15.2. Zagospodarowanie pokonsumpcyjnych odpadów z tworzyw sztucznych w latach 2010-2020 (opracowano na podstawie raportu [14])



Rys. 15.3. Tworzywa sztuczne w gospodarce obiegu zamkniętego (opracowano na podstawie raportu [15])

W takim modelu dąży się do jak największego wykorzystania OTS poprzez ich recykling, wtórne wykorzystanie wyrobów wielokrotnego użycia, produkcję nowych wyrobów plastikowych z recyklatów przy jednoczesnym zmniejszeniu zapotrzebowania na surowce nieodnawialne [15]. Taki model gospodarki odpadami, oparty na cyrkularności tworzyw sztucznych od momentu ich wyprodukowania do recyklingu, ma przede wszystkim wpłynąć na maksymalizację wykorzystania

zasobów tworzyw sztucznych, zwiększenie ilości recyklatów z recyklingu mechanicznego, a także chemicznego oraz obniżenie emisji gazów cieplarnianych.

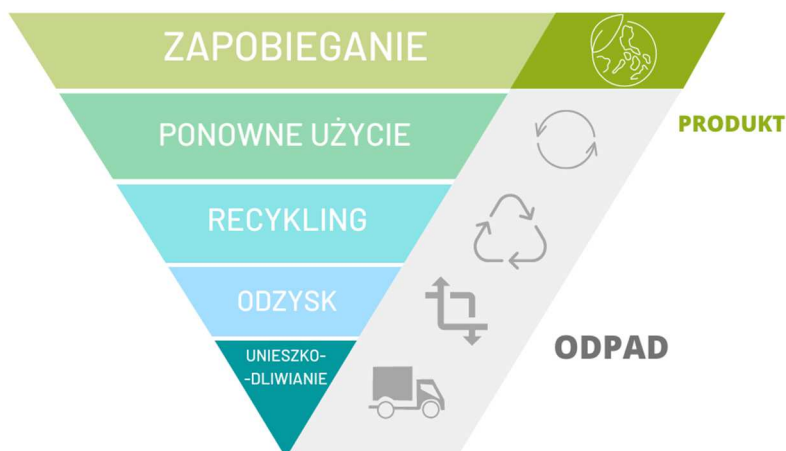
15.2. Dyrektywy i uregulowania prawne

Komisja Europejska opublikowała *Europejską strategię na rzecz tworzyw sztucznych w gospodarce o obiegu zamkniętym*, która ma na celu:

- ochronę środowiska i zmniejszenie zanieczyszczenia powodowanego przez tworzywa sztuczne,
- zmianę wzorców projektowania, produkcji, konsumpcji i recyklingu tworzyw sztucznych w Europie,
- inwestowanie w innowacyjne rozwiązania w zakresie recyklingu chemicznego, zaawansowanego sortowania i ulepszonego projektowania polimerów [13].

Komisja Europejska założyła, że do 2025 r. kraje europejskie powinny odzyskiwać 50% tworzyw sztucznych zawartych w odpadach opakowaniowych (55% do 2030 r.) oraz wykorzystywać 10 mln Mg pokonsumenckich recyklatów do produkcji nowych wyrobów polimerowych [13, 14, 16]. W 2021 roku w Europie rozpoczęto intensywne prace nad efektywniejszym ekonomicznie i środowiskowo zagospodarowaniem OTS w obiegu zamkniętym. Jednak dla większości państw ww. wymienione cele są nieosiągalne przy wykorzystaniu jedynie recyklingu mechanicznego. Obecnie w Polsce recykling materiałowy utrzymuje się na poziomie 20-30% [14]. Oznacza to, że pozostałe 70-80% nie jest w ogóle zagospodarowane lub nie nadaje się do recyklingu materiałowego i trafia na składowiska, gdzie wartość użytkowa tworzyw jest tracona. Dla Europy i całego świata stało się jasne, że bez wprowadzenia nowych, bardziej efektywnych technik recyklingu osiągnięcie założonych przez Komisję Europejską celów zagospodarowania OTS jest niemożliwe. Komisja Europejska wskazała recykling chemiczny jako jedną z kluczowych technologii w przechodzeniu na unijną gospodarkę obiegu zamkniętego [17]. Obecnie w Europie mniej niż 0,1 mln Mg odpadów zawierających tworzywa sztuczne jest poddawana recyklingowi chemicznemu, dlatego europejscy producenci są zobowiązani zwiększać nakłady na recykling chemiczny, które do 2030 roku mają osiągnąć wartość ok. 7,2 mld euro [14]. Aby zmniejszyć negatywny wpływ tworzyw sztucznych na środowisko, europejskie organy wprowadzają coraz bardziej rygorystyczne normy dotyczące postępowania z OTS. Zrównoważone zarządzanie odpadami wymaga postępowania z odpadami według następującej hierarchii: zapobieganie powstawaniu odpadów (w tym redukcja odpadów u źródła), ponowne ich wykorzystanie, recykling (kompostowanie), odzyskiwanie energii, przetwarzanie i unieszkodliwianie (rys. 15.4) [18]. Kluczowe przepisy w tej kwestii UE zawarła w Dyrektywie 2008/98/WE (*Waste Framework Directive – WFD*). Dyrektywa ta ustanawia ramy prawne dotyczące przede wszystkim ograniczenia wytwarzania odpadów, wykorzystania ich jako zasobów surowcowych, materiałowych i energetycznych oraz przetwarzania odpadów [19, 20]. Definiuje ona recykling jako „wszelkie odzyskiwanie” oprócz odzyskiwania energii i ponownego jej przetwarzania na materiały, które mają

być wykorzystane jako paliwa. W dyrektywie *WFD* materiały wykorzystywane do odzyskiwania energii w formie paliw są wyłączone z definicji recyklingu [19].



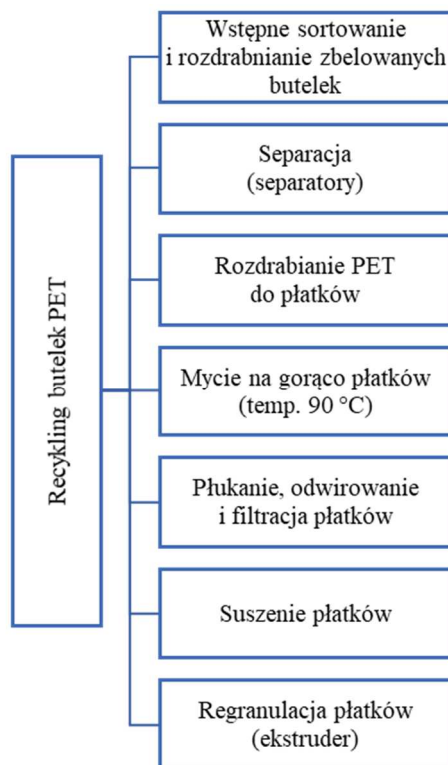
Rys. 15.4. Hierarchia gospodarowania odpadami (opracowano na podstawie [13, 18])

Nowa dyrektywa w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych z 2018 roku ma na celu „zharmonizowanie krajowych środków dotyczących gospodarowania opakowaniami i odpadami opakowaniowymi oraz poprawę jakości środowiska przez zapobieganie wpływowi opakowań i odpadów opakowaniowych na środowisko oraz zmniejszanie tego wpływu” [16]. Zadaniem tej dyrektywy jest także stymulowanie producentów do wdrażania ekoprojektów w produkcji wyrobów z tworzyw sztucznych jako podstawowego kroku w osiągnięciu wysokiej jakości recyklatów, uwzględniając potrzeby recyklingu lub ponowne wykorzystanie ich produktów [16, 21].

15.3. Metody recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych

15.3.1. Recykling mechaniczny

Recykling mechaniczny „to proces, w którym z odpadów tworzywa sztuczne są odzyskiwane w postaci regranulatu nadającego się do powtórnego przetworzenia, przy czym struktura chemiczna tworzywa zostaje praktycznie niezmienną” [14, 22]. Recykling ten obejmuje podgrzewanie odpadów polimerowych do temperatur topnienia, zwykle do ok. 150°C, a następnie są one poddawane procesom wtryskiwania i ponownego formowania wyrobu z odzyskanego polimeru [23]. Do tego recyklingu nadają się przede wszystkim sklasyfikowane i czyste odpady polimerowe, które powstają podczas produkcji i przetwarzania polimerów [24]. W Europie technologie recyklingu mechanicznego z odzyskiem np. politereftalanu etylenu (PET), polietylenu (PE) i polipropylenu (PP) są powszechne. Przykładowy przebieg stosowanych procesów w recyklingu butelek PET przedstawiono na rysunku 15.5 [25].



Rys. 15.5. Schemat procesów stosowanych do recyklingu butelek PET (opracowano na podstawie [25])

W technologii tej butelki PET są rozdrabniane na małe płatki za pomocą młynów tnących. Płatki poddawane są procesowi mycia z użyciem detergentów i sody kaustycznej w temperaturze 90°C. Następnie po oczyszczeniu i wysuszeniu trafiają do wyciarkarki (ekstrudera), gdzie ulegają topnieniu pod wpływem ciepła i tarcia podczas przepływu lepkiego. Następnie odpad trafia do wanny z wodą chłodzącą oraz na regranulator [25, 26].

W przypadku recyklingu mechanicznego na jakość końcową recyklatów wpływa obecność różnych innych typów tworzyw sztucznych (niepełna segregacja), dodatków chemicznych, zanieczyszczeń oraz wilgoci obecnych w odpadowych tworzywach sztucznych. Na przykład w przypadku recyklingu odpadowych butelek PET dodatek niewielkiej ilości PVC skutkuje powstawaniem słabych jakościowo płatków PET, przez co stają się one mało atrakcyjnym produktem wtórnym. Ze względu na częstą modyfikację pierwotnej struktury polimeru (zostaje zmienione usieciowanie łańcucha polimeru) podczas procesów recyklingu mechanicznego odzyskuje się dziesięć razy mniej pierwotnego tworzywa [23]. Ponadto tworzywa tego typu znajdują zastosowanie tylko w niektórych wyrobach, np.: opakowaniowych (torby plastikowe, butelki), wyrobach dla budownictwa (rury, panele izolacyjne, elementy konstrukcji drogowych) czy rolnictwa (węże ogrodowe, kompostowniki, beczki na wodę, systemy nawadniające) [23, 26, 27].

Nową technologią uzupełniającą recykling mechaniczny jest recykling rozpuszczalnikowy, który poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikową oddziela polimery od innych substancji (np. dodatków), skutecznie oczyszczając odzyskane tworzywa sztuczne [28, 29]. W tej technologii struktura chemiczna odzyskanego polimeru zostaje niezmienną, dlatego technologia ta zaliczona została do recyklingu mechanicznego [23]. Dobór optymalnych rozpuszczalników i par rozpuszczalników do ekstrakcji, jak również skrócenie czasu tego procesu wpływa na jakość wtórnego tworzywa sztucznego. Typowymi rozpuszczalnikami stosowanymi w recyklingu rozpuszczalnikowym do rozpuszczenia i/lub ponownego wytrącania polimerów są np.: metanol, akrylonitryl-butadien-styren (ABS), n-heksan, toluen, dichlorometan (DCM), metylo-etylowy keton (MEK), ksylen, alkohol benzynowy, tetrachloroetyl i inne [29].

Przykładem recyklingu rozpuszczalnikowego jest technologia *VinyLoop*, w której oddziela się PVC o strukturze kompozytowej od innych tworzyw sztucznych. Proces ten obejmuje obróbkę wstępną, na którą składa się mycie, rozdrabnianie i separacja materiałów innych niż PVC, następnie zmielony materiał jest rozpuszczany za pomocą rozpuszczalnika MEK. Zanieczyszczenia, które nie zostały rozpuszczone, są usuwane przez filtrację, odwirowanie i dekantację. Końcowy etap procesu polega na wytrącaniu PVC z roztworu w formie granulek w zbiorniku, do którego wprowadza się parę wodną w celu odparowania rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik jest kondensowany i ponownie zawracany do użycia [23, 30].

Odpady z tworzyw sztucznych, które nie zostały poddane recyklingowi mechanicznemu, są wykorzystane w procesach spalania do wytworzenia energii elektrycznej lub cieplnej. Odzysk energii z odpadów może być również prowadzony w instalacjach przemysłowych (np. cementowniach, zakładach zgazowania), gdzie paliwa kopalne są zastępowane paliwami alternatywnymi (*Refuse Derived Fuel* RDF lub *Solid Recovered Fuel* SRF) produkowanymi z odpadów [14]. W 2020 roku, jak podaje [15], 42% pokonsumenckich OTS zostało wykorzystane jako źródło energii lub przekształcone w paliwa alternatywne (RDF/SRF).

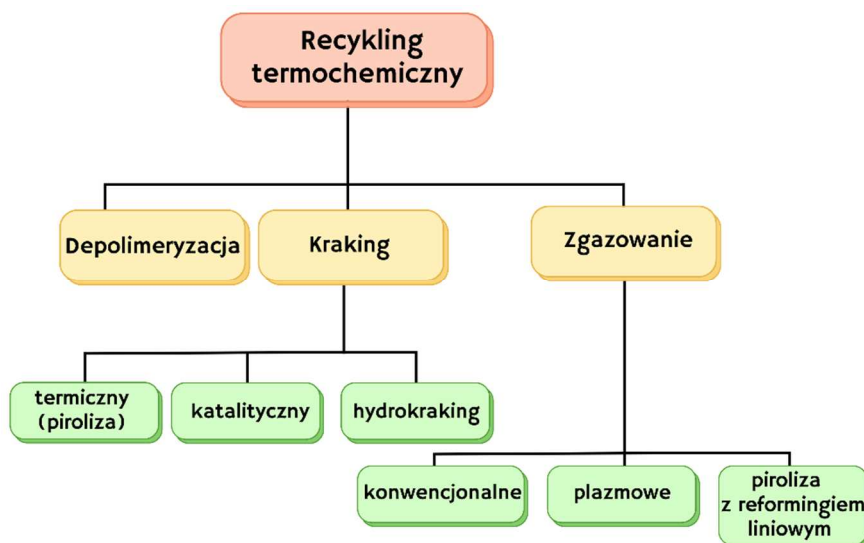
15.3.2. Recykling chemiczny

Obiecującą technologią, która odpowiada na potrzebę pozyskiwania nowych surowców do produkcji polimerów oraz zintensyfikowania recyklingu tworzyw sztucznych, jest recykling chemiczny, nazywany również recyklingiem surowcowym. Recykling chemiczny został uwzględniony przez Unię Europejską jako technologia, która ma przyczynić się do zwiększenia lub nawet całkowitego wyeliminowania OTS ze środowiska. Jednym z celów europejskiej strategii na rzecz tworzyw sztucznych w GOZ jest 100% zagospodarowanie plastików do 2030 roku [13].

Recykling chemiczny wprowadza zmiany w strukturze chemicznej polimeru, konwertując tworzywa sztuczne na produkty małowcząsteczkowe (monomery i oligomery) za pomocą procesów chemicznych, termicznych lub katalitycznych. Produkty recyklingu chemicznego mogą być wykorzystywane jako surowce do produkcji wysokiej jakości nowych polimerów lub węglowodorów chemicznych (gazowych, ciekłych, stałych) i paliw [23, 24, 27]. Technologie recyklingu chemicznego dają możliwość zagospodarowania zanieczyszczonych i/lub zmieszanych odpadów polimerowych, które nie nadają się do recyklingu mechanicznego. Pozwalają także na

emisję CO₂ o wartości ujemnej netto, co jest procesem korzystnym w kontekście globalnego ocieplenia [31].

Wyróżnia się termiczne i chemiczne sposoby rozkładu polimerów, biorąc pod uwagę trzy kluczowe parametry procesu: temperaturę procesu, stopień zanieczyszczenia i stopień rozkładu polimeru [32]. Stosowane metody recyklingu chemicznego odpadów z tworzyw sztucznych przedstawiono na rysunku 15.6. W przypadku obróbki jednorodnych tworzyw sztucznych stosuje się depolimeryzację chemiczną, natomiast pozostałe procesy (np. zgazowanie, kraking termiczny, konwersja katalityczna) mogą być stosowane w przypadku niejednorodnych odpadów, np. komunalnych odpadów plastikowych [32, 33].



Rys. 15.6. Stosowane metody recyklingu chemicznego odpadów z tworzyw sztucznych (opracowano na podstawie [32, 33])

15.3.2.1. Depolimeryzacja chemiczna

Depolimeryzacja chemiczna (nazywana czasami chemolizą) polega na przeprowadzeniu reakcji polimeru z odczynnikami chemicznymi w celu wytworzenia wyjściowych monomerów [34]. Na przykład PET można zdepolimeryzować do jego monomerów: kwasu tereftalowego (TPA), tereftalanu dimetylu (DMT), tereftalanu bis(hydroksyetylenu) (BHET) i etylenu glikolu (EG). Istnieją różne drogi depolimeryzacji, jak np. glikoliza, metanoliza, hydroliza, amonoliza, aminoliza w zależności od środka chemicznego użytego do rozerwania łańcucha polimerowego. Na przykład metanoliza PET polega na obróbce PET metanolem w stosunkowo wysokich temperaturach (180-280°C) i ciśnieniach (20-40 atm), co prowadzi do powstania produktów DMT i EG [35].

Depolimeryzacja jest stosowana wyłącznie do polimerów „kondensacyjnych”, głównie poliestrów takich jak PET i poliamidy, natomiast nie jest stosowana do rozkładu większości polimerów addycyjnych (np. PE, PP, polichlorku winylu (PVC)), które stanowią większość strumienia odpadów z tworzyw sztucznych. Wadą tej

technologii jest bardzo duża czułość na obecność zanieczyszczeń w OTS [34]. Obecnie działa szereg zakładów przemysłowych przeprowadzających recykling chemiczny technologią depolimeryzacji. Przykładem mogą być firmy: *DuPont/DOW*, *Eastman Chemical Company (ECC)*, *Goodyear*, *Shell Polyester*, które przeprowadzają depolimeryzację PET metodą glikolizy [36-39].

15.3.2.2. Kraking termiczny

Kraking termiczny (piroliza) polega na degradacji odpadowych materiałów polimerowych w wysokiej temperaturze (zwykle od 500 do 800°C) bez dostępu tlenu. Dobór temperatury jest uzależniony od rodzaju reaktora i OTS. W procesie pirolizy powstaje karbonizat i lotne frakcje, które mogą zostać skroplone do oleju popirolitycznego o wysokiej wartości opałowej [23]. Najbardziej pożądanym produktem z pirolizy tworzyw sztucznych jest olej pirolityczny ze względu na jego zastosowanie, np.: w mieszkankach naftowych, w paliwach klasy transportowej lub innych wartościowych chemikaliach.

Piroliza jest odpowiednia do degradacji tworzyw sztucznych, które nie nadają się do recyklingu materiałowego lub depolimeryzacji, takich jak np.: folie wielowarstwowe z tworzyw sztucznych, mieszaniny PP/PS/PE, poliuretanowe odpady budowlane i inne [32, 35]. W procesie pirolizy długie łańcuchy polimerów rozpadają się na mniejsze i mniej złożone cząsteczki, np. rozpad poliolefin (np.: PE i PP) przebiega poprzez losowy mechanizm pęknięcia wiązań, w wyniku którego powstaje mieszanina liniowych olefin i parafin o szerokim zakresie wrzenia, tzw. szeroka frakcja węglowodorowa KTSF (komponent z tworzyw sztucznych – frakcje). W przypadku innych polimerów, np. polistyrenu (PS) i polimetakrylanu metylu (PMMA), degradacja termiczna zachodzi w tzw. mechanizmie rozpinania [40]. W każdym merze PMMA odrywają się podstawniki i zachodzi reakcja przeniesienia łańcucha. Na jakość uzyskanych produktów po procesie pirolizy mają wpływ parametry procesu, takie jak: temperatura, ciśnienie, zastosowanie katalizatorów, czas przebywania degradowanych polimerów w reaktorze, jak również szybkość ogrzewania [41]. Na przykład zwiększenie temperatury pirolizy powoduje wzrost frakcji gazowej i zmniejszenie frakcji woskowej w uzyskanych produktach [42]. Istotną rolę w procesie krakingu termicznego odgrywa również konstrukcja reaktora ze względu na możliwe problemy związane z niską przewodnością cieplną i wysoką lepkością stopionych odpadów z tworzyw sztucznych. Literatura podaje kilka typów reaktorów, z których najczęściej stosowane są reaktory ze złożem fluidalnym [43, 44], reaktor okresowy [45] oraz reaktor z piecem śrubowym [46].

Wydajność pirolizy można poprawić, stosując kraking katalityczny, w którym do wspomaganie reakcji krakingu stosuje się odpowiednie katalizatory. Obecność katalizatora umożliwia obniżenie temperatury procesu i czasu reakcji. Po dodaniu katalizatora temperaturę procesu można obniżyć do 300-350°C, w przeciwieństwie do około 420-450°C w przypadku konwencjonalnej pirolizy [32]. Konwersję katalityczną przeprowadza się na dwa sposoby. W pierwszym katalizator jest umieszczony w reaktorze i wchodzi w bezpośredni kontakt z fazą stopionego polimeru. W drugim sposobie proces w fazie gazowej obejmuje niezależne złożo katalityczne, na którym gazy powstałe podczas krakingu stykają się z katalizatorem [35, 47].

W przypadku hydrokrakingu do procesu krakingu dodaje się wodór, co skutkuje lepszą jakością produktu. Proces przebiega przy podwyższonym ciśnieniu wodoru (ok. 70 atm) i temperaturze w zakresie 375-400°C. Przed procesem hydrokrakingu substancję nieorganiczną obecną w OTS należy oddzielić, aby usunąć z nich materiał niedestylowany. W tym celu w pierwszej kolejności odpady upłynnia się i filtruje, stosując pirolizę w niskiej temperaturze. Następnie ciecz jest przesyłana na złożę katalizatora [35, 48]. Przykładem technologii wykorzystującej kraking termiczny w przetwarzaniu odpadów z tworzyw sztucznych są zakłady należące do *Plastic Energy* zlokalizowane m. in.: w Sewilli i Almerii w Hiszpanii oraz Indonezji. Zakłady przetwarzają wszystkie rodzaje odpadów z tworzyw sztucznych, uzyskując dwa produkty: oleje wykorzystywane do produkcji nowych tworzyw sztucznych oraz paliwa alternatywne [49]. Również niemiecka firma *BASF* opracowała projekt *ChemCycling*TM dotyczący recyklingu chemicznego metodą krakingu termicznego do przetwarzania mieszanych frakcji odpadów polimerowych oraz zużytych opon [50].

15.2.2.3. Zgazowanie

Zgazowanie to proces, który obejmuje łagodne utlenianie OTS w wysokich temperaturach, zwykle w temperaturze 1200-1500°C w obecności pary wodnej, CO₂ bądź tlenu podstechiometrycznego (spalanie niskoemisyjne z niedomiarem powietrza) [23]. W wyniku zgazowania OTS powstaje mieszanina węglowodorów i gaz syntetyczny (syngaz). Syngaz może być wykorzystany do produkcji różnych chemikaliów (np. metanolu, amoniaku, węglowodorów, kwasu octowego), tworzyw sztucznych, a także paliw (syntetycznego oleju napędowego) i nawozów lub też może być spalany bezpośrednio jako paliwo [36]. Technologie zgazowania sprawdzają się bardzo dobrze w przypadku degradacji zanieczyszczonych i nieposortowanych OTS. Proces zgazowania został pierwotnie opracowany do konwersji węgla, jednak technologia ta z powodzeniem została także zastosowana do przetwarzania ciężkich frakcji ropy naftowej, gazu ziemnego, biomasy oraz odpadów organicznych, w tym tworzyw sztucznych [51]. Znaną technologią zgazowania tworzyw sztucznych jest *GE Energy/Texaco*. Zakład oparty na tej technologii działa obecnie w USA (Kalifornia) [52]. Proces składa się z dwóch etapów: upłynnienia odpadów i gazyfikacji. W etapie upłynnienia odpady polimerowe są termicznie krakowane do syntetycznego oleju ciężkiego oraz frakcji gazowych. Zgazowanie odbywa się za pomocą tlenu i pary wodnej w temperaturze 1200-1500°C. Po procesach syntezy i oczyszczenia gazu (m.in. usuwany jest HCl i HF) otrzymuje się gaz składający się głównie z CO i H₂ (z bardzo małą zawartością CH₄, CO₂, H₂O) [35, 53].

Obok konwencjonalnego zgazowania tworzyw sztucznych stosowane są także technologie zgazowania plazmowego. Zastosowanie tych technologii pozwala uzyskać produkty gazowe charakteryzujące się większą czystością przy obniżonej ilości wytwarzanej smoły. Plazma jest generowana przez palniki plazmowe, które wytwarzają łuk elektryczny poprzez przepływ prądu elektrycznego przez gaz. W tym procesie gaz (zwykle powietrze) jest podgrzewany do bardzo wysokich temperatur (do ok. 3900°C) [54]. Nieprzetworzone odpady wchodzi w kontakt z elektrycznie generowaną plazmą w reaktorze. W wyniku zgazowania plazmowego materia organiczna w surowcu jest przekształcana w syngaz, a materia nieorganiczna w obojętny żużel.

Komercyjne technologie zgazowania plazmowego odpadów obecnie dostępne są w Japonii (np. fabryka *WTE* należąca do *Westinghouse Plasma Corporation*), także w Chinach i Indiach, natomiast w Europie nie są dostępne [32].

Podsumowanie

Gospodarka OTS znacznie uległa poprawie w ostatnich latach, o czym świadczy większa ilość odpadów, która została przekazana do recyklingu – w 2020 roku prawie dwa razy więcej w stosunku do 2006 roku. Odnotowano również wzrost o 15% ilości wykorzystania recyklatów do produkcji nowych wyrobów polimerowych [14, 15]. Na ten trend z pewnością miała wpływ polityka UE, która wprowadziła nowe zalecenia w postępowaniu z odpadami z tworzyw sztucznych, m.in. w dokumencie *Europejska strategia na rzecz tworzyw sztucznych w GOZ* oraz nowej *Dyrektywie UE w sprawie odpadów opakowaniowych (Dyrektywa PWD, 2018/852)*. Wymogi prawne UE zakładają wykorzystanie 10 mln Mg pokonsumenckich recyklatów do 2025 roku, ograniczenie składowania odpadów z tworzyw sztucznych do maksymalnie 10% odpadów komunalnych do 2035 roku oraz osiągnięcie poziomu recyklingu 55% plastikowych odpadów opakowaniowych przed rokiem 2030 [14]. Osiągnięcie tych celów wymusza na państwach członkowskich UE opracowanie i wdrożenie systemu GOZ poprzez rozbudowę infrastruktury i większej efektywności zbiórki OTS, poprawę wydajności ich sortowania i odzysku poprzez recykling. Recykling mechaniczny wykazuje dobrą skuteczność w przypadku jednorodnych odpadów polimerowych, takich jak PET, HDPE i PP, natomiast nie sprawdza się w przypadku zmieszanych i zanieczyszczonych OTS. Duży udział tych odpadów wymusza więc zastosowanie również recyklingu chemicznego. Obecnie niewielka ilość odpadów jest zagospodarowywana tą metodą.

Wdrożenie technologii recyklingu chemicznego, takich jak np.: krawing termiczny, konwersja katalityczna czy procesy zgazowania, w nadchodzącej dekadzie pozwoli zmniejszyć strumień odpadów polimerowych poprzez kilkukrotne zawrócenie tworzyw do obiegu gospodarczego, a tym samym przyczyni się do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych o ponad 100 mln Mg CO₂ na świecie [48]. Poprawa jakości tworzyw sztucznych z recyklingu pozwoli na zwiększenie zakresu ich zastosowania, co przełoży się na ich zwiększony popyt, a tym samym na wzrost ilości tworzyw w obiegu zamkniętym [55].

Analiza ekonomiczna wykonalności poszczególnych metod recyklingu chemicznego jest obecnie trudna do przeprowadzenia ze względu na małą liczbę realizowanych na pełną skalę technologii oraz niepełne dostępne dane do porównania [32, 35]. Opłacalność określonej technologii będzie uzależniona od wielu czynników, takich jak np.: jakość i ilość przetwarzanych tworzyw sztucznych, przygotowanie wsadu (sortowanie, mycie, rozdrabnianie), stopień zanieczyszczenia odpadów, dostępność taniego surowca, a także opłat pobieranych za recykling [56]. Na przykład największą przeszkodą we wdrażaniu hydrokrawingu na skalę przemysłową są wysokie ceny wodoru szarego, które zwiększają czterokrotnie koszty recyklingu [35, 56]. W przypadku krawingu katalitycznego duże znaczenie mają rodzaj i jakość przetwarzanych tworzyw sztucznych. Technologia ta jest wrażliwa na zanieczyszczenia surowca,

które mogą dezaktywować katalizator lub blokować pory katalizatora, w związku z tym wymaga dodatkowych nakładów finansowych wiążących się z odpowiednim przygotowaniem surowca do procesu [35].

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Bociąga E., Koszkuł J., Materiały polimerowe i ich przetwórstwo, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
- [2] Van Eygen E., Feketitsch J., Laner D., Rechberger H., Fellner J., Comprehensive analysis and quantification of national plastic flows: the case of Austria, Resources, Conservation and Recycling 2017, 117, 183-194.
- [3] Vijaykumar S., Patel M.R., Patel J.V., Pet waste management by chemical recycling: A review, Journal of Polymers and the Environment 2010, 18, 1, 8-25.
- [4] Cichy J., Sobczyk W., Odpady z tworzyw sztucznych i ich recykling, Edukacja, Technika, Informatyka 2014, 1, 5, 348-353.
- [5] Wandrasz J., Wandrasz A., Paliwa formowane, biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych, Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2006.
- [6] <https://earth.org/plastic-pollution-animals/> (31.07.2022).
- [7] Li D., Research advance and countermeasures on marine microplastic pollution, Research Environmental Science 2019, 32, 21-26.
- [8] Li W.C., Tse H.F., Fok L., Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects, Science of the Total Environment 2016, 566-567, 333-349.
- [9] Barboza L.G.A., Vethaak A.D., Lavorante B.R.B.O., Lundebye A.K., Guilhermino L., Marine microplastic debris: an emerging issue for food security, food safety and human health, Marine Pollution Bulletin 2018, 133, 336-348.
- [10] Lithner D., Larsson A., Dave G., Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition, Science of the Total Environment 2011, 409, 3309-3324.
- [11] Yuan Z., Nag R., Cummins E., Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment – From marine to food systems, Science of the Total Environment 2022, 823, 153730.
- [12] Lusher A., Hollman P., Mendoza-Hill J., Microplastics in fisheries and aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety, FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper, 615, Rome 2017.
- [13] Europejska strategia na rzecz tworzyw sztucznych w gospodarce o obiegu zamkniętym, Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, Komisja Europejska, Strasburg 2018.
- [14] Plastics – the Facts 2021, An analysis of European plastics production, demand and waste data, <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf> (5.07.2022).
- [15] Plastics Europe 2020, Tworzywa sztuczne w obiegu zamkniętym - analiza sytuacji w Europie, <https://plasticseurope.org/pl/knowledge-hub/tworzywa-sztuczne-w-obiegu-zamknietym-analiza-sytuacji-w-europie/> (5.07.2022).
- [16] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/852 zmieniająca dyrektywę 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych.

- [17] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904 z dnia 5 czerwca 2019 r. w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko.
- [18] <https://www.epa.gov/smm/sustainable-materials-management-non-hazardous-materials-and-wastemanagement-hierarchy> (5.07.2022).
- [19] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy.
- [20] Czop M., Zintegrowany system zagospodarowania tworzyw sztucznych ze strumienia odpadów komunalnych, *Napędy i Sterowanie* 2016, 4, 114-119.
- [21] Filho W.L., Salvia A.L., Bonoli A., Saari U.A., Voronova V., Klöga M., Kumbhar S.S., Olszewski K., De Quevedo M.D., Barbir J., An assessment of attitudes towards plastics and bioplastics in Europe, *Science of the Total Environment* 2021, 755, 1, 142732.
- [22] https://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/raport_tworzywa_w_obiegu_zamkni_tym/s/10264379 (5.07.2022).
- [23] Aguado J., Serrano D.P., Miguel G.S., European trends in the feedstock recycling of plastic waste, *Global NEST Journal* 2007, 9, 1, 12-19.
- [24] Sasse F., Emig G., Chemical recycling of polymer materials, *Chemical Engineering & Technology* 1998, 21, 10, 777-789.
- [25] Jabłońska B., Kiełbasa P., Korenko M., Drózd T., Physical and chemical properties of waste from PET bottles washing as a component of solid fuels, *Energies* 2019, 12(11), 1-17.
- [26] Seebaluck V., Koussa W.B., Prospects for recycling of waste PET bottles in Mauritius, *University of Mauritius Research Journal* 2009, 15, 1, 334-349.
- [26] Association of Plastic Manufacturers in Europe (APME), An analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2002-2003, Brussels 2004.
- [27] La Mantia F. (ed.), *Handbook of Plastics Recycling*, Rapra Limited, Shrewsbury 2002.
- [28] Vane L.M., Rodriguez F., Selected aspects of poly(ethylene-terephthalate) solution behavior – application to a selective dissolution process for the separation of mixed plastics, *ACS Symposium Series Emerging, Technologies in Plastics Recycling* 1992, 513, 11, 147-162.
- [29] Zhao Y.B., Lv X.D., Ni H.G., Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review, *Chemosphere* 2018, 209, 707-720.
- [30] Sherwood J., Closed-loop recycling of polymers using solvents, *Johnson Matthey Technology Review* 2020, 64(1), 4-15.
- [31] <https://clariter.com/> (5.07.2022).
- [32] Solis M., Silveira S., Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment, *Waste Management* 2020, 105, 128-138.
- [33] Kumar S., Panda A.K., Singh R.K., A review on tertiary recycling of high density polyethylene to fuel, *Resources Conservation and Recycling* 2011, 55(11), 893-910.
- [34] Nikles D.E., Farahat M.S., New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: a review, *Macromolecular Materials and Engineering* 2005, 290(1), 13-30.
- [35] Ragaert K., Delva L., Van Geem K., Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management* 2017, 69, 24-58.
- [36] Tukker A., Plastic waste feedstock recycling, chemical recycling and incineration, *Rapra Review Reports, Report 148, RAPRA Technology I.TD., Shropshire* 2002.
- [37] <http://www.eastman.com/> (10.08.2022).
- [38] <https://www.dupont.com> (10.08.2022).
- [39] <https://www.shell.com> (10.08.2022).
- [40] Pielichowski K., Njuguna J., Thermal degradation of polymeric materials, *Rapra Technology Limited, Shropshire* 2005.
- [41] Gabbar H.A., Aboughaly M., Stoute, C.A.B., DC thermal plasma design and utilization for the low density polyethylene to diesel oil pyrolysis reaction, *Energies* 2017, 10(6), 784, 1-15.
- [42] Conesa J.A., Font R., Marcilla A., Garcia A.N., Pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor, *Energy Fuels* 1994, 8, 6, 1238-1246.
- [43] Kamisky W., Kim J.S., Pyrolysis of mixed plastics into aromatics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999, 51, 1-2, 127-134.

- [44] Williams P.T., Williams E.A., Pyrolysis of post consumed waste plastics for the recovery of btx-aromatics using a fluidized bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999, 51, 107-112.
- [45] Pinto F., Costa P., Gulyurtlu I., Cabrita I., Pyrolysis of plastic wastes, 1. Effect of plastic waste composition on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999, 51, 1-2, 39-55.
- [46] Serrano D.P., Aguado J., Escola J.M., Garagorri E., Performance of a continuous screw kiln reactor for the thermal and catalytic conversion of polyethylene-lubricating oil base mixtures, *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 44, 95-105.
- [47] Buekens A.G., Huang H., Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, *Resources Conservation and Recycling* 1998, 23, 3, 163-181.
- [48] Dogu O., Pelucchi M., Van de Vijver R., Van Steenberge P.H.M., D'hooge D.R., Cuoci A., Mehl M., Frassoldati A., Faravelli T., Van Geem K.M., The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions, *Progress in Energy and Combustion Science* 2021, 84, 1-59.
- [49] <https://plasticenergy.com/technology/#patented-technology/> (11.08.2022).
- [50] <https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/we-drive-sustainable-solutions/circular-economy/mass-balance-approach/chemcycling.html/> (11.08.2022).
- [51] Belgiorno V., De Feo G., Della Rocca C., Napoli R.M.A., Energy from gasification of solid wastes, *Waste Management* 2003, 23(1), 1-15.
- [52] Environmental Protection Agency, SITE Technology Capsule, Texaco Gasification Process, Office of Research and Development, Cincinnati 1995.
- [53] Brems A., Dewil R., Baeyens J., Zhang R., Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route, *Natural Science* 2013, 5, 6, 695-704.
- [54] Pourali M., Application of plasma gasification technology in waste to energy challenges and opportunities, *IEEE Transactions on Sustainable Energy* 2010, 1, 3, 125-130.
- [55] <https://przemyslirodowisko.pl/drugie-zycie-tworzywa-sztucznego/> (12.08.2022).
- [56] Międał A.R., Kijęński J., Kawalec A., Kędziora A., Rejewski P., Śmigiera E., Odzysk energetyczny materiałów odpadowych z tworzyw sztucznych, *Chemik* 2014, 68, 12, 1056-1073.

European trends in the recycling of plastic waste

Abstract: The production and consumption of plastics has increased significantly over the past decades, resulting in a huge stream of polymer waste. These wastes pollute the environment and pose a threat to animals and humans. Waste plastics can be used as resources for new products, closing the cycle of waste management. The total demand for plastics in Europe alone is around 40 million Mg per year. In 2020, 29.5 million Mg of plastic waste was generated in Europe, of which around 35% was recycled, over 40% was sent to energy recovery processes, and about 23% was landfilled. According to the *European Strategy for Plastics in a Circular Economy*, by 2025 European countries should recover 50% of the plastics contained in packaging waste. Two methods of recycling are currently used: mechanical and chemical. Mechanical recycling is suitable for homogeneous waste with a small amount of impurities. Solvent recycling is a variation and supplement to mechanical recycling. Chemical recycling is a promising technology that responds to the need to obtain new raw materials for the production of polymers and to intensify the recycling of plastics. Unlike mechanical recycling, chemical recycling introduces changes to the chemical structure of the polymer by means of chemical depolymerization, gasification, thermal cracking or catalytic conversion. Innovations in the field of chemical recycling will improve the quality of plastics. This will increase the scope of use of recyclates, and increase the amount of plastics in a closed circuit.

Keywords: plastic waste, plastic recycling, chemical recycling, thermal cracking, depolymerization

Rozdział 16

Perfluorowane związki chemiczne w środowisku wodno-ściekowym

Agata ROSIŃSKA, Anna GROBELAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: agata.rosinska@is.pcz.pl; anna.gobelak@pcz.pl

Streszczenie: Perfluorowane związki chemiczne (PFC) są to substancje niezwykle trwałe, odporne na biodegradację, nie ulegają metabolizmowi w organizmach, w związku z tym mają zdolność do kumulacji w łańcuchach pokarmowych. PFC charakteryzuje wysoki potencjał transportu dalekiego zasięgu, co tłumaczy ich globalną dystrybucję. PFC były produkowane od lat pięćdziesiątych XX wieku i były szeroko stosowane. Ich produkcja systematycznie wzrastała aż do 2002 roku, kiedy producenci wycofali ich wytwarzanie. PFC są wykrywane na całym świecie w wodach, ściekach, osadach i organizmach żywych. Uważa się, że głównym źródłem PFC w wodach powierzchniowych są oczyszczalnie ścieków (zarówno komunalnych, jak i przemysłowych). Stężenia PFC w ściekach i osadach ściekowych dochodzą odpowiednio do kilkuset ng/dm^3 i kilku tysięcy ng/g suchej masy. Niektóre analizy wykazały, że stężenia poszczególnych PFC w ściekach oczyszczonych są wyższe w porównaniu do ich zawartości w ściekach surowych, co wskazuje, że związki te mogą generować się z prekursorów w procesach biodegradacji. Wiele państw zaczęło wprowadzać akty prawne dotyczące regulacji występowania PFC w środowisku. W aktualnej Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 16 grudnia 2020 r. rozszerzono zakres badań wody ujmowanej do zaopatrzenia w wodę poprzez dodanie do parametrów obowiązkowych między innymi perfluorowanych związków alifatycznych.

Słowa kluczowe: perfluorowane związki chemiczne, woda, woda przeznaczona do spożycia, ścieki

Wprowadzenie

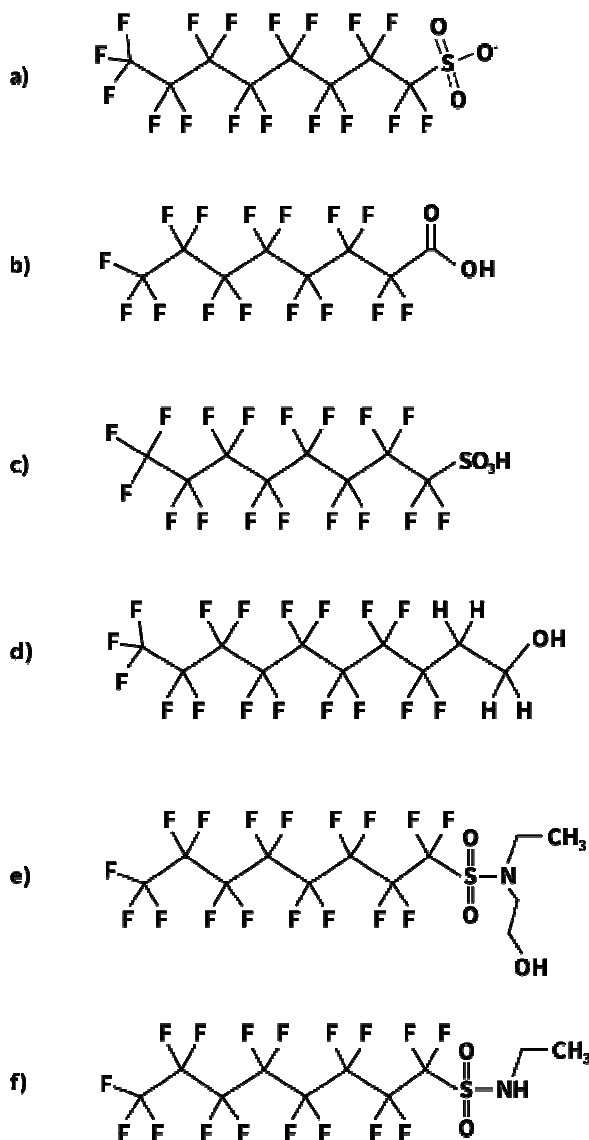
Obecność PFC w środowisku przyrodniczym oraz w organizmach zwierząt i ludzi w różnych miejscach na świecie wykryto około 2000 roku. Niektóre PFC zidentyfikowano w wodach powierzchniowych rzek, jezior, w morzach, oceanach, a także w organizmach ryb, ptaków i ssaków związanych z wodnym łańcuchem zależności troficznych odporności [1]. W przeciwieństwie do innych trwałych zanieczyszczeń organicznych, które mają tendencje do gromadzenia się w tkankach tłuszczowych, związki z grupy PFC zidentyfikowano we krwi (gdzie wiążą się z białkami surowicy) i narządach, takich jak wątroba, nerki, a także w tkance mięśniowej. W związku z narastającym problemem podwyższonego stężenia PFC w środowisku, ich specyficznymi właściwościami, a także brakiem lub niską skutecznością usuwania tych związków w procesach oczyszczania ścieków [2-6] czy uzdatniania wody

przeznaczonej do spożycia wiele państw zaczęło wprowadzać akty prawne dotyczące regulacji występowania PFC w środowisku. Z prawnego punktu widzenia sulfonian perfluorooktanu (PFOS) jest klasyfikowany jako związek bardzo trwały i toksyczny, wykazujący dużą zdolność do bioakumulacji, w związku z tym spełnia kryteria trwałych zanieczyszczeń organicznych zgodnie z Konwencją Sztokholmską. PFOS, jego sole i fluorek perfluorooktanosulfonylu zostały wpisane do załącznika B Konwencji Sztokholmskiej w 2009 roku [7]. Dziesięć lat później grupę PFC, w tym PFOA, jego sole i związki pokrewne wpisano do załącznika A Konwencji wraz z zaleceniami dalszej oceny innych PFC, w tym kwasu perfluoroheksanosulfonowego (PFHxS). W aktualnej Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 16 grudnia 2020 roku rozszerzono zakres badań wody ujmowanej do zaopatrzenia w wodę poprzez dodanie do parametrów obowiązkowych między innymi perfluorowanych związków alifatycznych oznaczonych w dyrektywie skrótem PFAS [8]. Dyrektywa ma zastosowanie od 12 stycznia 2021 r. i musi zostać włączona do porządku prawnego państw członkowskich do 12 stycznia 2023 r. (niektóre aspekty do 12 stycznia 2026 r.). Oznacza to, że wkrótce prawo polskie będzie zobligowane do dostosowania się do zaproponowanych przez UE wymogów badań parametrów chemicznych wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi między innymi o związki należące do PFAS.

16.1. Charakterystyka PFC

W cząsteczce perfluorowanego węglowodoru alifatycznego w miejsce atomów wodoru w łańcuchu węglowym we wszystkich pozycjach przyłączony jest fluor. Perfluorowane związki organiczne mogą mieć łańcuch węglowy zarówno prosty, jak i rozgałęziony, co skutkuje możliwością występowania izomerów, które z kolei mogą znacznie różnić się niektórymi właściwościami. Podstawienie atomów wodoru w łańcuchu alifatycznym około 20 razy cięższymi atomami fluoru wpływa na właściwości związków perfluorowanych, takie jak np. znacznie większa sztywność łańcucha związków fluorowanych czy energia wiązania C-F rosnąca ze wzrostem liczby podstawników fluorowych. Ponadto, perfluorowane związki organiczne mogą mieć zarówno prosty, jak i rozgałęziony łańcuch węglowy, co skutkuje możliwością występowania izomerów, które z kolei mogą znacznie różnić się niektórymi właściwościami. Do tej grupy związków należą sulfoniany (np. sulfonian perfluorooktanu – PFOS), sulfonamidy (np. PFOSA), jak też kwasy karboksylowe (np. perfluoroalkilokarboksylowe – PFCA, perfluoroalkilosulfonowy – PFSA czy perfluorooktanowy – PFOA) oraz ich estry, sole i fluorki. Struktury chemiczne niektórych ważnych PFC przedstawiono na rysunku 16.1 oraz w tabeli 16.1. Związki perfluorowane nazywane są przez niektórych badaczy perfluorowanymi kwasami tłuszczowymi (PFFA) – syntetycznymi analogami kwasów tłuszczowych, są nimi przede wszystkim perfluorowane kwasy karboksylowe (PFCA). Specyficzna budowa PFC powoduje, że substancje te są niezwykle trwałe, odporne na biodegradację, nie

ulegają metabolizmowi w organizmach, w związku z tym mają zdolność do kumulacji w łańcuchach pokarmowych. PFC charakteryzuje wysoki potencjał transportu dalekiego zasięgu, to z kolei tłumaczy ich globalną dystrybucję. W grupie PFC najczęściej badane są perfluorowane sulfoniany i perfluorowane karboksylany. PFOS o dłuższych łańcuchach mają znacznie większy okres półtrwania w porównaniu z PFOA i homologami o krótszych łańcuchach [2]. Przykładowo okres półtrwania PFOA wynosi 3,8 lat, a PFOS 5,4 roku [3].



a) sulfonian perfluorooktanu (PFOS), b) kwas perfluorooktanowy (PFOA), c) kwas perfluorooktano-sulfonowy (PFOS), d) 1-hydroksyetano-2-perfluorooktanol (8:2 FTOH), e) N-etylo perfluorooktan sulfonamidotanol (NEtFOSE), f) N-etylofluorooktanosulfonamid (NEtFOSA)

Rys. 16.1. Wzory strukturalne niektórych typowych związków perfluorowanych [4, 5]

Tabela 16.1. Wzory i akronimy podstawowych PFC [6]

Lp.	Nazwa związku	Akronim	Wzór strukturalny	Masa cząsteczkowa
1	Kwas perfluorobutanowy	PFBA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$	252,05
2	Kwas perfluoropentanowy	PFPA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$	264,05
3	Kwas perfluoroheksanowy	PFHeA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$	314,05
4	Kwas perfluoroheptanowy	PFHpA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COOH}$	364,06
5	Kwas perfluorooktanowy	PFOA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$	414,07
6	Kwas perfluorononanowy	PFNA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COOH}$	464,08
7	Kwas perfluorodekanowy	PFDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$	514,09
8	Kwas perfluoroundekanyowy	PFUnDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{COOH}$	564,09
9	Kwas perfluorododekanowy	PFDoDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$	614,10
10	Kwas perfluorotridekanowy	PFTTrDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{COOH}$	664,11
11	Kwas perfluorotetradekanyowy	PFTTeDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}\text{COOH}$	714,12
12	Sulfonian perfluorobutanu	PFBS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$	338,19
13	Sulfonian perfluoropentanu	PFPS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_3\text{Na}$	412,10
14	Sulfonian perfluoroheksanu	PFHx	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$	422,10
15	Sulfonian perfluoroheptanu	PFHpS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3\text{Na}$	472,10
16	Sulfonian perfluorooktanu	PFOS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3\text{Na}$	522,10
17	Sulfonian perfluorodekanu	PFDS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{SO}_3\text{Na}$	622,13

PFC były produkowane od lat pięćdziesiątych XX wieku i są szeroko stosowane. Wynika to z ich wyjątkowych właściwości fizyczno-chemicznych, np. odporności chemicznej, stabilności termicznej, odporności na utlenianie, niskiej swobodnej energii powierzchniowej, właściwości powierzchniowo czynnych [2]. Produkcja PFC systematycznie wzrastała aż do 2002 roku, kiedy producenci wycofali ich wytwarzanie. Na podstawie danych dotyczących światowej produkcji materiałów opartych na POSF i okresu ich użytkowania od 1960 do 2002 roku globalną emisję perfluorokarboksylanów (PFCA) szacuje się od 20 do 130 ton [9].

PFC znalazły zastosowanie komercyjne i przemysłowe najczęściej jako: wysokospawne piany gaśnicze, hydrożele aplikowane na otwarte rany, kremy ochronne, środki poślizgowe w metalurgii, impregnaty do obuwia i tkanin (np. odzież nieprzemakalna), w produktach teflonowych (np. w patelniach i garnkach). Związki perfluorowane są również powszechnie stosowane jako składniki opakowań do żywności odpornych na tłuszcz, a także w szerokiej gamie produktów do czyszczenia i produktach higieny osobistej, w tym w szamponach, niciach i innych środkach dentystrycznych, a także w pastach do podłóg, woskach [9].

PFOS i jego prekursorzy oraz związki pokrewne mają wiele zastosowań, od olejowych i wodnych impregnatów do dywanów, tekstyliów, przedmiotów skórzanych, papieru, materiałów do pakowania żywności, a także wykorzystywane są w urządzeniach fotograficznych oraz w różnych środkach czyszczących, kosmetykach i pianach przeciwpożarowych. Sól amonowa PFOA jest stosowana głównie jako

niezbędny środek pomocniczy w produkcji niektórych fluoropolimerów, takich jak politetrafluoroetylen (PTFE), w mniejszym stopniu ma zastosowanie przemysłowe jako dodatek antystatyczny oraz w przemyśle elektronicznym [10].

Oszacowano, że większość emisji tych związków do środowiska przypada na środowisko wodne (98%), a pozostała część emitowana jest do atmosfery [9]. Istnieją zarówno bezpośrednie, jak i pośrednie źródła emisji PFC do środowiska. Źródła bezpośrednie wynikają z produkcji i stosowania PFC, a źródła pośrednie to takie, w których związki powstają w reakcjach chemicznych jako zanieczyszczenia reakcyjne lub w których substancje mogą rozpaść się do PFC [10].

Biorąc pod uwagę ich toksyczność dla ludzi, badania powiązały wpływ PFC z niekorzystnymi skutkami wpływającymi na wzrost, wagę urodzeniową, zaburzenia płodności, zjawiska wczesnej menopauzy u kobiet, karcynogenezy i niewydolności tarczycy [11]. Wśród PFC kwas perfluorooktanosulfonowy i kwas perfluorooktanowy budzą największe obawy ze względu na ich kumulację w matrycach środowiskowych oraz w organizmach ludzi [2, 4].

16.2. Występowanie PFC w środowisku wodnym

PFC są wykrywane na całym świecie zarówno w wodach podziemnych, powierzchniowych, morzach i oceanach, jak i w wodzie przeznaczonej do spożycia. Według Eschauzier i innych, głównym źródłem PFC w wodach powierzchniowych są oczyszczalnie ścieków (zarówno komunalnych, jak i przemysłowych) [12]. Wiadomo, że związki te przedostają się ze składowisk odpadów, odcieków z gleb wzbogacanych osadami ściekowymi oraz infiltrują z pian gaśniczych stosowanych podczas szkoleń straży pożarnej. Wycieki z rur kanalizacyjnych i miejskich spływów powierzchniowych są kolejnymi potencjalnymi źródłami, podobnie jak wymiana związków między wodami powierzchniowymi a podziemnymi [13, 14]. Również woda deszczowa może wychwytywać unoszące się w powietrzu PFC lub ich prekursorów, co przyczynia się do obecności tych związków w wodach powierzchniowych. W wodach podziemnych źródła tych związków nadal nie są wystarczająco zbadane. W tabeli 16.2 przedstawiono zakresy stężeń PFOS i PFOA w wodach różnych regionów świata. W Europie stężenia PFC w wodach powierzchniowych mieściły się od 60 do 1300 ng/dm³. Loos i inni monitorowali stężenia PFC w wybranych odcinkach rzeki Pad (Włochy) i jej głównych dopływach [15]. W rzece Tanaro w pobliżu miasta Alessandria Autorzy oznaczyli wysokie stężenia PFOA (ok. 1300 ng/dm³), w rzece Pad w zakresie od 60 do 337 ng/dm³. Stężenie PFOA w pobliżu ujścia rzeki w Ferrarze wynosiło od 60 do 174 ng/dm³. W 2006 roku Autorzy, wykorzystując dane o przepływie w rzece równe 920 m³/s, obliczyli, że do Morza Adriatyckiego wprowadzano około 0,3 kg PFC/h lub 2,6 ton PFC/rok. Badając stężenia PFC w ujściach 13 innych rzek w Europie, w tym Renu, Dunaju, Łaby, Odry, Sekwany i Loary, wykazano, że stężenia PFOA w rzece Pad stanowiły dwie trzecie stężeń wszystkich analizowanych PFC, których zawartość była na znacznie niższym poziomie [14].

Tabela 16.2. Zakres stężeń PFOS i PFOA w wodach środowiskowych [14]

Kraj/Region	PFOS, ng/dm ³	PFOA, ng/dm ³
Europa		
Jeziro Maggiore (Włochy)	9	3
Rzeka Pad (Włochy)	10	60-1300
Niemcy	1-195	0,7-250
EA GW ^a (Wielka Brytania)	< 100 do 6300	< 100 do 600
EA SWAD ^b (Wielka Brytania)	< 100 do 14500	< 100 do 340
EA TRBM ^c (Wielka Brytania)	< 100 do 33900	< 100 do 2000
WRc (Wielka Brytania)	< 11 do 208	< 24 do 370
USA		
Kalifornia	20-190	10-190
Karolina Północna	132	287
Kentucky	7,0-149	22-334
Georgia	1,8-22	1-227
Korea Południowa	2,4-651	0,9-62
Chiny		
Rzeka Pearl	0,99-99	0,85-13
Rzeka Jangcy	< 0,01 do 14	2-260
Japonia		
Osaka	0,26-22	5,2-92
Rzeka Yodo	0,4-123	4,2-2600
Rzeka Tsurumi	180	13-16
Kyoto	< 5,2 do 10	7,9-110
Inne	0,24-37,3	0,10-456
Korea Południowa		
Korea Południowa	2,4-651	0,9-62

^a Agencja Ochrony Środowiska, monitoring wód podziemnych

^b Dyrektywa Agencji Ochrony Środowiska w sprawie poboru wód powierzchniowych, monitoring miejsc w pobliżu punktów poboru wody do picia

^c Agencja Ochrony Środowiska, monitorowanie oparte na ryzyku, głównie monitorowane próbki to ścieki z oczyszczalni ścieków lub z rzek odbierających takie ścieki

Konwick i inni porównali stężenia PFOS i PFOA w rzece Conasauga (USA), które wynosiło odpowiednio 192-318 ng/dm³ oraz 253-1150 ng/dm³ [16]. Poziomy stężenie PFOS i PFOA w rzece Altamaha były znacznie niższe i wynosiły odpowiednio 2,6-2,7 i 3,0-3,1 ng/dm³ [14].

Maksymalne stężenie PFOS w głównych rzekach i jeziorach Korei Południowej (rzeki Namhan, Bukhan, Nakdong, Nam, Yesongsan i jezioro Sangsa) było równe 15 ng/dm³. Stężenia PFOS i PFOA w badanych próbkach nie przekraczały określonych poziomów ostrych lub przewlekłych skutków dla organizmów wodnych [17].

W próbkach wody pobranych z rzek Pearl i Jangcy (Chiny) oznaczono 14 perfluorowanych związków (w tym PFOS i PFOA). Stężenie PFOS wynosiło od 0,9 do 99 ng/dm³ oraz od 0,01 do 14 ng/dm³ odpowiednio w rzece Pearl i Jangcy, podczas gdy stężenie PFOA w tych rzekach wynosiło odpowiednio 0,85-13 i 2,0-260 ng/dm³. Próbkę z rzeki Jangcy w pobliżu Szanghaju, głównego regionu przemysłowego w Chinach, charakteryzowały się najwyższym stężeniem tych związków [18].

W próbkach wody z rzeki Tama (Japonia) stężenia PFOS, PFOA oraz kwasu perfluoroheksanowego (PFHxA) i perfluorononanowego (PFNA) wynosiły odpowiednio: 5,1; 3,7; 3,0 i 2,8 ng/dm³ [19]. PFOS i PFOA były monitorowane również w dorzeczu rzeki Yodo (Japonia), ich stężenia wynosiły odpowiednio 0,4-123 i 4,2-2600 ng/dm³. Senthilkumar i inni (2007) badali stężenia PFOA i PFOS w próbkach wody z rzeki Kioto (Japonia), które wynosiły odpowiednio 7,9-11 i 5,2-10 ng/dm³ [20]. Zushi i inni badali próbki wody rzecznej i ścieków wzdłuż rzeki Tsurumi (Japonia) [21]. Autorzy wykazali, że ogólny ładunek PFC zwiększał się wraz ze wzrostem prędkości przepływu rzeki, natomiast stężenia PFOS i PFOA nie zmieniały się. Obciążenia PFC w spływach deszczowych oszacowano na 2-11 razy większe niż w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni do rzeki. Powyższe rezultaty są sprzeczne z większością innych badań, według których podwyższone stężenia PFOS lub PFOA związane są z punktowymi źródłami zanieczyszczeń.

PFC, podobnie jak inne rodzaje zanieczyszczeń, są wprowadzane do mórz i oceanów z rzekami oraz z oczyszczonymi lub nieoczyszczonymi ściekami. Po uwolnieniu do środowiska PFC są rozcieńczane w otwartych wodach morskich. Gómez i inni badali próbki pobrane z północnej Hiszpanii, w tym Morza Śródziemnego. Stężenie PFC w wodzie wynosiło od 0,06 do 10,9 ng/dm³ [22]. W osadach i omułkach wykazano niewielką akumulację PFC w zakresie odpowiednio od 0,01 do 0,13 i 0,01-0,06 ng/g s.m. W próbkach dominowały PFOS i PFOA. Badania przeprowadzone w Stanach Zjednoczonych (Kentucky) wykazały, że zrzuty PFC do morza wynosiły od 2,22 do 3,11 g/dzień [23]. Natomiast dzienne zrzuty PFC do północno-zachodniej części Morza Śródziemnego wynosiły 190 g/dzień [24]. Obecność PFC wykazano również w wodach przybrzeżnych Zatoki Tokijskiej (Japonia) [25], z kolei w wodach otwartych Pacyfiku oraz północnego i środkowego Oceanu Atlantyckiego stężenie PFC było 100-1000 razy niższe niż w wodach morskich. Osady i głębokie wody oceaniczne zostały uznane jako rezerwuary PFC [10, 25]. Jednak wciąż jest mało danych o źródłach i bilansie masy PFC w strefie przybrzeżnej [22].

Występowanie związków perfluorowanych w odległych lokalizacjach morskich budzi obawy i wskazuje na potrzebę badań nad źródłami śladowymi i drogami migracji tych związków do oceanów. Yamashita i inni opracowali czułą metodę, dzięki której można wykrywać na poziomie kilku pg/dm³ stężenia takich związków, jak np.: PFOS, PFOA, perfluoroheksanosulfonian (PFHS), perfluorobutanosulfonian (PFBS), PFNA i PFOSA [25]. Metodę wykorzystano do analizy próbek wody morskiej pobranych podczas międzynarodowych rejsów badawczych w latach 2002-2004 po środkowej i wschodniej części Oceanu Spokojnego (19 lokalizacji), Morzu Południowochińskim i Morzu Sulu, północnym i środkowym Oceanie Atlantyckim oraz Morzu Labradorским. Dodatkowo zbadano 50 próbek przybrzeżnej wody morskiej z kilku krajów azjatyckich (Japonii, Chin, Korei). Stężenia PFOA w próbkach

wody pobranych z obszarów przybrzeżnych Japonii wynosiły od kilku tysięcy pg/dm^3 , natomiast w środkowej części Oceanu Spokojnego do kilkudziesięciu pg/dm^3 . PFOA był głównym zanieczyszczeniem zidentyfikowanym w wodach oceanicznych, na drugim miejscu był PFOS.

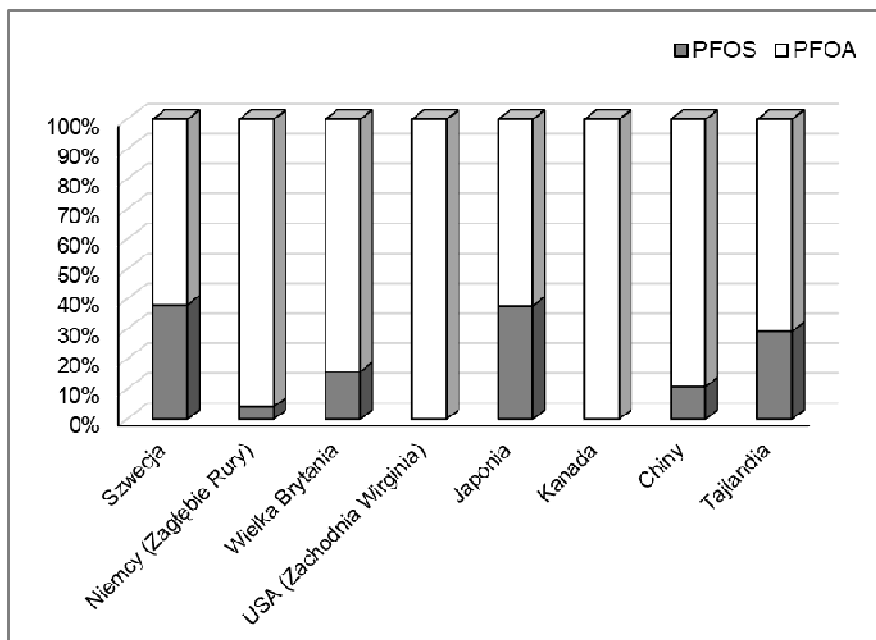
Ciągłe wprowadzanie PFC do wód rzek, jezior, mórz i oceanów prowadzi do akumulacji tych związków w organizmach wodnych, co może mieć negatywne konsekwencje dla flory i fauny wodnej [2]. Wykazano, że PFOS i PFOA bioakumulują się w rybach. Prowadzono wiele badań oznaczania PFC w organizmach ryb słodkowodnych, morskich oraz owoców morza. Generalnie, w organizmach ryb stwierdzono wyższe stężenia PFOS niż PFOA [4]. Różnice między stężeniem PFOS a PFOA u ryb mogą sugerować niższy potencjał PFOA do bioakumulacji niż PFOS [26]. Wykazano, że w rybach złowionych na terenie, na którym znajdował się znany punkt źródła PFC (zakłady przemysłowe produkujące fluoropolimery), stężenia PFC były wyższe. Przykładowo, w organizmach ryb pobranych ze zbiornika wodnego w pobliżu źródła PFOA, tj. zakładu produkcyjnego w Bawarii, stężenie PFOA wynosiło od 3,0 do 52,5 ng/g . Badania prowadzone w 2006 roku w Nadrenii (Północna-Westfalia, Niemcy) wykazały najwyższe stężenia PFOS (1100 ng/g) w filecie z pstrąga ze stawu hodowlanego w pobliżu źródła punktowego.

16.2.2. PFC w wodzie przeznaczonej do spożycia

Badania potwierdzają, że stężenia PFC w wodzie przeznaczonej do spożycia są na niskim poziomie – rzędu ng/dm^3 pod warunkiem, że w pobliżu ujęć wody nie znajdują się duże źródła punktowe tych zanieczyszczeń. Zakres oznaczonych stężeń PFOS i PFOA w wodach przeznaczonych do spożycia w różnych regionach świata przedstawiono na rysunku 16.2. W USA w Zachodniej Wirginii maksymalne stężenie PFOA wynosiło 3550 ng/dm^3 , w Japonii 84 ng/dm^3 , a stężenie PFOS 51 ng/dm^3 .

We Włoszech przeprowadzono badania zawartości PFOS i PFOA w wodzie przeznaczonej do spożycia oraz w wodzie pobranej z jeziora Maggiore, do którego odprowadzano zrzuty rolnicze oraz ścieki komunalne i przemysłowe [15]. Wykazano, że stężenia PFOS i PFOA w jeziorze Maggiore były na niskim poziomie, odpowiednio 8 i 3 ng/dm^3 , podobnie jak w wodzie przeznaczonej do spożycia. W Anglii prowadzono analizy zawartości PFOS i PFOA w wodach surowych i uzdatnionych oraz badania wpływu zmian sezonowych na ich stężenia. Próbkę pobrano z 20 miejsc, w tym z pięciu punktów kontrolnych niskiego ryzyka oraz 15 próbek wód uzdatnionych z miejsc wysokiego ryzyka [27]. Miejsca poboru obejmowały szereg nizinnych i wyżynnych wód powierzchniowych oraz źródła wód podziemnych. Analizowano również próbki wody podawane różnym metodom uzdatniania. Kontrolne lokalizacje niskiego ryzyka znajdowały się na obszarach wiejskich, podczas gdy punkty wysokiego ryzyka znajdowały się w pobliżu terenów przemysłowych lub lotnisk cywilnych i wojskowych. PFOS nie wykryto w żadnym z punktów kontrolnych (granica detekcji = 10 ng/dm^3). W 15 miejscach wysokiego ryzyka PFOS wykryto w czterech punktach zarówno w wodach surowych, jak i uzdatnionych (maksymalne stężenie wynosiło: 208, 76, 23 i 28 ng/dm^3), bez wyraźnych różnic sezonowych. Wnioski dotyczące obecności PFOA w badanych próbkach nie były jednoznaczne. W próbkach, w których wykryto PFOS, źródła wody pochodziły głównie z warstw

wodonośnych i, jak się spodziewano, przyczyną zanieczyszczenia PFOA były źródła punktowe. Ponadto nie zaobserwowano widocznej korelacji między występowaniem PFOS lub PFOA a stosowanymi metodami uzdatniania lub dezynfekcji wody (gazowy chlor lub podchloryn). W próbkach, w których wykryto PFOS, wykazano nieznaczne różnice stężeń w wodach surowych i uzdatnionych.



Rys. 16.2. Maksymalne stężenia PFOS i PFOA oznaczone w wodzie przeznaczonej do spożycia [14]

Badania prowadzone w 2006 roku w Niemczech wykazały obecność 12 perfluorowanych środków powierzchniowo czynnych zarówno w wodach powierzchniowych, jak i w wodach przeznaczonych do spożycia [28]. Próbkę wody powierzchniowej pobrano z rzek Ren, Ruhr i Moehne, a próbki wody do picia pochodziły z budynków publicznych w regionie Ren-Ruhr. W rzece Ren i jej dopływach suma najczęściej identyfikowanych siedmiu związków PFC była poniżej 100 ng/dm³. Najwyższe stężenia 12 PFC wykryto w Zagłębiu Ruhry (94 ng/dm³), wśród nich dominował PFOA. Również w próbkach z rzek Ruhra i Moehne w ich górnym biegu wykazano wysokie stężenia PFC równe odpowiednio 446 i 4385 ng/dm³. Monitorując miejsca o wysokich stężeniach PFC, główne źródło zanieczyszczenia zlokalizowano na terenie gruntów rolnych w pobliżu Brilon-Scharfenberg w regionie Sauerland. Uznano, że źródłem znacznego zanieczyszczenia środowiska PFC były odpady przemysłowe o wysokich stężeniach zanieczyszczeń, które stosowano jako „ulepszacz gleby” na gruntach rolnych. Szacuje się, że zanieczyszczanie gleby PFC trwało kilka lat. Maksymalne stężenie PFC w wodzie przeznaczonej do spożycia wykryto w Arnberg Heheim (Niemcy), które wynosiło 598 ng/dm³, przy czym najczęściej identyfikowanym związkiem był PFOA. Również w tym przypadku stężenia PFC

w wodzie przeznaczony do spożycia były porównywalne do ich stężenia w wodzie powierzchniowej, co sugeruje, że procesy uzdatniania wody nie były w pełni skuteczne w usuwaniu tych związków [28].

W związku z wykazaniem obecności PFOA w niemieckich wodach przeznaczonych do spożycia nawet na poziomie $0,64 \text{ g/dm}^3$ Niemiecka Komisja ds. Wody do Picia jako pierwsza na świecie w czerwcu 2006 roku ustanowiła dla PFC zalecaną wartość dla bezpiecznego narażenia na całe życie na poziomie $0,3 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ (suma PFOA i PFOS). Od tego roku inne państwa zaczęły wprowadzać podobne akty prawne, m.in. Inspektorat Anglii i Walii ds. Wody do Picia, Ministerstwo Zdrowia Minnesoty (w 2007 r.) i Departament Ochrony Środowiska stanu New Jersey (w 2007 r.) [29]. W 2007 roku Inspektorat Anglii i Walii ds. Wody do Picia opublikował wytyczne dla PFOS i PFOA w wodzie przeznaczony do spożycia dla ludzi z wartościami stężeń tych związków od $0,3$ do $9,0 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$. Dodatkowo wprowadził zalecenie obniżenia stężeń tych związków np. poprzez wycofywanie pian gaśniczych na bazie PFOS. Departament Ochrony Środowiska stanu New Jersey określił jeszcze bardziej rygorystyczną wartość dopuszczalnego stężenia PFOA ($0,04 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$) w wodzie przeznaczony do spożycia przez ludzi w porównaniu do wartości ustalonej w Niemczech i Anglii [14]. W Europie skład ilościowo-jakościowy PFAS w wodzie przeznaczony do spożycia przez ludzi reguluje Dyrektywa (UE) 2020/2184. W dyrektywie tej, obowiązującej od 12 stycznia 2021 roku, w załączniku I, pt. „Minimalne wymagania dotyczące wartości parametrycznych wykorzystywanych do oceny jakości wody przeznaczony do spożycia przez ludzi” części B (parametry chemiczne) dodano grupę PFAS jako tzw. „PFAS ogółem”, co oznacza całkowitą zawartość substancji per- i polifluoroalkilowych, dla których wartość dopuszczalna w wodzie przeznaczony do spożycia przez ludzi wynosi $0,5 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$. Ta wartość parametryczna ma zastosowanie dopiero po opracowaniu wytycznych technicznych dotyczących monitorowania tego parametru zgodnie z art. 13 ust. 7. Państwa członkowskie mogą wtedy zdecydować, czy będą stosowały jeden z parametrów, tj. „PFAS ogółem” lub „Suma PFAS”, czy obydwie. „Suma PFAS” oznacza sumę wymienionych w załączniku III część B pkt. 3 substancji per- i polifluoroalkilowych uznawanych za powód do obaw w odniesieniu do wody przeznaczony do spożycia przez ludzi. Jest to podzbiór substancji „PFAS ogółem”, które zawierają część perfluoroalkilową z co najmniej trzema atomami węgla (tj. $-\text{C}_n\text{F}_{2n-}$, $n \geq 3$) lub część eteru perfluoroalkilowego z co najmniej dwoma atomami węgla (tj. $-\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{OC}_m\text{F}_{2m-}$, n i $m \geq 1$) [8].

16.3. Występowanie PFC w ściekach

Przez wiele lat lekceważono obecność PFC w wodach i ściekach [2, 30]. Dopiero od około 15 lat prowadzi się szczegółowy monitoring danych dotyczących występowania PFC w dopływach do oczyszczalni ścieków, ściekach oczyszczonych, jak też w osadach ściekowych. Większość tych danych pochodzi z USA [31, 32], Azji [33, 34] oraz z krajów Europy Północnej [35-37]. Natomiast nadal jest mało przykładów badań dotyczących obszaru śródziemnomorskiego [6] oraz Australii [38] i nie ma informacji dotyczących krajów afrykańskich. Większość badań koncentrowała się

głównie na PFOS i PFOA [6, 39]. Niektóre analizy wykazały, że stężenia poszczególnych PFC w ściekach oczyszczonych są wyższe w porównaniu do ich zawartości w ściekach surowych [6], co wskazuje, że związki te mogą generować się z prekursorów w procesach biodegradacji.

Przeprowadzone badania zawartości PFC w ściekach dotyczyły również sezonowości zmian stężeń tych związków [6, 17, 23]. Na podstawie opublikowanych wyników nie stwierdzono dużych sezonowych wahań stężeń PFC. W literaturze jest niewiele danych dotyczących rozkładu PFC między fazą wodną i zawiesinową ścieków surowych [6]. W fazie zwiesinowej wykryto głównie: PFDoA, PFTeDA, PFHpS, PFDS i PFOSA, podczas gdy w fazie wodnej dominowały: PFHpA, PFOA, PFNA i PFHxS. Rezultaty badań wskazują na konieczność analizowania PFC zarówno w fazie rozpuszczonej, jak i w zawiesinie, w celu uniknięcia niedoszacowania poziomów PFC w ściekach.

Według danych literaturowych, stężenia PFC w ściekach i osadach ściekowych dochodzą odpowiednio do kilkuset ng/dm^3 i kilka tysięcy ng/g suchej masy. W przypadku ścieków nieoczyszczonych najwyższe stężenia PFOS, PFOA i PFOSA wynosiły odpowiednio: 465,4; 638,2 i 615 ng/dm^3 . Stężenia innych PFC, w tym PFPeA, PFHxA, PFNA, PFDA, PFTrDA i PFDS, oznaczono w ilościach do 453,0 ng/dm^3 (PFTrDA). Wyższe stężenia PFOA odnotowano w ściekach lub osadach ściekowych w niektórych oczyszczalniach ścieków w Singapurze, Korei, na Tajwanie, w Grecji i USA. Dla PFOS wyższe stężenia wykazano w Hongkongu, na Tajwanie, Japonii, Singapurze, Tajlandii, Szwajcarii i USA. Podwyższone stężenia PFOA i PFOS obserwowane w tych oczyszczalniach ścieków mogą być powiązane z gęstością zaludnienia, a także z różnicami w stylu życia ludzi i rodzajem ścieków, które trafiają do danej oczyszczalni [40].

W ściekach nieoczyszczonych w USA maksymalna zawartość PFOS i PFOA wynosiła odpowiednio 400 ng/dm^3 [31] i 184 ng/dm^3 [23]. Stężenia innych PFC nie przekraczały 31 ng/dm^3 (PFHxA). W ściekach oczyszczonych w czterech oczyszczalniach ścieków w Kalifornii wykazano obecność PFOS i PFOA. Stężenie PFOS wahało się od 20 do 190 ng/dm^3 , a PFOA od 12 do 180 ng/dm^3 . D'eon i inni oznaczyli stężenia PFC w próbkach ścieków pochodzących z siedmiu oczyszczalni ścieków w Kanadzie [41]. We wszystkich próbkach wykryto niskie stężenia PFC. Wśród badanych związków dominował PFOA w zakresie od 5800 (± 300) do 180 000 ($\pm 11 000$) pg/dm^3 . Furl i inni oznaczyli całkowite stężenie 13 PFC w próbkach ścieków pobranych z czterech STP w stanie Waszyngton, które wynosiło od 62,3 do 418 ng/dm^3 [42].

W przypadku europejskich miast w Niemczech, Szwajcarii, Danii, Hiszpanii i Grecji stężenia PFOS i PFOA w ściekach surowych nie przekraczały 449 ng/dm^3 [43] i 513 ng/dm^3 [44]. W badaniach dotyczących występowania PFC w europejskich ściekach [6, 39, 43] wykryto wysokie stężenia, głównie PFC o krótszych łańcuchach, tj. PFPeA, PFHxA i PFBS, których stężenia wynosiły odpowiednio: 209,4; 57,4 i 57,9 ng/dm^3 .

Obecność PFC w australijskich ściekach potwierdziły tylko badania prowadzone przez Thompsona i innych. Autorzy analizowali próbki ścieków wypływających z oczyszczalni ścieków oraz próbki wody ze stacji uzdatniania wody. Wśród dzie więciu PFC wykryto obecność PFOS i PFOA. Stężenia PFOS i PFOA w ściekach

wahały się odpowiednio do 38,6 i 27 ng/dm³, a w wodzie odzyskanej odpowiednio do 0,7 i 12 ng/dm³. Stężenia PFC w wodzie po procesie odwróconej osmozy były poniżej detekcji (0,4-1,5 ng/dm³) [38].

Obecność PFC wykazano również w ściekach krajów azjatyckich, w których dominowały PFOS i PFOA. W szczególności w miejskiej STP w regionie Kanto (Japonia) stężenia PFOS i PFOA w próbkach pobranych na wlocie wahały się odpowiednio do 40 i 37,4 ng/dm³, podczas gdy w próbkach pobranych na wylocie stężenie PFOS wynosiło od 0,9 do 8,9 ng/dm³, a PFOA od 3,4 do 49,2 ng/dm³ [45]. W tych samych badaniach odnotowano znacznie wyższe stężenia PFOS i PFOA w ściekach doprowadzanych do oczyszczalni, do której trafiają głównie ścieki przemysłowe. Stężenie PFOS wahało się do 68,1 ng/dm³ i 5,7 ng/dm³ odpowiednio w próbkach pobranych na dopływie i odpływie z oczyszczalni, podczas gdy stężenie PFOA wynosiło odpowiednio od 4,3 do 615 ng/dm³ i od 6,4 do 591 ng/dm³. Dane dotyczące podwyższonych stężeń PFOS i PFOA w ściekach przemysłowych potwierdziły, że większość PFC pochodzi z zakładów produkcji fluorochemicznej. Yu i inni oznaczyli stężenia PFOS i PFOA w dwóch miejskich oczyszczalniach ścieków w Singapurze, których wartości wynosiły odpowiednio od 7,3 do 461,7 ng/dm³ oraz od 15,8 do 1057,1 ng/dm³ [46]. Kim i inni zbadali występowanie PFC w ściekach pobranych z 15 oczyszczalni ścieków w Korei, które przyjmują ścieki bytowe, przemysłowe i ścieki mieszane (przemysłowe i bytowe). Autorzy zauważyli, że stężenia PFC były wyższe w ściekach przemysłowych niż w ściekach bytowych. Wysokie poziomy PFOA (> 1100 ng/dm³) wykryto w ściekach mieszanych [33].

Podsumowanie

PFC to substancje niezwykle trwałe, odporne na biodegradację, nie ulegają metabolizmowi w organizmach, w związku z tym mają zdolność do kumulacji w łańcuchach pokarmowych. PFC charakteryzuje wysoki potencjał transportu dalekiego zasięgu, to z kolei tłumaczy ich globalną dystrybucję. W literaturze opublikowano dane dotyczące występowania i zakresu stężeń PFC w różnych matrycach środowiskowych, w tym w wodzie przeznaczonej do spożycia, wodach powierzchniowych, w ściekach surowych i oczyszczonych oraz osadach ściekowych. Z drugiej strony pomimo częstego wykrywania PFC zarówno w ściekach doprowadzanych, jak i odprowadzanych z oczyszczalni ścieków jest niewiele informacji dotyczących generowania PFC podczas procesów oczyszczania ścieków, a przede wszystkim zakresu stężeń ich prekursorów, warunków sprzyjających biotransformacji, wytwarzania PFC, mechanizmów ich rozpadu i kinetyki powstawania. W związku z narastającym problemem podwyższonego stężenia PFC w środowisku wiele państw zaczęło wprowadzać akty prawne dotyczące regulacji PFC w środowisku. W aktualnej Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 16 grudnia 2020 roku rozszerzono zakres badań wody ujmowanej do zaopatrzenia w wodę poprzez dodanie do parametrów obowiązkowych między innymi PFAS. W związku z powyższym prawo polskie

będzie zobligowane do dostosowania się do zaproponowanych przez UE wymogów badań parametrów chemicznych wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi między innymi o związki należące do PFAS. Przed naukowcami stoją więc kolejne wyzwania dotyczące opracowania skutecznych metod ich usuwania.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Wolny A., Krupa K., Narażenie populacji na perfluorowane związki alifatyczne – świadomość zagrożeń, *Journal of Ecology and Health* 2012, 16, 1, 10-15.
- [2] Arvaniti O.S., Stasinakis A.S., Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment, *Science of the Total Environment* 2015, 524-525, 81-92.
- [3] Olsen G.W., Burris J.M., Ehresman D.J., Froehlich J.W., Seacat A.M., Butenhoff J.L., Zobel L.R., Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers, *Environmental Health Perspective* 2007, 115, 1298-1305.
- [4] Fromme H., Tittlemier S.A., Völkel W., Wilhelm M., Twardella D., Perfluorinated compounds – Exposure assessment for the general population in western countries, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 2009, 212, 239-270.
- [5] Trojanowicz M., Bojanowska-Czajka A., Bartosiewicz I., Kulisa K., Advanced oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances, *Chemical Engineering Journal* 2018, 336, 170-199.
- [6] Arvaniti O.S., Ventouri E.I., Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients, *Journal of Hazardous Materials* 2012, 24-31.
- [7] Yeung L.W.Y., Yamashita N., Falandysz J., Legacy and emerging perfluorinated and polyfluorinated compounds: An update, *Chemosphere* 2019, 237, 124506.
- [8] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [9] Falandysz J., Taniyasu S., Yamashita N., Jeczek L., Rostkowski P., Gulkowska A., Mostrag A., Walczykiewicz B., Zegarowski L., Zalewski K., Związki perfluorowane w środowisku przyrodniczym, żywności i organizmie człowieka, *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny* 2006, 57, 113-24.
- [10] Prevedouros K., Cousins I.T., Buck R.C., Korzeniowski S.H., Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates, *Environmental Science of Technology* 2006, 40, 32-44.
- [11] Rahman M.F., Peldszus S., Anderson W.B., Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review, *Water Resarch* 2014, 50, 318-340.
- [12] Eschauzier C., Beerendonk E., Scholte-Veenendaal P., de Voogt P., Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain, *Environmental Science of Technology* 2012, 46, 1708-1715.

- [13] Liu Y., Ma L., Yang Q., Li G., Zhang F., Occurrence and spatial distribution of perfluorinated compounds in groundwater receiving reclaimed water through river bank infiltration, *Chemosphere* 2018, 211, 1203-1211.
- [14] Rumsby P.C., Mclaughlin C.L., Hal T., Review Perfluorooctane sulphonate and perfluorooctanoic acid in drinking and environmental waters, *Philosophical Transaction of the Royal Society A* 2009, 367, 4119-4136.
- [15] Loos R., Gawlik B.M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S., Bidoglio G., EU wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environmental Pollution* 2009, 157, 561-568.
- [16] Konwick B.J., Tomy G.T., Ismail N., Peterson J.T., Fauver R.J., Higginbotham D., Fisk A.T., Concentrations and patterns of perfluoroalkyl acids in Georgia, USA surface waters near and distant to a major use source, *Environmental Toxicology and Chemistry* 2008, 27, 2011-2018.
- [17] Rostkowski P., Yamashita N., So I.M.K., Tanyasau S., Lam P.K.S., Falandysz J., Lee K.T., Kim S.K., Seong J.S., Im S.H., Newsted J.L., Jones P.D., Kannan K., Giesy K.J., Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa Industrial Zone and Lake Shihwa, South Korea, *Environmental Toxicology and Chemistry* 2006, 25, 2374-2380.
- [18] So M. et al., Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China, *Chemosphere* 2007, 68, 2085-2095.
- [19] Niu J., Chen J., Martens D., Henkelmann B., Quan X., Yang F., Seidlitz H.K., Schramm K.W., The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies*(L) Karst) needles, *Science of the Total Environment* 2004, 322, 231-241.
- [20] Senthilkumar K., Ohi E., Sajwan K., Takasuga T., Kannan K., Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2007, 79, 427-431.
- [21] Zushi Y., Takeda T., Masunaga S., Existence of nonpoint source of perfluorinated compounds and their loads in the Tsurumi River basin, Japan, *Chemosphere* 2008, 71, 1566-1573.
- [22] Gómez C., Vicente J., Echavarri-Erasun B., Porte C., Lacorte S., Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain), *Marine Pollution Bulletin* 2011, 62, 948-955.
- [23] Loganathan B.G., Sajwan K.S., Sinclair E., Senthilkumar K., Kannan K., Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia, *Water Research* 2007, 41, 4611-4620.
- [24] Sánchez-Avila J., Meyer J., Lacorte S., Spatial distribution and sources of perfluorochemicals in the NW Mediterranean coastal waters (Catalonia, Spain), *Environmental Pollution* 2010, 118, 2833-2840.
- [25] Yamashita N., Kannan K., Taniyasu S., Horii Y., Petrick G., Gamo T., A global survey of perfluorinated acids in oceans, *Marine Pollution Bulletin* 2005, 51, 658-668.
- [26] Gruber L., Schlummer M., Ungewiss J., Wolz G., Moeller A., Weise N., Sengl M., Frey S., Gerst M., Schwaiger J., Tissue distribution of perfluorooctansulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in fish, *Organohalogen Compound* 2007, 69, 3.
- [27] Atkinson C., Blake S., Hall T., Kanda K., Rumsby P., Survey of the prevalence of perfluorooctane sulphonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and related compounds in drinking water and their sources, Report DEFRA 7585, 2007, Drinking Water Inspectorate, Department for Environment, Food and Rural Affairs.
- [28] Skutlarek D., Exner M., Farber H., Perfluorinated surfactants in surface and drinking water, *Environmental Science and Pollution Research* 2006, 13, 299-307.
- [29] Wilhelm M., Bergmann S., Dieter H.H., Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs, *Journal of Hygiene and Environmental Health* 2010, 213, 224-232.

- [30] Ma R., Shih K., Perfluorochemicals in wastewater treatment plants and sediments in Hong Kong, *Environmental Pollution* 2010, 158, 1354-1362.
- [31] Boulanger B., Vargo J., Schnoor J., Hornbuckle K., Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product, *Environmental Science and Technology* 2005, 39, 5524-5530.
- [32] Furl C.V., Meredith C.A., Strynar M.J., Nakayama S.F., Relative importance of wastewater treatment plants and non-point sources of perfluorinated compounds to Washington State rivers, *Science of the Total Environment* 2011, 409, 2902-2907.
- [33] Kim S., Im J.K., Kang Y.M., Jung S.Y., Kho Y.L., Zoh K.D., Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs), *Journal Hazardous Materials* 2012, 201-202, 82-91.
- [34] Kunacheva C., Tanaka S., Fujii S., Boontanon S.K., Musirat C., Wongwattana T., Shivakoti B.R., Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand, *Chemosphere* 2011, 83, 737-744.
- [35] Becker A., Gerstmann S., Frank H., Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution, *Chemosphere* 2008, 72, 115-121.
- [36] Bossi R., Strand J., Sortkjær O., Larsen M., Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments, *Environmental International* 2008, 34, 443-450.
- [37] Huset C., Chiaia A.C., Barofsky D.F., Jonkers N., Kohler H.P.E., Ort C., Giger W., Field, J.A., Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland, *Environmental Science and Technology* 2008, 42, 6369-6377.
- [38] Thompson J., Eaglesham G., Reungoat J., Poussade Y., Bartkow M., Lawrence M., Mueller J., Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland, Australia, *Chemosphere* 2011, 82, 9-17.
- [39] Campo J., Masiá A., Picó Y., Farré M., Barceló D., Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean Spanish sewage treatment plants, *Science of the Total Environment* 2014, 472, 912-922.
- [40] Arvaniti O.S., Stasinakis A.S., Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment, *Science of the Total Environment* 2015, 524-525, 81-92.
- [41] D'eon J.C., Crozier P.W., Furdui V.I., Reiner E.J., Libelo E.L., Mabury S.A., Perfluorinated phosphonic acids in Canadian surface waters and wastewater treatment plant effluent: discovery of a new class of perfluorinated acids, *Environmental Toxicology and Chemistry* 2009, 28, 2101-2107.
- [42] Furl C.V., Meredith C.A., Strynar M.J., Nakayama S.F., Relative importance of wastewater treatment plants and non-point sources of perfluorinated compounds to Washington State rivers, *Science of the Total Environment* 2011, 409, 2902-2907.
- [43] Huset C., Chiaia A.C., Barofsky D.F., Jonkers N., Kohler H.P.E., Ort C., Giger W., Field J.A., Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland, *Environmental Science and Technology* 2008, 42, 6369-6377.
- [44] Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Arvaniti O.S., Asimakopoulos A.G., Samaras V.G., Ajibola A., Mamais D., Lekkas T.D., Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant, *Science of the Total Environment* 2013, 463-464, 1067-1075.
- [45] Guo R., Sim W.J., Lee E.S., Lee J.H., Oh J.E., Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants, *Water Research* 2010, 44, 3476-3486.
- [46] Yu J., Hu J., Tanaka S., Fujii S., Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants, *Water Research* 2009, 43, 2399-2408.

Perfluorinated chemical compounds in water and wastewater environments

Abstract: Perfluorinated organic compounds are extremely persistent, resistant to biodegradation, do not metabolize in organisms, and therefore have the ability to accumulate in food chains. PFCs have a high potential for long-range transport, which explains their global distribution. PFCs have been produced since the 1950s and have been widely used. PFC production increased steadily until 2002, when manufacturers phased out their manufacture. PFCs are detected worldwide in water, wastewater, sludge and living organisms. Wastewater treatment plants (both municipal and industrial) are believed to be the main source of PFCs in surface water. Concentrations of PFCs in wastewater and sewage sludge reach several hundred ng/dm³ and several thousand ng/g dry weight, respectively. Some analyses have shown that the concentrations of individual PFCs in treated wastewater are higher compared to their content in raw wastewater, indicating that these compounds can generate from precursors in biodegradation processes. Many countries have begun to introduce legislation to regulate PFCs in the environment. The current Directive of the European Parliament and of the Council (EU) 2020/2184 on the quality of water intended for human consumption, dated December 16, 2020, expands the scope of testing of water abstracted for water supply by adding perfluorinated aliphatic compounds, among other mandatory parameters.

Keywords: perfluorinated chemical compounds, water, drinking water, wastewater

Rozdział 17

Studium przypadku remediacji środowiska gruntowo-wodnego w technologii *in situ*

Wojciech RYBAK, Anna GROBELAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: wojciech.rybak@pcz.pl; anna.grobelak@pcz.pl

Streszczenie: Współcześnie wpływ substancji ropopochodnych na środowisko naturalne, tj. gruntowo-wodne, jest niezwykle duży. Zanieczyszczenia węglowodorami ropopochodnymi w środowisku powodują ogromne skutki ekologiczne i są zwykle wprowadzane do ekosystemu antropogenicznie. W glebie węglowodory ropopochodne wpływają na jej właściwości fizyczne. Degradacja zależy od charakteru, składu, właściwości fizycznych i chemicznych. Degradacja obejmuje biotyczne i abiotyczne przemiany chemiczne. W pracy omówiono przebieg prac remediacyjnych na terenie zanieczyszczonym substancjami ropopochodnymi. Zastosowano technikę hybrydową remediacji gleby, która okazała się skuteczna. Początkowe zastosowanie utleniania chemicznego przyczyniło się do zmniejszenia frakcji ciężkiej zanieczyszczeń. Zastosowane kolejno autorskie traktowanie z wykorzystaniem czynników biologicznych, jak autochtoniczna mikroflora glebowa czy surfaktanty, pozwoliło na znaczące zmniejszenie zanieczyszczeń do poziomu nieprzekraczającego dopuszczalnej normy. Proponowana technika hybrydowa może być skutecznym narzędziem do remediacji gleb zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi.

Słowa kluczowe: remediacja gleby, zanieczyszczenia ropopochodne, surfaktanty, gleba, bioremediacja

Wprowadzenie

Współczesny wpływ substancji ropopochodnych na środowisko naturalne, tj. gruntowo-wodne, jest niezwykle duży. Należy podkreślić, że wszelkie substancje ropopochodne to jeden z niezbędnych surowców, jakie wykorzystywane są na co dzień w gospodarce. Szybkie rozprzestrzenianie się związków organicznych w gruncie czy też podłożu, które jest bardziej utwardzone, odbywa się przede wszystkim dzięki działaniu tzw. sił kapilarnych i grawitacyjnych. Wpływ zanieczyszczeń ropopochodnych na rośliny, zwierzęta oraz ludzi także jest bardzo różnicowany. W kontekście roślin przede wszystkim należy zaznaczyć, że są to organizmy, które w bardzo szczególnym stopniu narażone są na oddziaływanie zanieczyszczeń ropopochodnych. Wynika to głównie z tego, że rośliny nie potrafią zmienić swojego miejsca pobytu oraz z wpływu środowiska glebowego lub wodnego na stopień zanieczyszczenia flory. Zanieczyszczenie gleby substancjami ropopochodnymi utrudnia lub uniemożliwia roślinom pobieranie wody i soli mineralnych z podłoża, a ponadto upośledza oddychanie przez korzenie, które w tych warunkach tracą zdolność wytwarzania włośników [1]. W mocno zdegradowanej glebie tworzą

się tzw. warunki beztlenowe, co w efekcie przekłada się na zupełnie nowy profil glebowy z występującą martwicą glebową [1]. W tego rodzaju warunkach bardzo mocno nasilają się procesy, które uwalniają siarkowodór, a także proces denitryfikacji, który polega na znacznej redukcji azotanów(V) i (III) do azotu cząsteczkowego lub tlenku azotu(I) (denitryfikacja całkowita) albo amoniaku (denitryfikacja częściowa) przez bakterie denitryfikacyjne (*Nitrosomonas*, *Nitribacter*). W wyniku denitryfikacji następuje zubożenie gleby w azot mineralny, ale jednocześnie to zmniejszenie stężenia azotu zapobiega nadmiernemu gromadzeniu się w glebie azotanów. W takich warunkach bardzo szybko giną wszelkiego rodzaju mikroorganizmy, a także zwierzęta próchnicotwórcze, co w efekcie doprowadza do niepożądanego zmiany składu gatunkowego bakterii glebowych [2]. Dużemu zachwianiu ulega także bilans jonowy gleby. Warto podkreślić, że omawiane zanieczyszczenia węglowodorami ropopochodnymi stają się przede wszystkim źródłem węglowodorów gazowych, m.in. metanu i propanu. One to kolei ulegają znacznym przemianom głównie pod wpływem bakterii, ditlenku wody i węgla. Tym samym prowadzi to do zakwaszenia gleby dwutlenkiem węgla. Ponadto zakwaszeniu mocno sprzyja wzrost stężenia w glebie wszystkich łatwo przyswajalnych, a tym samym zredukowanych jonów Mn^{+2} oraz Fe^{+2} , jakie powstają w warunkach braku tlenu [1]. Substancje ropopochodne to ryzyko przede wszystkim dla środowiska gruntowo-wodnego. Olej napędowy to substancja, która niezwykle szybko się rozprzestrzenia na powierzchni wody. W ten sposób uniemożliwia dostęp do tlenu. Wszystkie uwolnione do środowiska produkty ropopochodne są źródłem dużego zanieczyszczenia wód gruntowych, a także powietrza. Tym samym stanowią zagrożenie dla całego środowiska naturalnego [2].

Z kolei zgodnie z zapisami polskiego prawa, które dotyczy tak samo właścicieli działek, jak i właścicieli zakładów przemysłowych, wszystkie podmioty zobowiązane są do przeprowadzania odpowiednich badań gleby na własny koszt [3]. Tym samym, jeżeli gleba będzie w złym stanie, to właściciele gruntów muszą dodatkowo dopłacić za jej oczyszczanie. W najnowszym rozporządzeniu przede wszystkim mocno podkreślone i dokładnie określone zostały takie zagadnienia, jak:

- wyszczególnienie, jakie substancje powodują ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi, ich dopuszczalne zawartości w glebie i ziemi, zróżnicowane dla poszczególnych właściwości gleby oraz grup gruntów,
- szczegółowe wymagania dotyczące ustalania dopuszczalnej zawartości substancji powodujących ryzyko,
- etapy prowadzenia identyfikacji terenów zanieczyszczonych,
- rodzaje działalności mogących z dużym prawdopodobieństwem powodować historyczne zanieczyszczenie powierzchni ziemi,
- metodyka wykonywania badań zanieczyszczeń,
- szczegółowe wymagania dotyczące oceny zanieczyszczenia gleby, ziemi lub wód gruntowych na terenie zakładu, w którym jest lub była eksploatowana instalacja wymagająca uzyskania pozwolenia zintegrowanego.

Zanieczyszczenie będzie miało już miejsce w momencie, kiedy nastąpiło przekroczenie dopuszczalnej wartości każdej substancji, która powoduje bezpośrednio ryzyko. Ponadto ważne jest to, że w niniejszym rozporządzeniu znacznie obniżone

zostały wszelkie limity, które wcześniej były dopuszczalne. W praktyce oznacza to, że ziemia oraz gleba, która do dziś uznawana była za czystą, może być traktowana jako mocno zanieczyszczona. Rozporządzenie ujednoliciła przedział głębokości, dla których dokonuje się oceny zanieczyszczenia. Wprowadzona została taka sama głębokość dla wszystkich grup gruntów. Określono też dopuszczalne wartości substancji dla powierzchniowej warstwy gleby, to jest 0-25 cm poniżej poziomu terenu oraz osobno dla głębszych warstw poniżej 25 cm. Powyższe pokazuje, że obecne dopuszczalne limity, a także wprowadzenie nowej metodyki w zakresie badań i norm jeszcze bardziej zaostrza przepisy względem ochrony środowiska naturalnego, zarówno wodnego, jak i gruntowego. Zaostrzenie przepisów w tym zakresie z pewnością powinno przyczynić się do uzyskania lepszych efektów w zakresie skuteczniejszej ochrony środowiska [3].

Warto również zaznaczyć, że na Liście Holenderskiej [4] znajdują się odpowiednie poziomy interwencyjne dla gleby, tj. 22 mg/kg gleby, 20 µg/l wody, chrom II – 180 mg/kg gleby, rtęć nieorganiczna 36 mg/kg. Ponadto odpowiednie poziomy węglowodórów aromatycznych posiadają inne wartości np. od tych, które ustalone zostały na mocy rozporządzenia OZPZ. Niemniej zawartość, jaka jest dopuszczalna np. w przypadku benzenu i toluenu na terenach mieszkaniowych jest dziesięciokrotnie niższa, etylobenzenu trzydziestosześcioletniokrotnie niższa, ksyleńców na takim samym poziomie, a styrenów trzykrotnie wyższa. Z kolei wartość interwencyjna, którą można porównać z zawartością dla IV grupy gruntów, jest sto razy mniejsza dla benzenu, dwa razy mniejsza dla etylobenzenu, cztery razy mniejsza dla ksyleńców, taka sama dla styrenu i 30% wyższa dla toluenu [4]. Należy jednak pamiętać, że nieustannie wartości substancji niebezpiecznych dla środowiska naturalnego są zmieniane w kierunku jeszcze bardziej restrykcyjnego przestrzegania. Wszystko z powodu zwiększenia poziomu ochrony środowiska naturalnego.

Usuwanie wszelkich produktów niebezpiecznych to proces niezwykle trudny, który wymaga bardzo dużego doświadczenia i wiedzy. Niemniej wybór odpowiednich metod usuwania substancji ropopochodnych z wód, a także gruntów wymaga dobru właściwych metod i technik, aby oczyszczanie nie wpłynęło na jeszcze większy poziom degradacji środowiska zarówno wodnego, jak i gruntowego. Dlatego też, mając na uwadze odpowiedni poziom odporności środowiska gruntowo-wodnego na różnego rodzaju zanieczyszczenia, w tym ropopochodne, największą odpornością na działanie czynników degradujących wykazują takie gleby, jak czarnoziemy, rędziny oraz mady. Niemniej przyłączanie się zanieczyszczeń naftowych przyczynia się do zerwania wiązań naturalnych, które bezpośrednio nie tylko pogarszają jakość wód i gleb, ale również na długi okres degradują środowisko naturalne [5]. Obecnie istnieje wiele metod, dzięki którym możliwe jest oczyszczanie środowiska naturalnego z różnego rodzaju zanieczyszczeń. Jedną z takich metod jest metoda *in situ*, która stosowana jest przede wszystkim w przypadku braku możliwości usunięcia skażonej ziemi, co dotyczy głównie terenów pod rurociągami lub w bezpośrednim sąsiedztwie rozbudowanej infrastruktury. Zatem do najważniejszych metod tego rodzaju rekultywacji można zaliczyć biowentylację, bioekstrakcję, przemywanie oraz immobilizację. Przemywanie gleby prowadzi do znacznego obniżenia napięć międzyfazowych oraz powierzchniowych między zanieczyszczeniami a gruntem, a także

istotnego zmniejszenia sił kapilarnych, które bezpośrednio odpowiedzialne są za zatrzymywanie zanieczyszczeń w porach [6].

W pracy przeanalizowano wyniki badań gleby zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi. Opracowano i przedstawiono przebieg zrealizowanych prac związanych z remediacją zanieczyszczonego terenu.

17.1. Materiały, metody i przebieg badań

17.1.1. Materiały i metody badań

Badania dotyczyły zanieczyszczonych gleb położonych w okolicach Legnicy (woj. dolnośląskie). Na badanym terenie znajdowała się wcześniej stacja tankowania, wybudowana w 1982 roku i eksploatowana do 2000 roku. Przez cały okres eksploatacji spełniała tę samą rolę. W związku z jej długoletnim użytkowaniem, polegającym na przyjmowaniu, magazynowaniu i dystrybucji oleju napędowego, doszło do rozległego zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi środowiska gruntowo-wodnego na tym obszarze. Z uwagi na powyższe oraz ze względu na bardzo zły stan techniczny urządzeń i instalacji stacji paliw obiekt zamknięto w styczniu 2000 roku.

Jako teren przemysłowy, cały obszar jest silnie przekształcony antropogenicznie. Można na nim wyróżnić trzy warstwy geotechniczne. Wierzchnią warstwę o miąższości około 0,6-0,8 m stanowią nasypy, w skład których wchodzi głównie drobny tłuczeń kamienny, będący typowym podkładem budowlanym pod konstrukcję torowisk, pospółki oraz piaski z dodatkiem żużla. Pod tymi utworami zalega warstwa glin pylastych barwy szarej. Podścielona jest ona gruntami niespoistymi o granulacji piasków grubych, pospółek oraz żwirów. Najgłębsze wiercenia badawcze (do głębokości 15 m) nie przewierciły tych utworów. Zwierciadło wód gruntowych układa się w granicach 2 m p.p.t. i ma miejscami charakter napięty. Jest to pierwszy poziom wód gruntowych na omawianym obiekcie. Drugi poziom wód gruntowych związany jest z warstwą utworów przepuszczalnych (pospółki, żwiry) zalegających poniżej glin pylastych. Zwierciadło to ma charakter napięty.

Ze względu na ustąpienie antropopresji związane z zaprzestaniem użytkowania terenu od kilkunastu lat postępuje tam sukcesja ekologiczna. Na powierzchni tłuczni rozrastają się trawy, krzewy, drzewa i rośliny ruderalne, które, obumierając, tworzą pionierską warstwę próchniczną. Z czasem cały badany teren silnie porósł mchem, pnączami, krzewami i niewielkimi drzewami.

17.1.2. Przebieg badań

W sierpniu 2000 roku przeprowadzono wstępne badania stanu środowiska gruntowo-wodnego, uszczegółowione we wrześniu i październiku tego samego roku. Wykonano łącznie 21 otworów wiertniczych o głębokości od 5 do 15 metrów p.p.t., rozmieszczonych równomiernie na całym badanym terenie. Próbkę gruntu pobierano co 1 metr, a posiadające charakterystyczny zapach kierowano do analizy laboratoryjnej. Czynności te pozwoliły stwierdzić, że na badanym obiekcie występuje bardzo silne zanieczyszczenie gruntu i wody substancjami ropopochodnymi. Umożliwiły

także określenie pionowego i poziomego zasięgu skażenia. Badania archiwalne kilkakrotnie przeprowadzone w latach 2000-2017 pokazały, że zanieczyszczeniami występującymi na tym terenie są substancje ropopochodne w postaci benzyn (C₆-C₁₂) i olejów (C₁₂-C₃₆). Poziom zanieczyszczeń przez te wszystkie lata oscylował na poziomie 10 000 mg/kg suchej masy części ziemistych. Dodatkowo analiza granulometryczna oraz wcześniej prowadzone badania rozpoznawcze wskazały, iż zanieczyszczona frakcja umiejscowiona jest na złożu glin piaszczystych i piasków gliniastych o niskim współczynniku przepuszczalności.

W celu przeprowadzenia działań remediacyjnych w 2017 roku wykonano szczegółowe badania środowiska gruntowo-wodnego zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [7]. Nie pobrano próbek do analiz z przedziału o miąższości 0-0,25 m p.p.t. ze względu na brak części ziemistych – występowanie na tej powierzchni nasypu z drobnego tłucznia o miąższości 0,6-0,8 m p.p.t. Pozostałe próbki pobierano z głębokości 1 m p.p.t. oraz głębiej, w przedziałach co 1 m, aż do głębokości poniżej występowania zanieczyszczenia.

Ocena organoleptyczna wykonywana podczas badania terenu wykazała, że wierzchnia warstwa do miąższości minimum 0,8 m nie zawierała zanieczyszczeń ropopochodnych (brak zapachu produktów naftowych, brak charakterystycznej barwy i połysku). Głębsze warstwy, miejscami do głębokości przekraczającej 4 m, były zdecydowanie zanieczyszczone węglowodorami – posiadały wyraźny zapach produktów naftowych i charakterystyczną, ciemnooliwkową barwę.

Łącznie pobrano ponad 50 próbek gruntu, z czego 30 uznano za zanieczyszczone i poddano dalszym analizom. Badania prowadzono w akredytowanym laboratorium, o którym mowa w art. 147a ust. 1 pkt 1 lub ust. 1a ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska [3], w oparciu o referencyjne metodyki wykonywania badań właściwości oraz zanieczyszczenia gleby i ziemi, określone w załączniku nr 3 do rozporządzenia.

17.1.3. Przebieg prac remediacyjnych

Opracowano Projekt Planu Remediacji, w którym założono realizację procesu w 4 etapach zapewniających właściwą organizację harmonogramu projektowanych działań z równoczesnym zachowaniem niezbędnymi interwałami między zabiegami technologicznymi.

Etap 1 – wstępne przygotowanie terenu do realizacji zabiegów remediacyjnych oraz montaż niezbędnej infrastruktury technologicznej

Etap 2 – remediacja chemiczna

Etap 3 – bioremediacja

Etap 4 – prace końcowe i porządkowe połączone z demontażem infrastruktury remediacyjnej

Podczas pierwszego etapu na zanieczyszczonym terenie wykonano ponad 50 odwiertów wlewowo-wentylacyjnych rozmieszczonych równomiernie, w których zainstalowano rury PCV (polichlorek winylu) o średnicy 50 mm i długości od 1 do 2,5 m. Tak zainstalowany zespół rur utworzył hybrydowy systemu studni iniekcyjnych z jednoczesną funkcją pasywną wentylacji gleby. Wykorzystanie tego rodzaju rozwiązania pozwoliło na zapewnienie efektywnej dystrybucji

preparatów remediacyjnych z jednoczesnym zachowaniem korzystnych uwarunkowań środowiskowych. Pobrano też próbki gleby z całego terenu objętego działaniami naprawczymi, w łącznej ilości około 20 kg, w celu zabezpieczenia autochtonicznej flory bakteryjnej do dalszych zadań. Prace z zakresu tego etapu wykonano w okresie kwiecień-maj 2019 roku.

Podczas drugiego etapu wykonano działania prowadzące do zapewnienia rozkładu wielocząstkowych aglomeratów zanieczyszczeń z użyciem selektywnych preparatów o działaniu utleniającym. Prace te wykonano poprzez serię iniekcji *in-situ* realizowanych bezpośrednio po zakończeniu prac montażowych etapu pierwszego. Stosowano 6% roztwór H_2O_2 w jednorazowej ilości 500 l na teren (po około 10 l na jeden otwór iniekcyjny). Iniekcje wykonywano w odstępach tygodniowych od maja do końca września 2019 roku.

Etap trzeci obejmował inicjację wspomaganego procesu biologicznej remediacji gleby poprzez iniekcję efektywnych mikroorganizmów glebowych w postaci bioroztworów i aktywnych źródeł biologicznych oraz bioaktywatora. Stosowane w tym przypadku bioroztwory otrzymywano poprzez namnażanie autochtonicznych organizmów, zabezpieczonych z próbek glebowych jeszcze przed etapem chemicznego utleniania w gruncie.

Aktywne źródła biologiczne otrzymywano przez immobilizację tych samych mikroorganizmów w formie nowoczesnych polimerowych źródeł mikrobiologicznych, które w sposób ciągły zapewniają dozowanie mikroorganizmów o potwierdzonych właściwościach użytkowych.

Jako substancji wspomagającej aktywację mikroorganizmów użyto biosurfaktantu typu anionowego o nazwie GreenAURA BASE firmy GreenBack nieulegającego bioakumulacji w środowisku glebowym, a ulegającego całkowitej biodegradacji do dwutlenku węgla i wody.

Zabiegi trzeciego etapu zaczęto realizować z uwzględnieniem miesięcznego okresu karencji po zakończeniu remediacji chemicznej w końcu września 2019 roku. Najkorzystniejszym okresem realizacji takiego procesu jest na ogół czas wzmożonej vegetacji roślin pomiędzy kwietniem a listopadem. Wiąże się to z zapewnieniem niezbędnych warunków środowiskowych do efektywnej realizacji procesu biologicznego. Poza okresem vegetacyjnym procesy biologiczne również w glebie ulegają spowolnieniu, jednak wykorzystując wyjątkowo ciepłą zimę, nie przerywano dozowania preparatów i realizowano iniekcje dogłębne w odstępach około 10-dniowych do połowy lipca 2020 roku.

17.2. Wyniki badań i dyskusja

Wszystkie badania próbek glebowych prowadzono w akredytowanym laboratorium, o którym mowa w art. 147a ust. 1 pkt 1 lub ust. 1a ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska [3], w oparciu o referencyjne metodyki wykonywania badań właściwości oraz zanieczyszczenia gleby i ziemi, określone w załączniku nr 3 do rozporządzenia.

Badanie zawartości frakcji benzyn C_6-C_{12} wykonywano zgodnie z wytycznymi PN EN ISO16558-1:2016-01; PN EN ISO22155:2016-07(R), metodą HS-GC-MS.

Badanie zawartości frakcji oleju C₁₂-C₃₅ wykonano zgodnie z wytycznymi PN EN ISO 16703:2011 (R), metodą GC-FID.

Badanie wodoprzepuszczalności wykonano zgodnie z wytycznymi PKN-CEN ISO/TS 17892-11:2009 (W/R), metodą spadków hydraulicznych.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały obecność substancji ropopochodnych w stężeniu zbliżającym się miejscami do poziomu 15 000 mg/kg suchej masy [7].

Szczegółowe wartości stężeń benzyn i olejów w próbkach zanieczyszczonych pokazano w tabeli 17.1.

Tabela 17.1. Zawartość substancji ropopochodnych w badanych glebach przed rozpoczęciem procesu remediacji (mg/kg suchej masy). Pola wyróżnione zawierają wyniki przekraczające wartości dopuszczalne

Numer próbki	Suma benzyn C ₆ -C ₁₂	Dopuszczalna wartość	Suma olejów C ₁₂ -C ₃₅	Dopuszczalna wartość
3/2	980	50	4360	1000
3/3	116,1	750	584	3000
4/1	960	50	4230	1000
4/2	940	50	7900	1000
4/3	93	750	850	3000
4/4	456	50	3870	1000
5/1	413	50	5650	1000
5/2	1090	50	9800	1000
5/3	234	750	2010	3000
5/4	401	50	2900	1000
6/3	630	50	3110	1000
6/4	15,8	750	67	3000
7/1	134	50	1070	1000
7/2	2262,8	50	14700	1000
7/3	350	750	1400	3000
8/2	1063,3	50	8100	1000
8/3	578	50	4330	1000
9/2	448	750	3810	3000
10/1	449	50	2290	1000
10/2	216	50	1070	1000
10/3	512	750	2310	3000
11/1	630	50	3950	1000
11/2	574	50	2460	1000
11/3	793	750	3940	3000
12/2	552	50	3280	1000
12/3	658	750	2620	3000
13/2	18	50	168	1000
13/3	238	750	1000	3000
14/3	234	50	1280	1000
14/4	20	750	126	3000

Zakres skażenia gruntu oszacowano na 600-800 m², głębokość maksymalną na 4,5 m p.p.t., a miąższość warstwy na 3-4 m.

We wspomnianym Projekcie Planu Remediacji założono etapową realizację całego procesu naprawczego. Takie rozwiązanie zapewnia właściwą organizację harmonogramu projektowanych działań z równoczesnym zachowaniem niezbędnych interwałów między zabiegami technologicznymi. Ma to szczególne znaczenie przy stosowaniu technologii biologicznych, wspieranych aplikacją środków o działaniu utleniającym. Umożliwia też ocenę efektywności poszczególnych działań w przypadku przeprowadzania badań monitoringowych pomiędzy kolejnymi etapami.

Pod koniec lipca 2020 roku pobrano z całego terenu 10 próbek glebowych z głębokości 2,5 m p.p.t., odpowiadającej środkowej części miąższości warstwy zanieczyszczeń, i skierowano do badań laboratoryjnych. Szczegółowe wartości stężeń benzyn i olejów w analizowanych próbkach pokazano w tabeli 17.2. Uzyskane dane wskazują na wyraźny spadek stężenia benzyn i olejów na badanym terenie. Odnotowano znaczące spadki stężeń zanieczyszczeń w badanej glebie. Przekroczenia odnotowano tylko dla kilku próbek.

Tabela 17.2. Zawartość substancji ropopochodnych w badanych glebach w trakcie procesu remediacji w lipcu 2020 roku (mg/kg suchej masy). Pola wyróżnione zawierają wyniki przekraczające wartości dopuszczalne

Numer próbki	Suma benzyn C ₆ -C ₁₂	Dopuszczalna wartość	Suma olejów C ₁₂ -C ₃₅	Dopuszczalna wartość
1/L	22,5	750	228	3000
2/L	131	750	1350	3000
3/L	201	750	1750	3000
4/L	250	750	2270	3000
5/L	> 500	750	9080	3000
6/L	274	750	8520	3000
7/L	280	750	5500	3000
8/L	197	750	993	3000
9/L	164	750	998	3000
10/L	261	750	1330	3000

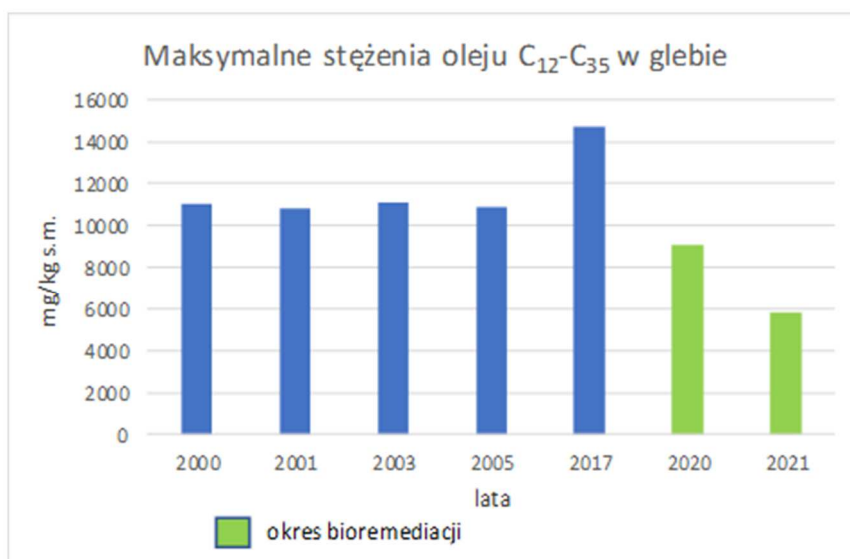
Zabiegi remediacyjne w takiej formie powtarzano w okresie kwiecień-październik 2021 roku.

Na początku grudnia 2021 roku ponownie pobrano z całego terenu 11 próbek glebowych z głębokości 2,5 m p.p.t., odpowiadającej środkowej części miąższości warstwy zanieczyszczeń, i skierowano do badań laboratoryjnych. Uzyskane wartości stężeń benzyn i olejów w analizowanych próbkach przedstawiono w tabeli 17.3. Otrzymane dane wskazują na dalszy wyraźny spadek stężenia benzyn i olejów na badanym terenie. Odnotowano znaczące spadki stężeń zanieczyszczeń w badanej glebie. Przekroczenia odnotowano tylko dla dwóch próbek.

Tabela 17.3. Zawartość substancji ropopochodnych w badanych glebach w trakcie procesu remediacji w grudniu 2021 roku (mg/kg suchej masy). Pola wyróżnione zawierają wyniki przekraczające wartości dopuszczalne

Numer próbki	Suma benzyn C ₆ -C ₁₂	Dopuszczalna wartość	Suma olejów C ₁₂ -C ₃₅	Dopuszczalna wartość
1/L	40,2	750	2490	3000
2/L	22,2	750	253	3000
3/L	57	750	1160	3000
4/L	23,9	750	249	3000
5/L	111	750	2070	3000
6/L	32,1	750	1300	3000
7/L	61,9	750	963	3000
8/L	16,8	750	1150	3000
9/L	93,6	750	4370	3000
10/L	181	750	5840	3000

Wieloletnie maksymalne wartości stężeń w kontekście wpływu działań remedacyjnych przedstawia rysunek 17.1.



Rys. 17.1. Maksymalne zawartości substancji ropopochodnych w badanych glebach (mg/kg suchej masy)

Największy spadek zawartości zanieczyszczeń zanotowano wraz z zastosowaną bioremediacją z wykorzystaniem mikroorganizmów (rys. 17.1). W innych badaniach w glebie i wodzie zaobserwowano mikrobiologiczną zdolność do degradacji

węglowodorów z oleju napędowego. Mikroorganizmy usuwające olej napędowy stwierdzono we wszystkich badanych typach gleb, gdzie znajdowano zanieczyszczenia ropopochodne [8]. Zastosowane autochtoniczne mikroorganizmy okazały się skutecznym czynnikiem usuwającym zanieczyszczenie. Zanieczyszczenie olejem napędowym nie określa składu zbiorowiska bakteryjnego, ale ma wpływ na jego zmianę. Można stwierdzić, że powstałe zbiorowisko wywodzi się z rodzimych bakterii obecnych w glebie, a każdy rodzaj gleby miał inną populację bakterii, a co za tym idzie – różne reakcje na zanieczyszczenie [8]. Dostępność tlenu i azotu nieorganicznego jest ważna dla bioremediacji w siedliskach lądowych. Najlepsze wyniki w biostymulacji gleby zanieczyszczonej olejem napędowym osiągnięto dzięki połączeniu wolno uwalnianego N i ulepszonego napowietrzania [9]. W przeprowadzonych badaniach wprowadzenie tlenu, mikroorganizmów i surfaktantu dało równie zadowalające rezultaty. Czynnikiem odpowiedzialnym za proces bioremediacji jest napływ tlenu cząsteczkowego (O₂). Większość znanych procesów biodegradacji węglowodorów ropopochodnych to procesy tlenowe. W określonych warunkach bakterie beztlenowe pozyskują tlen z chemicznie związanych związków tlenu (np.: SO, NO) [10].

Wnioski

Usuwanie zanieczyszczeń i zanieczyszczeń powodowanych przez węglowodory ropopochodne to ogromna i pracochłonna praca. W opisanym przypadku zastosowana technika hybrydowa remediacji gleby okazała się skuteczna. Początkowe zastosowanie utleniania chemicznego przyczyniło się do zmniejszenia frakcji ciężkiej zanieczyszczeń. Zastosowane kolejno autorskie traktowanie z wykorzystaniem czynników biologicznych, jak autochtoniczna mikroflora glebowa czy surfaktanty, pozwoliło na znaczące zmniejszenie koncentracji zanieczyszczeń, aż do poziomu nieprzekraczającego dopuszczalnej normy. Proponowana technika hybrydowa może być skutecznym narzędziem do remediacji gleb zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi.

Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach projektu wewnętrznego PCz BS/PB-400/301/22.

Literatura

- [1] Surygała J., Ropa naftowa, właściwości, przetwarzanie, produkty, Vademecum Rafinera, WNT, Warszawa 2006, 145.
- [2] Ossai I.C., Ahmed A., Hassan A., Hamid F.S., Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review, Environmental Technology and Innovation 2000, 17, 100526.
- [3] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska.
- [4] Lista Holenderska (http://esdat.net/Environmental_Standards.aspx).

- [5] Kuppasamy S., Maddela N.R., Megharaj M., Venkateswarlu K., Fate of total petroleum hydrocarbons in the environment, *Total Petroleum Hydrocarbons* 2020, 57-77.
- [6] Łądkiewicz K., Wszędyrówny-Nast M., Jaśkiewicz K., Porównanie różnych metod oznaczania zawartości substancji organicznej, *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* 2017, 5, 22-27.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi.
- [8] Bundy J.G., Paton G.I., Campbell C.D., Microbial communities in different soil types do not converge after diesel contamination, *Journal of Applied Microbiology* 2002, 92, 276-288.
- [9] Gea T., Barrena R., Artola A., Sanchez A., Optimal bulking agent particle size and usage for heat retention and disinfection in domestic wastewater sludge composting, *Waste Management* 2007, 27, 1108-1116.
- [10] Gawdzik B., Gawdzik J., Impact of pollution with oil derivatives on the natural environment and methods of their removal, *Ecological Chemistry and Engineering S* 2011, 18(3), 345-357.

Case study of soil and water environment remediation in situ technology

Abstract: The contemporary influence of petroleum substances on the natural environment, i.e. soil and water, is extremely large. Pollution of petroleum hydrocarbons in the environment causes enormous ecological effects and is usually introduced into the ecosystem anthropogenically. In soil, petroleum hydrocarbons affect the physical properties of the soil. The degradation depends on the nature, composition, physical and chemical properties. Degradation includes biotic and abiotic chemical transformations. The paper discusses the course of remediation works in the area contaminated with petroleum substances. The work uses the hybrid soil remediation technique, which turned out to be effective. The initial use of chemical oxidation reduced the heavy fraction of the pollutants. The successively applied proprietary treatment with the use of biological factors, such as autochthonous soil microflora or surfactants, allowed for a significant reduction of pollutants, not exceeding the permissible standard. The proposed hybrid technique may be an effective tool for the remediation of soils contaminated with oil derivatives.

Keywords: soil remediation, oil pollution, surfactants, soil, bioremediation

Rozdział 18

Rozwiązania rekultywacji zdegradowanych terenów pokopalnianych

Ewa SIEDLECKA¹, Aneta CIEŚLAK²

¹Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: ewa.siedlecka@pcz.pl

²student, Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: oziemblowska.aneta@gmail.com

Streszczenie: Naprawa szkód na gruntach rolnych lub leśnych powstałych w wyniku działalności przemysłowej człowieka następuje na drodze rekultywacji, zgodnie z obowiązkiem wynikającym z przepisów o ochronie tych gruntów. Obowiązek rekultywacji gruntów ciąży na podmiocie, który tę szkodę wyrządził. Głównym celem rekultywacji jest szereg działań naprawczych, zmierzających do osiągnięcia zakładanego kierunku rekultywacji oraz przyszłego zagospodarowania. Technologia rekultywacji „scala” w sobie wiele podstawowych informacji z kilku dziedzin, najczęściej przyrodniczych, uwzględnia również etapy powstania inwestycji oraz jej realizację. Umiejętność zebrania oraz analizy wszystkich aspektów na poszczególnych etapach „życia” inwestycji wpływa na prawidłowy przebieg rekultywacji oraz przywrócenie gruntem zdegradowanym lub zdewastowanym wartości użytkowych. Przebieg rekultywacji oraz prace naprawcze mogą się od siebie różnić ze względu na charakter i skalę zniszczenia. W przypadku terenów pokopalnianych rekultywacja jest planowana, a czas potrzebny do odbudowy zniszczonych terenów jest długi i wynosi zazwyczaj więcej niż ustawowy termin 5 lat od zaprzestania działalności wydobywczej. Przykładem takich działań jest analizowany region zlokalizowany w centrum Polski, w województwie łódzkim, znany głównie z „dwóch gigantów” – kopalni węgla brunatnego i elektrowni, prowadzonych aktualnie przez PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A. Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów jest największą kopalnią odkrywkową w Polsce i jedną z największych w Europie. Na terenie powiatu bełchatowskiego udokumentowano 53 złoża kopalni. Odkrywkowa metoda eksploatacji złóż węgla brunatnego powoduje największe zmiany w środowisku naturalnym. Na podstawie danych udostępnionych przez organy administracji publicznej dokonano analizy dotyczącej gruntów zdegradowanych znajdujących się na terenach powiatu bełchatowskiego, na których przeprowadzono proces rekultywacji. Analizowane grunty zostały zdegradowane na skutek działalności górnictwa odkrywkowego. Największa ilość gruntów zdegradowanych w powiecie bełchatowskim znajduje się w gminie Kleszczów. Szczegółowa analiza obejmuje rekultywację osadnika południowego nr 2 Pola Bełchatów oraz terenu po kopalni kruszywa naturalnego „Ludwików”. Dokonując powyższej analizy, zwrócono szczególną uwagę na aspekt środowiskowy i społeczny.

Słowa kluczowe: rekultywacja, tereny zdegradowane, tereny pokopalniane

Wprowadzenie

W świetle obowiązującego w Polsce prawa „rekultywacja gruntów to nadanie lub przywrócenie gruntem zdegradowanym albo zdewastowanym wartości użytkowych

lub przyrodniczych przez właściwe ukształtowanie rzeźby terenu, poprawienie właściwości fizycznych i chemicznych, uregulowanie stosunków wodnych, odtworzenie gleb, umocnienie skarp oraz odbudowanie lub zbudowanie niezbędnych dróg” [1]. Rekultywację i zagospodarowanie gruntów planuje się, projektuje i realizuje na wszystkich etapach działalności przemysłowej zgodnie z art. 20 ust. 3 ustawy z dnia 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych. Zgodnie z art. 20 ust. 4 zawartym w wyżej wymienionej ustawie, rekultywacja powinna zakończyć się w ciągu 5 lat od zaprzestania działalności górniczej. Termin ten nie zawsze znajduje odzwierciedlenie „w praktyce”. Przykładem są tereny nazywane bezglebowymi, które wytworzone są z głębokich utworów geologicznych (np. zwałowiska kopalń odkrywkowych) lub odpadów przemysłowych (osadniki, składowiska). Proces naprawy takich terenów może trwać kilka lat, a według niektórych autorów nawet kilka stuleci i związany jest z dużymi nakładami finansowymi [2-4]. Na tego rodzaju terenach istotne znaczenie ma nie tylko poprawne wykonanie zabiegów rekultywacyjnych, ale również kontrolowanie ich w czasie użytkowania (zagospodarowania) [2, 5]. Zaniechanie zabiegów kontrolnych może spowodować np. wypad roślinności i powstanie nieużytku wtórny. Za główną przyczynę takiego zjawiska można wskazać niedostateczną samowystarczalność siedlisk oraz słabą odporność roślin na czynniki negatywne, np. przedłużającą się suszę [2, 6].

Klasyfikacja kierunków rekultywacji i zagospodarowania terenów zdegradowanych znajduje się między innymi w ustawie o ochronie gruntów rolnych i leśnych [1] oraz w Polskiej Normie „Górnictwo odkrywkowe. Rekultywacja. Ogólne wytyczne projektowania” [7]. Zasadniczymi kierunkami rekultywacji terenów zdegradowanych są kierunki: rolny, leśny, komunalny, wodny oraz specjalny [8, 9].

Określenie odpowiedniego kierunku rekultywacji i przyszłego zagospodarowania obszaru zdegradowanego wymaga zgromadzenia i przeanalizowania dużej ilości informacji dotyczących rozpatrywanego obiektu (właściwości przyrodnicze i techniczne) [3]. O wyborze najbardziej właściwego decyduje wiele czynników – jedne mają charakter kluczowy, inne zaś mają mniejsze znaczenie. Wśród czynników determinujących decyzję wyboru kierunku rekultywacji wyróżnia się [3, 8]:

- dotychczasowy sposób użytkowania terenu,
- informacje z miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego (studium uwarunkowań),
- czynniki przyrodnicze,
- warunki klimatyczne,
- warunki geologiczne, hydrologiczne,
- ochronę obiektów wartościowych, wód podziemnych i powierzchniowych,
- czynniki społeczno-gospodarcze,
- czynniki techniczne i ekonomiczne,
- technologiczne możliwości realizacji.

Podstawę do określenia odpowiedniego kierunku rekultywacji oraz optymalnego wyboru kierunku zagospodarowania obszaru zrehabilitowanego mogą stanowić kryteria wyboru kierunku rekultywacji oparte na charakterystyce wymienionych czynników (tab. 18.1) [9, 10].

Tabela 18.1. Czynniki charakteryzujące obszary przemysłowe oraz kryteria wyboru kierunku rekultywacji

Czynniki	Charakterystyka czynnika	Kryteria
Ekonomiczne	<ul style="list-style-type: none"> – koszty związane z rekultywacją i zagospodarowaniem terenu poeksploatacyjnego, – koszty utrzymania zagospodarowanego obszaru i obiektów, – zyski oraz okres zwrotu w przypadku przedsięwzięć komercyjnych. 	Rachunek ekonomiczny odgrywa główną rolę w doborze kierunku rekultywacji, jednak może zdarzyć się, że inny czynnik będzie bardziej istotny, np. kulturowy.
Formalno-prawne	Wynikające z obowiązujących przepisów prawa ochrony środowiska.	W przypadku wystąpienia obiektu będącego pod szczególną ochroną to obrane kierunki muszą spełniać wytyczne zawarte w aktach szczegółowych (ustawa o ochronie przyrody, ustawa o ochronie zabytków i opiece nad zabytkami). Ten czynnik będzie kluczowy w wyborze kierunku rekultywacji.
Geologiczno-inżynierskie (techniczne)	<ul style="list-style-type: none"> – cechy wyrobisk poeksploatacyjnych, – cechy obiektów infrastruktury, – cechy terenów przemysłowych. 	Wszystkie kierunki mogą zostać zastosowane w zależności od indywidualnych cech geologiczno-inżynierskich.
Hydrologiczne	Wystąpienie lub brak wody w wyrobisku (jakość wody, głębokość zwierciadła wód podziemnych, grubość warstw nieprzepuszczalnych oraz połączenia hydrogeologiczne).	Jeżeli wyrobisko poeksploatacyjne jest lub ma być zawadnione, wówczas preferowane są kierunki wodne (w zależności od jakości wody i potrzeb społecznych).
Kulturowe	Wystąpienie obiektów / dóbr duchowych lub materialnych.	Czynniki w dużym stopniu wpływają na dobór kierunku i zagospodarowania terenów przemysłowych. Należy zwrócić uwagę na wystąpienie obiektów dobra duchowego czy kulturowego. Preferowane kierunki to: <ul style="list-style-type: none"> – kulturowo-kontemplacyjny, – kulturowo-artystyczny, – dydaktyczny, – gospodarczy, – mieszkaniowy.
Przestrzenne	<ul style="list-style-type: none"> – stopień zurbanizowania terenu, – stan infrastruktury komunikacyjnej, – odległość od terenów zabudowanych, chronionych, od zakładów przemysłowych. 	Możliwość wyboru każdego kierunku rekultywacji w zależności od jednostkowych cech terenu rekultywowanego. Preferowane kierunki w przypadku: <ul style="list-style-type: none"> – rozbudowanej infrastruktury komunikacyjnej: kulturowy, rekreacyjny, gospodarczy; – wystąpienia w okolicy zakładów przemysłowych: gospodarczy (np. składowisko odpadów przemysłowych); – wystąpienia w okolicy terenów zabudowy mieszkaniowej: gospodarczy (garaże, parkingi), rekreacyjny, wodny, kulturowy.

cd. tabeli 18.1

Spoleczne	<ul style="list-style-type: none"> – demografia, – zamożność społeczności, – poziom wykształcenia, – poziom bezrobocia, – poziom przestępczości, – tradycje i zwyczaje, – potrzeby społeczne, – poziom akceptowalności społecznej, – istnienie elit społecznych. 	<p>Zebrane informacje pozwolą na wybór kierunku względem potencjalnych użytkowników zagospodarowanego rejonu.</p> <p>Preferowane kierunki w przypadkach:</p> <ul style="list-style-type: none"> – wysokiego poziomu bezrobocia i ubóstwa: gospodarczy, rekreacyjny w celu stworzenia nowych miejsc pracy; – silnych tradycji i zwyczajów – kierunki, które zachowają możliwość ich kontynuacji lub będą do nich nawiązywać.
Środowiskowe	<ul style="list-style-type: none"> – wartości przyrody, – zagrożenia środowiska. 	<p>Preferowany jest kierunek przyrodniczy, jeżeli występują obiekty wartości przyrodniczej.</p> <p>W zależności od stopnia zanieczyszczenia gleby i ziemi mogą występować ograniczenia co do planowanej przyszłej funkcji (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia z 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi).</p>

Wprowadzenie „specjalnego” kierunku rekultywacji daje nieograniczone możliwości związane ze sposobami użytkowania terenów pogórnich, spośród których duży potencjał dla wyrobisk ma kierunek wypoczynkowy i parki oraz rekreacyjno-sportowy i hodowla ryb (dla wyrobisk płytkich). Zwałowiska spoziomowane można bez przeszkód zagospodarować w kierunku rolnym lub leśnym. Zwałowiska zestopniowane charakteryzują się brakiem możliwości lub małym potencjałem użytkowania w jakimkolwiek kierunku (tab. 18.2) [11].

Tabela 18.2. Możliwości użytkowania terenów pogórnich

Użytki alternatywne	Wyrobiska				Zwałowiska	
	Głębokie		Płytkie		Zestopniowane	Spoziomowane
	Suche	Zawodnione	Suche	Zawodnione		
Powrót do pierwotnego użytkowania	0	0	+	0	0	+
Rolne	0	0	+	0	0	++
Hodowla ryb	0	+	0	++	0	
Leśne	0	0	++	0	+	++
Rekreacyjno-sportowe	+	+	++	++	0	+
Wypoczynkowe i parki	++	+	++	++	+	+
Retencja wody komunalnej i przemysłowej	0	+	0	+	0	
Ochrona przyrody	+	+	+	+	+	+
Składowiska odpadów	+	0	+	0	(+)	(+)

Oznaczenia: 0 – brak możliwości, + – mały potencjał, (+) – po odpowiednich zabiegach, ++ – duży potencjał.

Problem rekultywacji i zagospodarowania gruntów zniszczonych w wyniku działalności wydobywczej dotyczy wielu regionów Polski. W pracy poddano analizie region powiatu bełchatowskiego, który zlokalizowany jest w centrum Polski, w województwie łódzkim. Znajdują się tam Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów i Elektrownia Bełchatów. Bełchatowskie zagłębie paliwowo-energetyczne ma strategiczne znaczenie dla rozwoju i energetycznego zabezpieczenia kraju. Równocześnie, kopalnia węgla brunatnego wydobywa największą ilość kopalin ze złoża i ma największy wpływ na zmianę środowiska spośród udokumentowanych 53 złóż kopalin na terenie powiatu. Na podstawie danych udostępnionych przez organy administracji publicznej dokonano analizy dotyczącej gruntów zdegradowanych znajdujących się na terenach powiatu bełchatowskiego, na których przeprowadzono proces rekultywacji. Analizowane grunty zostały zdegradowane na skutek działalności górnictwa odkrywkowego. Największa ilość gruntów zdegradowanych w powiecie bełchatowskim znajduje się w gminie Kleszczów. Szczegółowa analiza obejmuje rekultywację osadnika południowego nr 2 Pola Bełchatów oraz terenu po kopalni kruszywa naturalnego „Ludwików”.

18.1. Analiza rekultywacji terenów zdegradowanych powiatu bełchatowskiego

Obecnie na obszarze powiatu bełchatowskiego zgodnie z danymi opracowanymi przez Państwowy Instytut Geologiczny udokumentowane są 53 złoża kopalin. W gminie Kleszczów znajduje się 6 złóż surowców, głównie węgla brunatnych, surowców ilastych i kruszyw naturalnych (tab. 18.3) [12-14].

Tabela 18.3. Wykaz złóż kopalin występujących w gminie Kleszczów w powiecie bełchatowskim

Lp.	ID złoża	Nazwa złoża/ powierzchnia, ha	Forma złoża/ główna / towarzysząca	Sposób eksploatacji	Kopalina	Podtyp kopaliny	Stan zagospodarowania
Gmina Kleszczów							
1	WB 451	Bełchatów – Pole Bełchatów/ 607,95	pokładowa/ główna	odkrywkowy	węgle brunatne	węgiel energetyczny	złoże zagospodarowane
						węgiel wylewny	
			węgiel brykietowy				
			pokładowa/ towarzysząca	odkrywkowy	surowce ilaste ceramiki budowlanej	ił	złoże o zasobach szacunkowych
						surowce ilaste ceramiki budowlanej	
			pokładowa/ towarzysząca	odkrywkowy	kamienie drogowe i budowlane	głazy narzutowe	

cd. tabeli 18.3

			pokładowa/ towarzysząca	odkryw- kowy	kredy	kreda jeziorna	
						kredy	
			pokładowa/ towarzysząca	odkryw- kowy	krzemienie	bruki i żwiry krzemienne	
2	WB 464	Bełchatów – Pole Kamieński/ 161,46	pokładowa/ główna	brak danych	węgle brunatne	węgiel energetyczny	złoże rozpo- znane szcze- gółowo
						węgiel wytłewny	
						węgiel brykietowy	
3	WB 465	Bełchatów – Pole Szczerców/ 1369,30	pokładowa/ główna	odkryw- kowy	węgle brunatne	węgiel energetyczny	złoże zago- spodarowane złoże o zasob- ach szacun- kowych
						węgiel wytłewny	
						węgiel brykietowy	
			pokładowa/ towarzysząca	odkryw- kowy	surowce ilaste ceramiki budowlanej	ił	
			pokładowo- soczewkowa/ towarzysząca	odkryw- kowy	kredy	kreda jeziorna	
brak danych	odkryw- kowy	torfy	torf				
4	WT 15792	Kleszczów GT-1/ b.d.	brak danych	brak danych	wody termalne	wody termalne	b.d.
5	KN 10692	Kocie- lizna-2/ 1,94	pokładowa/ główna	odkryw- kowy	kruszywa naturalne	piasek ze żwirem	eksploatacja złoża zanie- chana
6	KN 18183	Żłobnica/ 7,93	pokładowa/ główna	odkryw- kowy	kruszywa naturalne	piasek	złoże rozpo- znane szcze- gółowo

b.d. – brak danych

Tereny kopalniane zgodnie z ustawowym obowiązkiem powinny zostać rekultywowane. Obszar gruntów podlegających rekultywacji i zagospodarowaniu w powiecie bełchatowskim na koniec 2020 roku przedstawia tabela 18.4 [14]. Grunty wymagające rekultywacji na koniec wskazanego roku zajmują łącznie 1601,72 ha, z czego największy obszar – 1545,03 ha – występuje w gminie Kleszczów, co stanowi ponad 96% gruntów wymagających działań rekultywacyjnych w powiecie bełchatowskim.

Tabela 18.4. Zestawienie gruntów podlegających rekultywacji i zagospodarowaniu
(na dzień 31.12.2020 r.)

Obszar	Grunty wymagające rekultywacji, ha			Działalność w zakresie, ha		Zrekultywowano w kierunku, ha	
	ogółem	zdeprawowane	zdegradowane	górnictwa i wydobywania	innej działalności	rolnym	leśnym
Gmina Bełchatów Miasto	–	–	–	–	–	–	–
Gmina Bełchatów	10,46	–	10,46	10,46	–	–	–
Gmina Drużbice	3,26	–	3,26	3,26	–	–	–
Gmina Kleszczów	1546,03	23,27	1522,76	1351,06	194,97	–	17,88
Gmina Kluki	25,53	–	25,53	25,53	–	2,00	3,50
Gmina Rusiec	–	–	–	–	–	–	–
Gmina Szczerców	10,91	–	10,9	–	–	–	–
Gmina Zelów	5,53	–	5,53	5,53	–	–	–
Ogółem powiat bełchatowski	1601,72	23,27	1578,44	1395,84	194,97	2	21,38

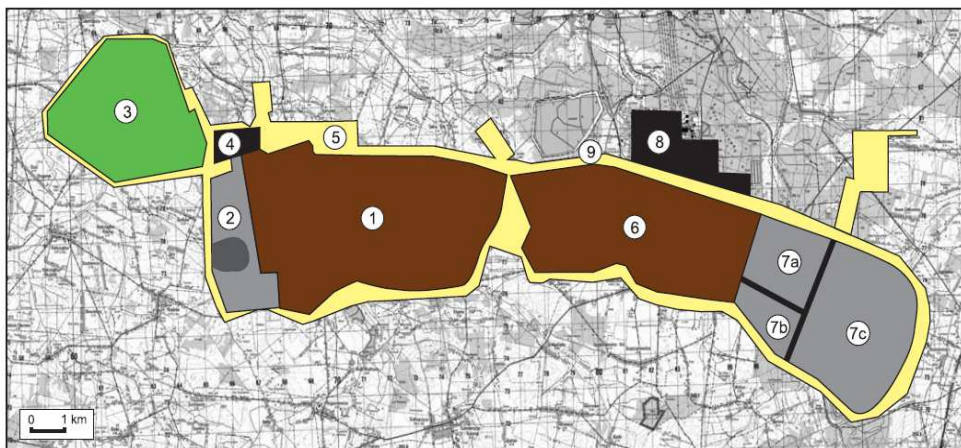
18.1.1. Rekultywacja terenów zdegradowanych w wyniku wydobywania węgla brunatnego

PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A. – oddział Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów to jeden z największych europejskich dostawców węgla brunatnego i najbardziej rozpoznawalny obiekt dla powiatu bełchatowskiego. Na terenie KWB Bełchatów znajdują się odkrywki Bełchatów i Szczerców, na których prowadzono, prowadzi się lub będzie prowadzona rekultywacja (rys. 18.1). Należy zauważyć, że prace rekultywacyjne na takich terenach realizowane są już na etapie eksploatacji złoża, a technologia zostaje dobrana w taki sposób, aby zoptymalizować i zminimalizować nadkład poprzez kształtowanie rzeźby terenu [15].

Większości terenów poeksploatacyjnych rekultywowanych jest w kierunku leśnym, a podczas prac rekultywacji zwałowisk wyróżnia się trzy fazy [16]:

- fazę przygotowawczą – obejmującą opracowanie dokumentacji projektowo-kosztorysowej,

- rekultywację podstawową (techniczną) – obejmującą właściwe ukształtowanie rzeźby zwałowisk, budowę systemu odwodnienia powierzchniowego, a także izolację lub neutralizację gruntów nieprzydatnych do rekultywacji,
- rekultywację szczegółową (biologiczną) – obejmującą prace związane z wprowadzeniem roślinności zielnej (wysiew nasion w ilości ok. 85 kg/ha), wprowadzeniem gatunków drzewiastych (na 1 ha powierzchni 10-14 tysięcy sadzonek) oraz pielęgnacją zasadzonej roślinności (nawożenie mineralne, likwidacja wypadów roślinnych).



1 – wyrobisko końcowe złoża Szczerców, 2 – zwałowisko wewnętrzne, 3 – zwałowisko zewnętrzne złoża Szczerców, 4 – zaplecze techniczno-biurowe złoża Szczerców, 5 – tereny wokół wyrobiska złoża Szczerców, 6 – wyrobisko końcowe złoża Bełchatów, 7a, 7b – zwałowisko wewnętrzne złoża Bełchatów (część zachodnia), 7c – zwałowisko zewnętrzne złoża Bełchatów, 8 – zaplecze techniczno-biurowe złoża Bełchatów, 9 – tereny wokół wyrobiska i zwałowiska złoża Bełchatów [17]

Rys. 18.1. Obiekty znajdujące się na obszarze eksploatacji KWB Bełchatów

Zwałowisko zewnętrzne Pola Bełchatów, którego wysokość sięgała 195 m, a powierzchnia u podstawy wynosiła 1480 ha, zostało zrehabilitowane głównie w kierunku leśnym, a prace rekultywacyjne zakończono w 1994 roku. Zasadzono 14 tysięcy sztuk odpowiednio dobranych gatunków drzew i krzewów na jednym hektarze. Do zagospodarowania leśnego przekazano Lasom Państwowym ok. 1516 ha gruntów zrehabilitowanych, z wyłączeniem trasy narciarskiej (ok. 14 ha) i składowiska gipsów dla Elektrowni Bełchatów (ok. 42 ha). Na wierzchołkach zlokalizowano również elektrownię wiatrową o mocy 30 MW. Składa się ona z 15 turbin wiatrowych o mocy 2 MW każda.

Podobnie jak w przypadku zwałowiska zewnętrznego, na zwałowisku wewnętrznym nadpoziomowym został utrzymany leśny kierunek rekultywacji. Prace rekultywacyjne rozpoczęto w 1993 roku, a ich powierzchnia obejmowała około 1300 ha. Około 54 ha zrehabilitowanych gruntów zwałowiska przekazano na cele gospodarki leśnej. Na wierzchołkach zwałowiska wydzielono zbiorniki przeznaczone do składowania odpadów paleniskowych elektrowni. Po zakończeniu składowania zostanie

tu przez elektrownię przeprowadzona rekultywacja, również w kierunku leśnym. Zgodnie z analizowanymi dokumentami, w ostatnich latach decyzje uznające rekultywację gruntów za zakończoną wydane zostały dla:

- Pola Bełchatów w 2015 roku – 1395,56 ha,
- osadnika południowego nr 2 Pola Bełchatów w 2020 roku – 16,58 ha (gmina Kleszczów),
- skarpy południowej zbocza zwałowiska w 2021 roku, w kierunku leśnym – 116,95 ha.

Dodatkowo, zobowiązano się do rekultywacji gruntów zdegradowanych:

- w 2013 roku dla osadnika nr 1 (komory 2 oraz 3) w kierunku leśnym,
- w 2019 roku po składowisku północnym kopalni towarzyszących oraz Zakładu Przeróbki Kruszyw w Piaskach w kierunku leśnym o powierzchni 39,0472 ha (gmina Bełchatów 6,87 ha, gmina Kleszczów 32,17 ha),
- w 2021 roku przedłużono termin wykonania rekultywacji w kierunku leśnym na powierzchni ok. 784,77 ha, z czego wierzchowina zajmuje 560,77 ha, natomiast skarpy 224 ha.

Rekultywacja zwałowiska Pola Szczerców rozpoczęła się w 2002 roku i potrwa do 2026 roku. Początkowo obiekt ten uznawany był za tymczasowy. Po zakończeniu eksploatacji węgla planowano reeksploatację do obu wyrobisk w celu ich wypłyceń. Nie prowadzono rekultywacji leśnej, a tylko tymczasową odbudowę biologiczną. Zmiana koncepcji zagospodarowania (zwałowisko pozostało jako obiekt stały) spowodowała zmianę rekultywacji z tymczasowej na leśną. Od 2010 roku zwałowisko jest systematycznie zalesiane. Na zboczu północnym uformowano i przygotowano skarpy pod ewentualną działalność rekreacyjno-sportową. Planuje się również utworzenie elektrowni wiatrowej na wierzchowinie zwałowiska Pola Szczerców, gdzie obsadzono 22 ha gruntów roślinnością rolną w ramach doświadczeń nad uprawą roślin energetycznych (robinia akacjowa, miskant olbrzymi) [16]. Tymczasowa odbudowa biologiczna zwałowiska, która trwała od 2003 do 2009 roku, miała na celu zabezpieczenie obiektu przed erozją wodną i negatywnym oddziaływaniem na środowisko, a jej główne prace obejmowały wprowadzenie roślinności zadarniającej o funkcjach ochronnych i estetycznych metodą hydroobsiewu, nawożenie oraz zabiegi pielęgnacyjne.

Przemieszczenie i usypanie nadkładu z Pola Bełchatów na zwałowisku zewnętrznym i wydobyte z tego pola około 1 mld ton węgla oraz planowane wydobyte z Pola Szczerców około 734 mln ton węgla spowoduje, że po zakończeniu eksploatacji z obu odkrywek pozostaną dwa wyrobiska końcowe, które będą wymagać zagospodarowania. Planowane jest przeprowadzenie dla tych obiektów rekultywacji w kierunku wodnym. Koncepcja wodnego kierunku uwarunkowana jest brakiem wystarczającej ilości masy nakładowej. W ramach rekultywacji podstawowej wyrobiska zostaną odpowiednio przygotowane do budowy zbiorników wodnych. W związku z tym planuje się wypłykanie wyrobiska oraz podzwałowanie zbocza w celu złagodzenia ich nachylenia, a także uszczelnienie utworów zalegających w sąsiedztwie wysadu solnego. Takie rozwiązanie ma na celu zminimalizowanie

uszkodzeń skarp wyrobisk. Zbiornik zostanie wypełniony wodami podziemnymi dopływającymi do systemów drenażowych, powierzchniowymi z Warty i Widawki oraz opadowymi z terenu zlewni [18]. Zakończenie prac technicznych związanych z przygotowaniem wyrobisk do napełnienia planuje się około 2049 roku, a w ramach tego powstaną dwa połączone ze sobą duże zbiorniki wodne o łącznej powierzchni 32,5 km² i o objętości około 1,5 mld m³ w wyrobisku Pola Bełchatów oraz około 1,25 mld m³ w wyrobisku Pola Szczerców [16].

18.1.2. Analiza rekultywacji osadnika południowego nr 2 Pola Bełchatów

Osadnik południowy nr 2 Pola Bełchatów składa się z części sedymentacyjnej, oddzielnego filtra roślinnego oraz kanałów doprowadzających, łączących i odprowadzających. Powierzchnia całego obiektu przeznaczona do rekultywacji wynosiła ok. 17,35 ha. Obszar zajęcia gruntów przez obiekt wynosił [14, 19]:

- część sedymentacyjna: gmina Kleszczów, obręb geodezyjny Piaski – powierzchnia 1,5116 ha; gmina Kleszczów, obręb geodezyjny Czyżów – powierzchnia 6,9745 ha,
- część z filtrem roślinnym: gmina Kleszczów, obręb geodezyjny Czyżów – powierzchnia 5,0336 ha,
- rowy: gmina Kleszczów, obręb geodezyjny Czyżów – powierzchnia 1,4101 ha, gmina Kleszczów, obręb geodezyjny Łękińsko – powierzchnia 0,5974 ha, gmina Kleszczów, obręb Piaski – powierzchnia 1,0553 ha.

Na przełomie lat 1987 i 1988 wyżej przedstawione grunty zostały wyłączone z produkcji rolniczej i leśnej w celu wykorzystania ich pod osadniki wód brudnych nr 1 i 2. Przez następne 20 lat pełniły funkcję oczyszczania wód powierzchniowych pochodzących z odwodnienia złoża Pola Bełchatów. W 2008 roku dawna spółka BOT Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów, zgodnie z art. 5 oraz 22 Ustawy z dnia 3 lutego 1995 roku o ochronie gruntów rolnych i leśnych, uprzednio przedkładając projekt wykonywania prac rekultywacyjnych, została zobowiązana do przeprowadzenia rekultywacji gruntów zdewastowanych w wyniku działalności zakładu górniczego, w postaci osadnika południowego nr 2 w kierunku leśnym [14]. Przebieg prac technicznych oraz biologicznych rekultywacji na osadniku sedymentacyjnym oraz z filtrem roślinnym przedstawiono w tabeli 18.5 [19].

W trakcie wykonywania prac rekultywacyjnych oraz obserwacji terenów ustalono, iż rowy odprowadzające osadników pozostały na całej długości drożne, aby spełniały funkcje odwodnienia powierzchniowego przyległego terenu. Natomiast w celu częściowego zmagazynowania wód opadowych podtapiających wewnątrz północnej komory sedymentacyjnej (oraz osuszanie całości podłoża) na jej dnie zaplanowano wykonanie oczka wodnego [14, 19].

Prace rekultywacyjne na osadniku południowym nr 2 zostały wykonane zgodnie z założonym harmonogramem. Obserwacja obiektu i analiza wyników badań prowadzonych w trakcie prac rekultywacyjnych w znacznym stopniu wpłynęła na poprawne wykonanie poszczególnych zadań. Na początku 2020 roku rekultywacja osadnika południowego nr 2 została zakończona [14].

Tabela 18.5. Zakres prac rekultywacyjnych na osadniku południowym nr 2 Pola Bełchatów

Faza rekultywacji	Osadnik południowy nr 2 Pola Bełchatów	
	Część sedymentacyjna	Część z filtrem roślinnym
Faza techniczna	<ul style="list-style-type: none"> – rozerwanie folii uszczelniającej dno w pasach poprzecznych, – dowóz ziemi (o składzie mechanicznym od piasku gliniastego lekkiego do gliny lekkiej) do osadnika, rozplonowanie na dnie komór, – zasypanie konstrukcji na wlocie do osadnika (elementy żelbetowe i betonowe komory wstępnej), zagęszczenie materiału i uformowanie skarp o nachyleniu 1:5, – zasypanie konstrukcji betonowych na wylocie z osadnika – usypanie z zagęszczeniem warstwowym, formowanie skarpy o nachyleniu 1:5. 	<ul style="list-style-type: none"> – wały wschodni i zachodni: obcięcie o ok. 1,0 m od korony ścian żelbetowych konstrukcji koryta wlotowego i wylotowego oraz likwidacja części nasypu, z wykorzystaniem materiału na zasypanie pozostałej części korytarza i dna przed wlotem, – zasypanie pozostałej części (po obcięciu) żelbetowego koryta dopływowego na całej długości komór 1 i 2 gruntem mineralnym (piaskiem), – ułożenie geowłókniny na zagęszczonej zasypce, – ułożenie na geowłókninie płyt ażurowych, – wykonanie obsypki z gruntu mineralnego z wyprofilowaniem skarpy od strony komory; skarpa o nachyleniu 1:2,5; zabezpieczenie skarpy poprzez wykonanie obsiewu mieszanką traw, – rozerwanie folii uszczelniającej dno w pasach poprzecznych.
Faza biologiczna	<ul style="list-style-type: none"> – przygotowanie powierzchni – całą powierzchnię osadników po przykryciu ziemią produktywną (o składzie mechanicznym od piasku gliniastego lekkiego do gliny lekkiej i braku czynników toksycznych), – zalesienie – gatunkami głównymi (brzoza brodawkowata, modrzew europejski, dąb szypułkowy) i fitomelioracyjnymi (olsza czarna i szara), – wprowadzenie roślinności zielnej fitomelioracyjnej – po zalesieniu wysiew nasion łąbinu trwałego w ilości około 7,5 kg/ha równomiernie na całej powierzchni, poprzez siew pod motykę w międzyrzędziach drzewek. 	<ul style="list-style-type: none"> – usunięcie pokrywy roślinnej – całkowite usunięcie istniejącej pokrywy roślinnej (roślinność zielną i krzewiastą) przez koszenie, – zastosowanie środka chemicznego do zwalczania chwastów, – przygotowanie powierzchni – całą powierzchnię osadników po usunięciu roślinności zabronowano, – zalesienie – gatunkami głównymi (modrzew europejski, dąb szypułkowy) i gatunkami fitomelioracyjnymi (olsza czarna i szara), – wprowadzenie roślinności zielnej fitomelioracyjnej - po zalesieniu wysiew łąbinu trwałego w ilości około 7,5 kg/ha równomiernie na całej powierzchni, – obsiew mieszanką nasion traw (rajgras angielski (20 kg/ha), mietlica biaława (10 kg/ha), kostrzewa czerwona (30-60 kg/ha) wyprofilowanych skarpy od strony komory wału oraz płyt ażurowych tworzących koronę drogi.

18.1.3. Rekultywacja terenów zdegradowanych w wyniku eksploatacji kruszywa naturalnego

Eksploatacja kopalin kruszywa naturalnego w powiecie bełchatowskim w znacznie mniejszej skali przyczynia się do zmian w środowisku naturalnym niż w przypadku eksploatacji węgla brunatnego. Jednak, nawet najmniejsza działalność człowieka i towarzyszące w związku z nią zmiany w środowisku powinny być naprawione. Korzyści gospodarcze związane z działalnością wydobywczą powinny iść w parze z ustawowym obowiązkiem naprawy i minimalizacji przekształceń w środowisku [54, 55].

Odkrywkowe wydobycie surowców naturalnych prowadzi głównie do [20-23]:

- przekształcenia morfologii terenu,
 - zmniejszenia bioróżnorodności,
 - przekształcenia warunków hydrologicznych eksploatowanego obszaru.
- Zgodnie z art. 80 pkt 1 ustawy Prawo geologiczne i górnicze, w razie likwidacji zakładu górniczego przedsiębiorca jest zobowiązany:
- zabezpieczyć lub zlikwidować wyrobisko górnicze oraz obiekty i urządzenia zakładu górniczego;
 - zabezpieczyć niewykorzystaną część złoża kopaliny;
 - zabezpieczyć sąsiednie złoża kopaliny;
 - przedsięwziąć niezbędne środki chroniące wyrobiska sąsiednich zakładów górniczych;
 - przedsięwziąć niezbędne środki w celu ochrony środowiska oraz rekultywacji gruntów i zagospodarowania terenów po działalności górniczej.

Wybór kierunku rekultywacji oraz przyszłego zagospodarowania gruntów po eksploatacji złóż kruszyw naturalnych uzależniony jest od studium kierunków rozwoju i zagospodarowania przestrzennego oraz miejscowych planów zagospodarowania przestrzennego gminy.

Na terenie powiatu bełchatowskiego znajduje się 27 złóż kruszyw naturalnych, z których wydobywano kopaliny typu piasek lub piasek ze żwirem (tab. 18.6). Z danych dotyczących rekultywacji terenów zdegradowanych przez działalność kopalń wynika, że dominuje leśny kierunek rekultywacji. Spośród przedstawionego wykazu złóż surowców (tab. 18.6) informacje dotyczące rekultywacji dotyczą tylko około 26% wymienionych złóż, pozostała większość jest nieznana. Większość (60%) informacji dotycząca rekultywacji czy koncesji złoża nie została ustalona, w pozostałej grupie (8 kopalń), znajdują się 3 złoża, których koncesja na eksploatację już wygasła w latach 2011-2016, w tych przypadkach rekultywacja powinna zostać już wykonana.

Informacje dotyczące rekultywacji terenów zdegradowanych znane są dla kopalni:

- Ludwików I oraz II, Kuźnica Kaszewska II, VI oraz VII – kopalnie posiadające aktualnie koncesję na eksploatację złoża (na lata 2022-2029),
- Suchcice oraz Osina I – kopalnie, którym koncesje wygasły, a prowadzący zostali zobowiązani do wykonania rekultywacji w kierunku rolnym oraz w kierunku leśnym.

Złoża kopalin o nazwie Kuźnica Kaszewska zlokalizowane są w miejscowości Kuźnica Kaszewska, w gminie Kluki w powiecie bełchatowskim, zajmują razem około 17 ha powierzchni (rys. 18.2). Po pozyskaniu kruszywa naturalnego – piasku

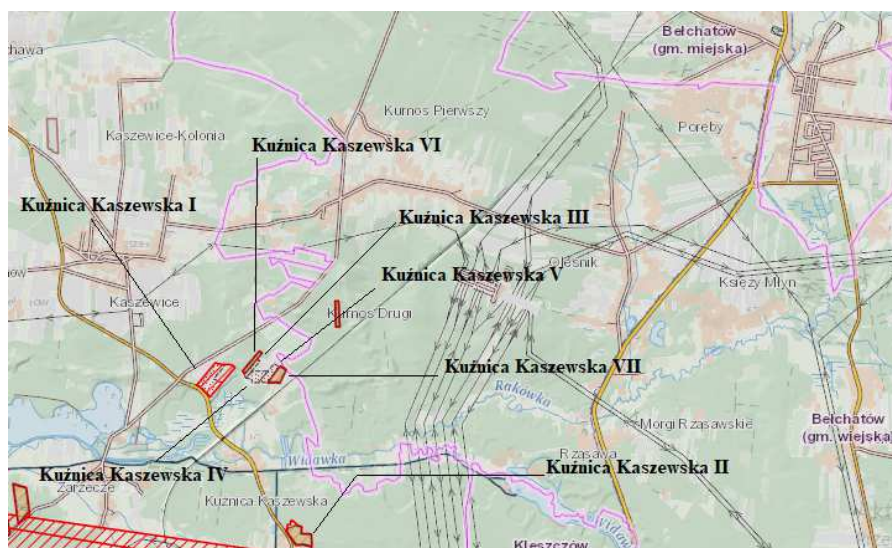
metodą odkrywkową zgodnie z decyzjami właściwych organów tereny powinny być rekultywowane w kierunku leśnym. Obecnie trwa wydobycie piasku na złożach Kuźnica Kaszewska II, VI, VII, dla których koncesje obowiązują do 2024 roku, natomiast na złożach I, III, IV oraz V trwają prace rekultywacyjne. Obecnie żaden z wymienionych gruntów nie posiada decyzji o zakończeniu rekultywacji.

Tabela 18.6. Wykaz złóż surowców występujących w powiecie bełchatowskim oraz informacje dotyczące ich rekultywacji (opracowanie własne na podstawie [12-14])

Lp.	ID złoża	Nazwa złoża	Powierzchnia złoża ha	Rekultywacja	Koncesje
1	KN 3681	Bukowa	10,91	b.d.	b.d.
2	KN 15199	Bukowa II	19,37	b.d.	Eksploracja do 2022 roku (marszałek województwa łódzkiego)
3	KN 7427	Dobiecin	1,12	b.d.	b.d.
4	KN 3716	Dobrzelów	0,72	b.d.	b.d.
5	KN 1568	Góry Borowskie	30,64	b.d.	b.d.
6	KN 8885	Janina-Michałów	2,14	b.d.	Eksploracja wygasła w 2014 roku (starosta bełchatowski)
7	KN 8826	Kurnos II	0,80	b.d.	Eksploracja wygasła w 2011 roku (starosta bełchatowski)
8	KN 13704	Ludwików I	4,17	W kierunku leśnym decyzja z 2010 r.	Eksploracja do 2026 roku (marszałek województwa łódzkiego)
9	KN 18307	Ludwików II	2,00	W kierunku leśnym decyzja z 2019 roku	Eksploracja do 2037 roku (starosta bełchatowski)
10	KN 17783	Drużbice I	5,14	b.d.	Eksploracja do 2026 roku (marszałek województwa łódzkiego)
11	KN 17263	Suchcice I	3,05	W kierunku rolnym decyzja z 2015 roku	b.d.
12	KN 5147	Zwierzyniec	3,04	b.d.	b.d.
13	KN 10692	Kocielizna-2	1,94	b.d.	Eksploracja do 2016 roku (starosta bełchatowski)
14	KN 18183	Żłobnica	7,93	b.d.	b.d.
15	KN 11505	Cisza	1,76	b.d.	b.d.
16	KN 17282	Kaszewice	3,74	b.d.	b.d.

cd. tabeli 18.6

17	KN 10096	Kuźnica Kaszewska II	3,33	W kierunku leśnym decyzja z 2013 roku	Eksploatacja do 2024 roku (starosta bełchatowski)
18	KN 15741	Kuźnica Kaszewska VI	0,86	W kierunku leśnym decyzja z 2015 roku	Eksploatacja do 2024 roku (starosta bełchatowski)
19	KN 15740	Kuźnica Kaszewska VII	1,69	W kierunku leśnym decyzja z 2015 roku	Eksploatacja do 2024 roku (starosta bełchatowski)
20	KN 14792	Osina I	5,5	W kierunku leśnym decyzja z 2015 roku	b.d.
21	KN 8894	Trząs	2,91	b.d.	b.d.
22	KN 11827	Trząs II	1,20	b.d.	Eksploatacja do 2029 roku (starosta bełchatowski)
23	KN 11950	Zarzecze	4,08	b.d.	Eksploatacja do 2024 roku (marszałek województwa łódzkiego)
24	KN 14296	Zarzecze I	1,94	b.d.	Eksploatacja do 2029 roku (starosta bełchatowski)
25	KN 3718	Szczerców	4,01	b.d.	b.d.
26	KN 15455	Szczerców I	0,46	b.d.	b.d.
27	KN 3692	Grębociny	1,54	b.d.	b.d.



Rys. 18.2. Lokalizacja złóż kopalin Kuźnica Kaszewska [13]

W przygotowanych projektach prace rekultywacyjne obejmują: zabezpieczenie terenu wyrobiska, warstwowe składanie odpadów w wyrobisku, zagęszczanie ich, odizolowanie od kolejnej warstwy, po całkowitym wypełnieniu wykonywanie prac glebotwórczych i zalesieniowych oraz przywrócenie właściwości użytkowych terenu [24].

Teren złóż Kuźnica Kaszewska leży na wschodnim skraju Kotliny Szczercowskiej, charakteryzującym się pofałdowaniem terenu oraz znacznymi jego wzniesieniami, których położenie dochodzi do 20 m. Wzniesienia zbudowane są z utworów lodowcowych i wodnolodowcowych, natomiast teren dolin rzecznych budują osady rzeczne. Pierwsza warstwa wodonośna występuje na rzędnej około 180 m n.p.m. Budują one utwory kredowe przykryte osadami trzeciorzędowymi i czwartorzędowymi [24].

Rekultywacja wyrobiska wykonywana jest sukcesywnie wraz z eksploatacją złoża. Dobór metod i technik zależy od uwarunkowań glebowych i wodnych oraz właściwości materiału przewidzianego do wypełnienia wyrobiska. Projekt przewiduje prowadzenie następujących prac [24]:

- ukształtowanie dna wyrobiska w bezpiecznej odległości od poziomu wód gruntowych,
- podzielenie wyrobiska na kwatery,
- wypełnienie kwatery odpadami, po uzyskaniu grubości warstwy odpadów 2,5 m przykrycie mieszanką gruntu mineralnego i organicznego materiału użyźniającego (torf, odwodnione osady ściekowe itp.) około 0,7 m, następnie obsianie roślinnością zadarniającą,
- wypełnienie wszystkich kwater analogiczne do przyjętego schematu,
- po osiągnięciu docelowych rzędnych przykrycie powierzchni warstwą gruntu i przeprowadzenie zabiegów biologicznych.

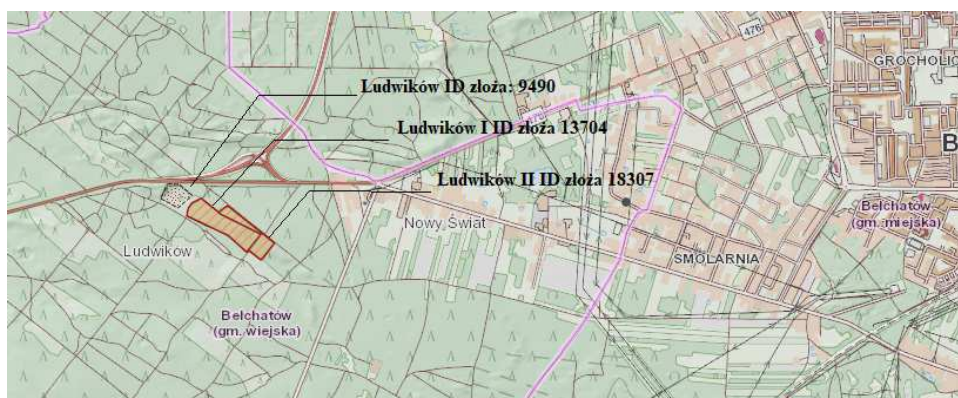
Według projektu rekultywacji wyrobiska, wysiew nasion roślin zadarniających i osłonowych odbywa się w sezonie wegetacyjnym na ukształtowanych i przykrytych warstwą glebotwórczą fragmentach wyrobiska. Proporcja mieszanin wagiowych: 1:0,5 nasion mieszanki zadarniającej i alternatywnie gorczycy, perka lub w zależności od terminu rzepiku jarego bądź ozimego. Skład podstawowej mieszanki zadarniającej to: kupkówka pospolita (*Dactylis glomerata*), nostryk biały (*Melilotus albus*) lub łubin żółty (*Lupinus luteus*). Dawkę i rodzaj nawozów stosuje się przedsięwzięcie oraz w latach pielęgnacyjnych, uwzględniając zawartości przyswajalnych składników pokarmowych w warstwie glebotwórczej. Do nasadzeń docelowych dobrano następujące gatunki: olsza czarna (*Alnus glutinosa*), olsza szara (*Alnus incana*), robina akacja (*Robinia pseudacacia*), lipa drobnolistna (*Titila mordata*), dąb czerwony (*Quercus rubra*) [24].

Analizując obszar i projekt złóż Kuźnica Kaszewska, wybór leśnego kierunku rekultywacji jest trafny ze względu na ukształtowanie terenu po eksploatacji surowca, pierwotne użytkowanie gruntów oraz sąsiadujący obszar wokół wyrobiska. Aktualnie, dla miejscowości Kuźnica Kaszewska w gminie Kluki nie został utworzony miejscowy plan zagospodarowania przestrzennego, natomiast w studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego Gminy Kluki tereny te są zakwalifikowane jako tereny górnicze i wymagające rekultywacji. Ponadto tereny te

w pierwotnym oznaczeniu użytkowym zakwalifikowane są jako leśne użytki (LsV, LsVI), więc zasadne jest przywrócenie tym gruntom pierwotnego leśnego użytkowania.

18.1.4. Analiza rekultywacji terenu po złożach kopalin „Ludwików”

Teren objęty eksploatacją złoża kruszywa naturalnego – piasku „Ludwików” znajduje się w obrębie geodezyjnym Ludwików, w gminie Bełchatów w powiecie bełchatowskim (rys. 18.3). Wydobycie metodą odkrywkową piasku lub piasku ze żwirem odbywa się na trzech obszarach scharakteryzowanych w tabeli 18.7.



Rys. 18.3. Lokalizacja złóż kopalin „Ludwików” [13]

Tabela 18.7. Wykaz złóż kopalin „Ludwików”

Lp.	Nazwa złoża	ID złoża	Powierzchnia m ²	Numer działek	Rekultywacja leśna	Koncesje
1	„Ludwików”	9490	14 496	402	Zakończona ostatecznie w 2013 roku	Wygasa w 2013 roku – decyzja starosty bełchatowskiego z 2013 roku
2	„Ludwików I”	13704	42 446	402/2, 403, 404	Prace wykonywane sukcesywnie (częściowo zakończone w 2015, 2017, 2019 roku o powierzchni 22 443 m ²)	Eksploatacja do 2026 roku – decyzja marszałka województwa łódzkiego
3	„Ludwików II”	18307	19 984	404, 405, 406	Zobowiązanie do wykonania	Eksploatacja do 2037 roku – decyzja starosty bełchatowskiego z 2017 roku

Złoże kruszywa naturalnego „Ludwików” to fragment pagórka wydmowego wchodzącego w skład wałów wydmych położonych ok. 5,5 km na północ od

koryta rzeki Widawki. Decyzją starosty bełchatowskiego w 2008 roku prowadzący kopalnię został zobowiązany do przeprowadzenia rekultywacji zdewastowanych w wyniku eksploatacji piasku terenów. Ostatecznie rekultywacja powyższego terenu została zakończona w 2013 roku. Założonym kierunkiem rekultywacji wyrobiska poeksploatacyjnego złoża „Ludwików” był kierunek leśny, którego celem było:

- zabezpieczenie terenu przed możliwością wystąpienia katastrof geotechnicznych (obrywów skarp, osuwisk) poprzez uformowanie skarp oraz wyrównanie terenu,
- przywrócenie wartości użytkowych poprzez wykonanie rekultywacji biologicznej (wprowadzenie roślinności zadarniającej, zalesienie), a następnie eksploatacja jako użytek leśny.

W tabeli 18.8 przedstawiono zakres prac realizowanych podczas rekultywacji wyrobiska poeksploatacyjnego złoża „Ludwików” [25].

Tabela 18.8. Rekultywacja wyrobiska poeksploatacyjnego złoża „Ludwików”

Faza techniczna	Faza biologiczna
<ul style="list-style-type: none"> – ukształtowanie rzeźby terenu, – odtworzenie gleby metodami technicznymi, – utworzenie wierzchniej warstwy gruntu, – zabezpieczenie terenu przed erozją, – poprawa właściwości fizycznych i chemicznych gruntu, – zmniejszenie wielkości splywu wód odpadowych poprzez zwiększenie retencji gruntu, – umocnienie skarp. 	<ul style="list-style-type: none"> – stworzenie możliwości wegetacji roślinom, – stabilizacja warstwy glebotwórczej oraz zabezpieczenie jej przed erozją wodną i wietrzną, – inicjowanie i stymulowanie naturalnych procesów glebotwórczych, – zwiększenie parowania terenowego, – ograniczenie splywu powierzchniowego, – wprowadzenie roślinności (najpierw roślinność zadarniająca, po wytworzeniu warstwy gleby i jej ustabilizowaniu się – docelowa roślinność).

Wprowadzona roślinność docelowa w fazie rekultywacji biologicznej to: sosna zwyczajna, brzoza brodawkowata, dąb bezszypułkowy, gatunki biocenotyczne z domieszką: sosna czarna, olsza, modrzew europejski, akacja, jarząb, rokitnik na skarpach oraz w ich strefach ochronnych: wierzba i topola. Nasadzenia ręczne wykonano wiosną z sadzonek I klasy jakości, szkółkowane, 2- lub 3-letnie. W razie konieczności wypadów wykonano poprawkowe nasadzenia.

Zabiegi pielęgnacyjne w ciągu 5 lat od złożenia uprawy obejmowały:

- eliminację chwastów,
- poprawianie form sadzonek,
- czyszczenie wczesne obejmujące usuwanie odrośli, krzewów i zbędnych nalo-tów, domieszek, które gęszą drzewka oraz drzewek chorych, obumarłych.

Złoża „Ludwików I” oraz „Ludwików II” to tereny zakwalifikowane jako PE – teren eksploatacji powierzchniowej, według miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego gminy Bełchatów. Zgodnie z uchwałą zatwierdzającą miejscowy plan zagospodarowania przestrzennego, po zakończeniu działalności wydobywczej przewidziano przeznaczenie tych terenów jako teren leśny.

Zasoby geologiczne „Ludwików I” według dokumentacji geologicznej wynoszą 562 956 Mg, a zakończenie wydobywania przewiduje się do 2026 roku. Powierzchnia obszaru i terenu górniczego wynosi 42 446 m². Eksploatacja odbywa się zgodnie z planem ruchu zakładu górniczego [26].

Projekt rekultywacji zakłada przywrócenie właściwego ukształtowania powierzchni ziemi (zbliżony do naturalnego) poprzez wykorzystanie (odzysk w procesie R-14) odpadów obojętnych w ramach technicznych prac rekultywacyjnych. Zabiegi biologiczne będą wykonywane w celu osiągnięcia leśnego kierunku rekultywacji. Podczas planowanych prac polegających na zapełnianiu wyrobiska odpadami realizowane będą [26]:

- formowanie skarp o nachyleniu co najmniej 1:1,5,
- podzielenie wyrobiska na kwatery,
- układanie warstwy odpadów do grubości maksymalnej 2,5 m i przykrycie warstwą izolacyjną – po całkowitym wypełnieniu wyładowek powinien być kierowany na kwaterę sąsiadującą, a na kwaterze poprzedniej prowadzone powinny być prace niwelacyjne. Prace powinny być wykonywane analogicznie aż do osiągnięcia zamierzonego wypełnienia wyrobiska,
- wykonanie łagodnej skarpy o nachyleniu co najmniej 1:2 w kierunku zrekultywowanego wyrobiska „Ludwików I” w celu zmniejszenia różnicy wysokości terenów między obiektami,
- odtworzenie warstwy glebotwórczej (warstwa rekultywacyjna minimum 1 m grubości).

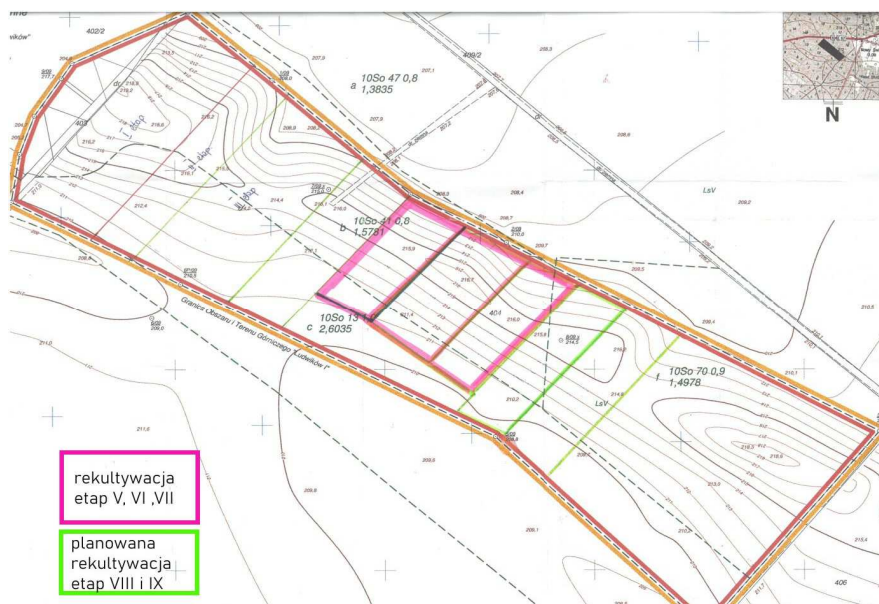
Projekt rekultywacji biologicznej obejmuje zabiegi agrotechniczne: uprawa mechaniczna gruntu (wykonanie orki do głębokości 25-30 cm), nawożenie mineralne (stosując obornik, osady ściekowe, nawóz mineralny), wprowadzenie mieszanek próchnicznych (roślinność motylkowa). Wyboru składu gatunkowego roślin dokonano na podstawie gatunków rodzimych występujących lokalnie: 70% udziału sosna zwyczajna (34 000 szt.), 20% udziału brzoza brodawkowata (21 223 szt.), 10% udziału olsza szara, rokitnik pospolity, jarząb pospolity (razem 6792 szt.) [26].

Całkowity proces rekultywacji złoża „Ludwików I” zakończy się najpóźniej w 2031 roku, 5 lat po wygaśnięciu koncesji na wydobywanie kopaliny ze złoża [26]. Rysunek 18.4 przedstawia złożo „Ludwików I” wraz z wyznaczonymi etapami rekultywacji.

Prace rekultywacyjne na obszarze złoża „Ludwików I” wykonywane są prawidłowo, a wybrany leśny kierunek rekultywacji właściwy ze względu na miejscowy plan zagospodarowania przestrzennego gminy Bełchatów, ukształtowanie terenu oraz na sąsiadujące z wyrobiskiem grunty leśne. Zgodnie z założeniami projektowymi, odzyskowi poddawane są tylko odpady obojętne, których wykaz znajduje się w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 11.05.2015 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwienia odpadów poza instalacjami i urządzeniami. Posadzone drzewa i krzewy podlegają monitorowaniu i dodatkowym pielęgnacjom (koszenie, nawożenie, dosadzenia).

Złożo „Ludwików II”, przedstawione na rysunku 18.5, zajmuje powierzchnię 19 984 m² i położone jest na działkach 404, 405, 406, sąsiadując bezpośrednio ze złożem „Ludwików I” (działka 404). Zgodnie z decyzją właściwych organów, w 2018 roku została wydana decyzja o konieczności wykonania rekultywacji

w kierunku leśnym w ciągu 5 lat od zaprzestania działalności na wymienionym wyżej terenie.

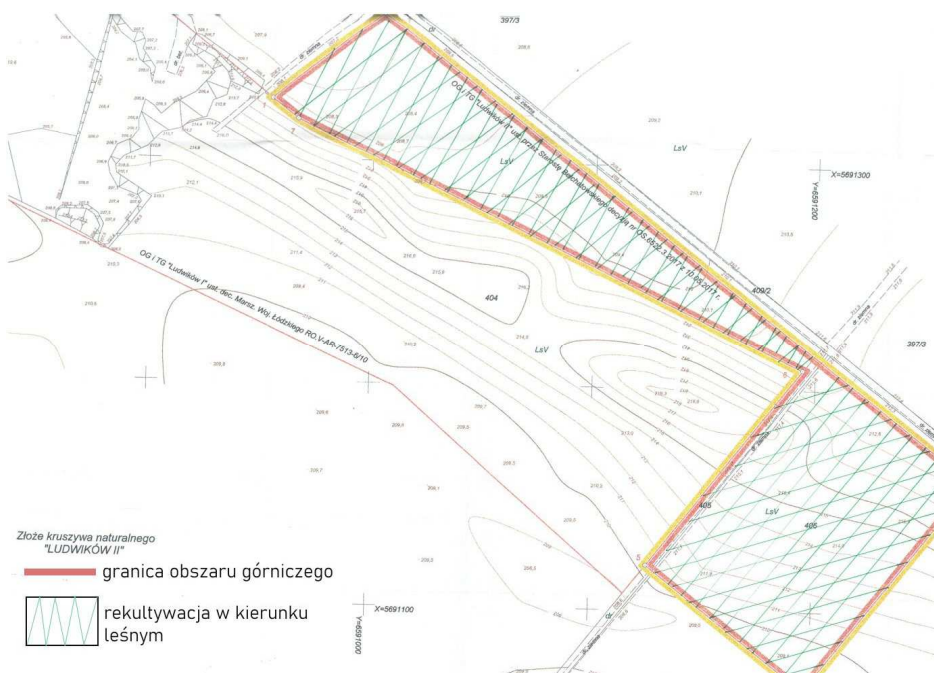


Rys. 18.4. Złoże kruszywa naturalnego „Ludwików I”, zaznaczono etapy wykonywania rekultywacji [14]

Projekt rekultywacji złoża „Ludwików II” zakłada przywrócenie właściwego ukształtowania powierzchni ziemi, zbliżonego do naturalnego. Poprzez zabiegi techniczne, agrotechniczne i biologiczne oraz odpowiednie zagospodarowanie zrehabilitowanych gruntów możliwe będzie ich wykorzystanie do celów gospodarki leśnej (rys. 18.5). W tym celu zostanie wyrównany spąg wyrobiska, a skarpy stałe zostaną złagodzone do 30°. Przewidywany skład gatunkowy roślin docelowych to: sosna (40% udziału), brzoza (40% udziału), sosna czarna (10% udziału), dąb bezszypułkowy (10% udziału), dodatkowo dosadzenia roślin fitomelioracyjnych, np. olsza szara i czarna, wierzba iwa w ilości 4 tys. szt. na 1 ha. Harmonogram prac rekultywacyjnych przedstawiono w tabeli 18.9 [27].

Tabela 18.9. Harmonogram prac rekultywacyjnych dla złoża „Ludwików II”

Okres	Planowany zakres prac rekultywacyjnych
od II kw. 2019 r. do końca 2037 r.	– zakończenie profilowania dna i skarp wyrobiska zgodnie z dokumentacją geologiczną
I kw. 2028 r.	– rozścielenie 30 cm warstwy glebotwórczej na całej rekultywowanej powierzchni
od II kw. 2028 r. do IV kw. 2039 r.	– wykonywanie robót rekultywacyjnych na całym terenie wyrobiska po kopalni złoża „Ludwików II” (nawożenie mineralne/organiczne, wysiew i sadzenie roślin), zgodnie z dokumentacją



Rys. 18.5. Złoże kruszywa naturalnego „Ludwików II”, zaznaczono etapy wykonywania rekultywacji [14]

Kierunek leśny rekultywacji gruntów na terenach pokopalnianych na złożu „Ludwików II” jest najbardziej wskazany ze względu na pierwotnie użytkowane ich jako grunty leśne. Dodatkowo, złożo „Ludwików II”, zlokalizowane jest bezpośrednio za złożem „Ludwików I”, na którym również prowadzona jest rekultywacja w tym samym kierunku. Prawidłowy i terminowy tok zabiegów pozwoli na wykonanie założonych przez projekt celów. Projekt spełnia wymagania obowiązujących aktów prawnych i zasad hodowli lasu.

Podsumowanie

Wiedza dotycząca rekultywacji terenów zniszczonych przez działalność przemysłową ma charakter interdyscyplinarny. Obejmuje takie zagadnienia, jak: czynniki wpływające na klasyfikację gruntów, najczęściej używane kwalifikacje utworów rekultywowanych, właściwości chemiczne i fizyczne utworów pod względem znaczenia dla rekultywacji oraz cechy i znaczenie roślinności w zabiegach rekultywacji biologicznej. Spośród udokumentowanych 53 złóż kopalni w powiecie bełchatowskim największy wpływ na zmianę środowiska ma Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów prowadzona przez PGE GiEK S.A. W pozostałej części powiatu dominują złoża kruszyw naturalnych – piasku bądź piasku ze żwirem. Grunty wymagające rekultywacji na koniec 2020 roku zajmują łącznie 1601,72 ha, z czego największy obszar 1545,03 ha występuje w gminie Kleszczów, co stanowi ponad 96% gruntów

wymagających działań rekultywacyjnych w powiecie bełchatowskim. Najczęściej wybieranym kierunkiem rekultywacji gruntów zdegradowanych na terenach pogórnicznych powiatu jest kierunek leśny lub wodny. Wybór kierunku w analizowanych przypadkach jest zasadny i najczęściej wynika z ukształtowania terenu, pierwotnego leśnego użytkowania zajmowanych terenów, miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego. Natomiast najczęściej wybieranymi metodami rekultywacji leśnej są metody: techniczne, agrotechniczne, biologiczne. Ze względu na trudność „wytworzenia” wysokiej jakości klasy bonitacyjnej gruntów na terenach pogórnicznych kierunek rolny jest wybierany bardzo rzadko.

Na podstawie analizowanych w rozdziale dokumentów oraz projektów, dotyczących rekultywacji terenów zdegradowanych powiatu bełchatowskiego, wyraźnie zaznacza się czynnik społeczny oraz przestrzenny decydujący o kierunku rekultywacji. W przypadku „małych kopalń” nie każdy podmiot wywiązuje się ze swojego obowiązku, a grunty zdewastowane lub zdegradowane zostają porzucone bez wykonania rekultywacji. Przeprowadzenie rekultywacji spoczywa na wydobywającym kopaliny po zakończeniu działalności, również dla którego nie była wymagana koncesja. Drugim problemem jest nielegalne wydobycie kopaliny. W przypadku gdy ustalenie sprawcy wydobycia nie jest możliwe, do rekultywacji zobowiązany zostaje właściciel gruntu. Niedopełnienie obowiązku rekultywacji lub naruszenie innych przepisów prawa w wyniku nielegalnego wydobycia prowadzi do zastosowania przepisów karnych czy egzekucyjnych. Z analizowanych danych wynika, że w powyższych przypadkach właściwe organy nie podejmowały stosownych działań mających na celu egzekwowanie nałożonych obowiązków. Szczególną uwagę przykuwają „pozostawione” wyrobiska powstałe w wyniku wydobycia kruszyw naturalnych. W tym przypadku rekultywacja jest ważna nie tylko ze względu na odtworzenie gleby, ale również powinna spełniać kryteria bezpieczeństwa poprzez stateczność obiektu, brak ruchów masowych czy erozji. Niezabezpieczone obiekty powstałe w trakcie eksploatacji kopalni są niebezpieczne dla potencjalnych użytkowników. Przykładem prawidłowo wykonanej oraz uregulowanej prawnie rekultywacji w powiecie bełchatowskim jest złożo „Ludwików” w gminie Bełchatów.

Literatura

- [1] Ustawa z dnia 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych, Dz.U. 2021, poz. 1326.
- [2] Gołda T., Rekultywacja, Skrypty uczelniane, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Kraków 2005.
- [3] Hutniczak A., Borowski G., Woźniak G., Pojęcie rekultywacji w naukach biologicznych wobec nowych wyzwań środowiskowych, Inżynieria Ekologiczna 2019, 4, 14-20.
- [4] Dulewski J., Wtorek L., Problemy przywracania wartości użytkowych gruntom zdegradowanym działalnością górnictwem, Inżynieria Ekologiczna Nr 1, Ochrona i rekultywacja gruntów, Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej, Lublin 2000, 14-22.
- [5] Czekaj J., Sobczyk W., Zagospodarowanie terenu pogórniczego na przykładzie wyrobisk po kruszowach w powiecie krakowskim, Górnictwo Odkrywkowe 2015, 56, 3, 29-35.
- [6] Kasztelewicz Z., Zajączkowski M., Wpływ działalności górnictwa węgla brunatnego na otoczenie, Polityka Energetyczna 2010, 13, 2, 227-242.

- [7] Polska Norma PN-G-07800:2002: Górnictwo odkrywkowe. Rekultywacja. Ogólne wytyczne projektowania.
- [8] Kasztelewicz Z., Sypniowski S., Kierunki rekultywacji w polskich kopalniach węgla brunatnego na wybranych przykładach, *Górnictwo i Geoinżynieria* 2011, 35, 3, 119-131.
- [9] Ostrega A., Sposoby zagospodarowania wyrobisk i terenów po eksploatacji złóż surowców węglanowych na przykładzie Krzemionek Podgórskich w Krakowie, Rozprawa doktorska, Biblioteka Główna AGH w Krakowie, Kraków 2004.
- [10] Ostrega A., Uberman R., Kierunki rekultywacji i zagospodarowania – sposób wyboru, klasyfikacja i przykłady, *Górnictwo i Geoinżynieria* 2010, 34, 4, 445-461.
- [11] Paulo A., Przyrodnicze ograniczenia wyboru kierunku zagospodarowania terenów pogórnich, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 2008, 24, 2/3, 9-25.
- [12] Program Ochrony Środowiska dla Powiatu Bełchatowskiego na lata 2020-2023 z uwzględnieniem perspektyw na lata 2024 -2027, Zakład Analiz Środowiskowych Eko-precyzja, Bełchatów 2020.
- [13] <https://www.pgi.gov.pl/dane-geologiczne/geologiczne-bazy-danych.html#srodowisko> (7.07.2022).
- [14] Materiały informacyjne i dane pochodzące ze starostwa powiatowego w Bełchatowie, Wydział Ochrony Środowiska, Rolnictwa i Leśnictwa, Bełchatów 2021.
- [15] Limanówka J., Rekultywacja terenów pogórnich w BOT KWB Bełchatów S.A., *Węgiel Brunatny, Porozumienie Producentów Węgla Brunatnego, Bogatynia* 2006, 1, 54, 13-15.
- [16] <https://kwbelchatow.pgegiel.pl/O-oddziale> (07.07.2022).
- [17] Malina G., Niezgoda G., Koncepcja zrównoważonego zagospodarowania terenów po eksploatacji węgla brunatnego w rejonie Bełchatowa, *Ochrona Środowiska* 2017, 39, 4.
- [18] Raport oddziaływania Zakładu Górniczego KWB Bełchatów na środowisko, Przedsiębiorstwo Geologiczne we Wrocławiu PROXIMA S.A., POLTEGOR-PROJEKR Sp. z o.o., PROGIG Sp. z o.o., Wrocław 2009 (materiały archiwalne KWB Bełchatów).
- [19] Krzaklewski W., Stanowski J., Kozioł K., Wójcik J., Pająk M., Pietrzykowski M., Zawodny Z., Pole Bełchatów. Projekt techniczny rekultywacji terenów po osadnikach nr 1 i nr 2, Akademia Rolnicza im. H Kołłątaja w Krakowie, Wydział Leśny, Katedra Ekologii Lasu, Kraków 2006.
- [20] Jawecki B., Jawecka B., Kopalnie w krajobrazach powiatu strzelińskiego – złoża, zasoby i eksploatacja surowców naturalnych, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich* 2011, 1, 125-138.
- [21] Nita J., Myga-Piątek U., Krajobrazowe kierunki zagospodarowania terenów pogórnich, *Przegląd Geologiczny* 2006, 54, 3, 256-262.
- [22] Paulo A., Przyrodnicze ograniczenia wyboru kierunku zagospodarowania terenów pogórnich, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 2008, 24, 2/3, 9-40.
- [23] Kasprzyk P., Kierunki rekultywacji w górnictwie odkrywkowym, *Problemy Ekologii Krajobrazu* 2009, 24, 7-15.
- [24] Skalmowski A., Pukianiec M., Projekt rekultywacji wyrobiska poeksploatacyjnego złoża „Kuźnica Kaszewska” (materiały pochodzące z starostwa powiatowego w Bełchatowie), Warszawa 2000.
- [25] Szulc O., Łudczak K., Ochrona środowiska Bełchatów – Doradztwo i projektowanie, Projekt rekultywacji wyrobiska poeksploatacyjnego złoża kruszywa naturalnego – piasku „Ludwików”, Bełchatów 2008.
- [26] Kapusta M., Geopuls – Pracownia geologii i ochrony środowiska, Projekt rekultywacji wyrobiska poeksploatacyjnego złoża kruszywa naturalnego „Ludwików I”, Bełchatów 2010.
- [27] Mikołajczyk A., Uproszczony projekt rekultywacji wyrobiska kruszywa naturalnego piasku „Ludwików II” w miejscowości Ludwików, Bełchatów 2017.

Solutions for reclamation of degraded post-mining areas

Abstract: The repair of damage caused to agricultural or forest land resulting from human industrial activity takes place through reclamation, in accordance with the obligation resulting from the provisions on the protection of these lands. The obligation to reclaim land belongs to the entity that caused the damage. The main purpose of reclamation is a number of remedial actions aimed at achieving the assumed direction of reclamation and future development. Reclamation technology “integrates” a lot of basic information from several areas, most often natural, takes into account the stages of the investment and its implementation. The ability to collect and analyze all aspects at individual stages of the “life” of the investment affects the proper course of reclamation and the restoration of degraded or devastated land to its utility value. The reclamation process and repair work may differ due to the character and scale of the damage. In the case of post-mining areas, the reclamation process is planned and the time needed to rebuild the damaged areas is long, usually more than the statutory 5-year period from the cessation of mining operations. An example of such activities is the analyzed region located in the center of Poland, in the Łódź Voivodeship, known mainly for the “two giants” – lignite mine and power plant, currently run by PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A. The Bełchatów coal mine is the largest open-pit mine in Poland and one of the largest in Europe. 53 mineral deposits are documented in the Bełchatów powiat. The open-pit method of lignite mining causes the greatest changes in the natural environment. Based on the data provided by public administration bodies, an analysis was made of degraded land located in the Bełchatów powiat, where the reclamation process was carried out. The analyzed land has been degraded as a result of open-pit mining. The largest amount of degraded land in the Bełchatów powiat is located in the Kleszczów commune. A detailed analysis covers the reclamation of the southern settler no. 2 of the Bełchatów Field and the area of the natural aggregate mine “Ludwików”. In carrying out the above analysis, particular attention was paid to the environmental and social aspect.

Keywords: reclamation, degraded areas, post-mining areas

Rozdział 19

Odpady azbestowe w Polsce – stan aktualny i perspektywy zagospodarowania

Jolanta SOBIK-SZOŁTYSEK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: jolanta.sobik-szoltysek@is.pcz.pl

Streszczenie: Minerale azbestowe są materiałem o specyficznych właściwościach fizyczno-chemicznych, wykorzystywanym w bardzo szerokim zakresie już od początku XX wieku. Znalazł on zastosowanie w około 3 tys. produktów, m.in. w przemyśle budowlanym, chemicznym, transportowym, stoczniowym i energetyce zawodowej. Największe ilości azbestu wykorzystywano w budownictwie do produkcji izolacyjnych i okładzinowych płyt azbestowo-cementowych oraz pokryć dachowych. Masowe stosowanie materiałów zawierających azbest wygenerowało znaczne ilości odpadów niebezpiecznych. W połączeniu z brakiem naturalnej degradacji włókien azbestowych i stwierdzonym szkodliwym ich oddziaływaniem na organizm ludzki stwarza to ogromny problem środowiskowy. W pracy omówiono zagrożenia środowiskowe związane z wykorzystywaniem azbestu. Przeanalizowano stan ilościowy odpadów azbestowych w Polsce w nawiązaniu do obowiązujących dokumentów w zakresie ich inwentaryzacji i skutecznego unieszkodliwiania. Według danych Bazy Azbestowej na styczeń 2022 roku, w Polsce zinwentaryzowano ok. 8,43 mln Mg odpadów azbestowych, z czego unieszkodliwiono zaledwie ok. 1,34 mln Mg. Analiza dostępnych informacji dotyczących aktualnego stanu zagospodarowania tych odpadów pozwala stwierdzić, że realizacja założeń Programu Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009-2032 jest niedostateczna w stosunku do założeń. Niewystarczająca jest również pojemność istniejących składowisk, na których można deponować takie odpady. Jest to tym bardziej niepokojące, że składowanie jest w Polsce jedyną dopuszczoną prawem metodą ich unieszkodliwiania, która coraz częściej jest uważana za metodę tymczasową i ostatecznie niebezpieczną dla środowiska w większym przedziale czasowym. Takie stanowisko wyraził m.in. Parlament Europejski w swojej rezolucji z dnia 14 marca 2013 roku, stwierdzając, że należy promować i wspierać badania naukowe i technologie alternatywne, prowadzące do inaktywacji aktywnych włókien azbestu i przetwarzania ich w materiał niestwarzający zagrożenia dla zdrowia publicznego. W pracy dokonano przeglądu metod zagospodarowania odpadów azbestowych, alternatywnych w stosunku do składowania. Jako najbardziej perspektywiczne wskazuje się technologie wykorzystujące metody przetwarzania termicznego z wykorzystaniem różnych źródeł energii cieplnej. Przy okazji wartością dodaną jest możliwość wykorzystania powstałych produktów jako surowca do recyklingu. Zwrócono uwagę na to, że technologie alternatywne, pomimo ich pewnych niedoskonałości, w przypadku legalizacji mogłyby skutecznie poprawić zły stan zagospodarowania odpadów azbestowych w Polsce, zwłaszcza w odniesieniu do obiektów małych i w złym stanie technicznym. Dużym ułatwieniem mogłoby być stosowanie urządzeń przewoźnych z uwagi na ich mobilność. Celowe zatem wydaje się dopuszczenie do stosowania alternatywnych technologii unieszkodliwiania odpadów azbestowych. Taki sposób postępowania z tymi odpadami jest bowiem zgodny z powszechnie akceptowaną polityką zamykania obiegu materii i energii.

Słowa kluczowe: odpady azbestowe, szkodliwość azbestu, zagrożenie środowiskowe, stan prawny, metody zagospodarowania

Wprowadzenie

Problem odpadów zawierających azbest dotyczy zarówno azbestu wykorzystywanego w przeszłości, jak i znajdującego się aktualnie w obiektach budowlanych i urządzeniach. Głównymi źródłami zagrożenia są obiekty i obszary, w których stosowane były wyroby zawierające azbest o naruszonej strukturze, w szczególności w przypadku ich nieprawidłowego usunięcia. Podstawowymi źródłami zanieczyszczenia azbestem, związanymi z działalnością człowieka, są budynki i tereny, na których wytwarzano i składowano odpady zawierające azbest, nieautoryzowane składowiska odpadów zawierających azbest, a także nieruchomości, urządzenia, rośliny lub inne miejsca, w których stosowano te produkty [1-9]. Specyficzne właściwości włókien azbestowych, do których należą m.in. wysoka wytrzymałość mechaniczna oraz odporność termiczna i odporność na działanie czynników chemicznych, spowodowały, że materiał ten znalazł zastosowanie jako główny komponent do produkcji blisko 3 tys. wyrobów przemysłowych. W Polsce wyroby zawierające azbest wytwarzano w 28 zakładach, w tym w 10 produkowano wyroby azbestowo-cementowe [10]. Całość stosowanych minerałów azbestowych pochodziła z importu. Wyroby azbestowe wykorzystywano przede wszystkim w budownictwie (materiały izolacyjne) oraz w energetyce zawodowej, transporcie i przemyśle stoczniowym. Masowe wykorzystanie azbestowych materiałów kompozytowych skutkowało ich dużym nagromadzeniem w środowisku. Brak zdolności azbestu do degradacji powoduje, że jest on praktycznie materiałem niezniszczalnym, który po wprowadzeniu do środowiska (np. w postaci odpadów) może w nim pozostawać przez setki lat [11]. Jednocześnie już na początku ubiegłego wieku zaobserwowano szkodliwy wpływ azbestu na organizm człowieka poprzez możliwość wnikania jego respirabilnych włókien do organizmu przez układ oddechowy, gdzie następuje ich akumulacja. Następstwem tego procesu mogą być choroby nowotworowe o bardzo długim okresie inkubacji. W 1969 roku według klasyfikacji Międzynarodowej Agencji Badań nad Nowotworami azbest uznano za substancję rakotwórczą [12]. Wzrost świadomości społecznej w tym zakresie był przyczyną wprowadzenia ograniczeń stosowania wyrobów zawierających azbest. Używanie azbestu jest zakazane w 60 krajach na świecie, w tym we wszystkich krajach będących członkami Unii Europejskiej. Jednak nadal istnieją kraje, w których produkty azbestowe są obecne na rynku. W 2015 roku produkcja azbestu na całym świecie wyniosła około 1,4 mln Mg, a do największych producentów należą Rosja, Chiny, Brazylia i Kazachstan [13]. Obecnie największym importerem azbestu na świecie są Indie.

Z uwagi na obowiązujący w Polsce zakaz obrotu azbestem i wyrobami zawierającymi azbest oraz całkowity zakaz produkcji wyrobów zawierających azbest zagrożenie środowiskowe stanowią odpady zawierające ten materiał, klasyfikowane jako odpady niebezpieczne. Problem z ich zagospodarowaniem wynika zarówno z ilości odpadów nagromadzonych w środowisku, jak i ograniczeń w dostępności technologii unieszkodliwiania, dopuszczalnych przepisami prawa. Według danych zawartych w obowiązującym Programie Oczyszczania Kraju z Azbestu (POKA) na lata 2009-2032 [14], w 2009 roku na terenie naszego kraju zgromadzonych było ok. 14,5 mln Mg użytkowanych wyrobów azbestowych. Jednocześnie obecnie jedyną

metodą zagospodarowania odpadów azbestowych dopuszczoną do stosowania w Polsce jest ich składowanie. Kontrole przeprowadzone w zakresie realizacji Programu wykazały, że jest ona niedostateczna, co wynika ze zbyt wolnego tempa usuwania odpadów oraz braku pełnej inwentaryzacji danych o ilości pozostającej do usunięcia. Wskazano również na zbyt małą pojemność składowisk przeznaczonych dla odpadów azbestowych.

Celem niniejszej pracy była analiza stanu zagospodarowania odpadów azbestowych w Polsce oraz przegląd alternatywnych metod unieszkodliwiania takich odpadów.

19.1. Właściwości i zastosowanie azbestu

Azbest nie jest określeniem konkretnego minerału, lecz ogólną nazwą, która obejmuje włókniste odmiany minerałów krzemianowych z grupy serpentynów i amfiboli. Są to uwodnione krzemiany metali, zawierające Mg, Na, Ca lub Fe [4]. Tworzą one wiązki włókien o długości $> 5 \mu\text{m}$ oraz stosunku długości do średnicy włókna trzy lub większym [15]. Do grupy tej zalicza się azbesty właściwe (serpentynowe i amfibolowe) oraz niektóre minerały krzemianowe, np. diopsyd, sillimanit, egiryn, lamprofyllit czy astrofyllit. Wyróżnia się także grupę tzw. minerałów azbestopodobnych, obejmujących attapulgit, sepiolit, talk włóknisty, wollastonit, serpentynit włóknisty, antygoryt włóknisty oraz zeolity włókniste. Poszczególne odmiany azbestu różnią się budową fizyczną, składem chemicznym oraz oddziaływaniem biologicznym. Sprężyste włókna (fibryle), powstające w czasie procesów przetwarzania minerałów o strukturze włóknistej, mają bardzo zróżnicowane wymiary w zakresie od nanometrów do milimetrów (rys. 19.1).



Rys. 19.1. Włóknista struktura azbestu [16]

Włókna oraz wyroby wykonane z nich cechują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie, ścieranie i wysoką temperaturę (niepalnością), elastycznością i odpornością na działanie czynników chemicznych [17]. Wyjątkowo duża elastyczność i wytrzymałość wynika z faktu, że włóknista struktura azbestu umożliwia łatwe rozszczepianie wzdłużne grubszych włókien, natomiast poprzeczne rozszczepianie włókien jest znacznie utrudnione [18]. Odporność mechaniczna włókien azbestu, po

nagrzaniu do temperatury 350°C, wskutek usunięcia części wody, maleje zaledwie o 20%. Przejęcie wilgoci z otoczenia powoduje powrót materiału do stanu wyjściowego. Nieodwracalna utrata elastyczności i kruszenie włókien (zniszczenie materiału) następuje dopiero w temperaturze ponad 700°C. Szczególnie niskie przewodnictwo ciepła i prądu wskazuje na możliwość wykorzystania azbestu jako materiału izolacyjnego. Wszystkie specyficzne cechy tej grupy minerałów spowodowały, że azbest znalazł niezwykle szerokie zastosowanie w wielu technologiach przemysłowych [19-21]. Do najczęściej wykorzystywanych gospodarczo minerałów azbestowych należały chryzotyl (azbest biały), krokidolit (azbest niebieski) i najrzadziej stosowany amozyt (azbest brązowy) [22, 23]. Chryzotyl posiada najcieńsze włókna ze wszystkich znanych włókien naturalnych. Azbest chryzotylowy stanowi 90-95% wszystkich azbestów wykorzystywanych na całym świecie [24]. Krokidolit natomiast jest najbardziej agresywnym biologicznie azbestem ze względu na kształt włókien, skład chemiczny oraz słabą rozpuszczalność w płynach ustrojowych.

Materiał kompozytowy zawierający azbest stosowany był w wielu technologiach od 1905 roku, a jego produkcja wzrastała stopniowo w latach 1930-1970, kiedy to ustabilizowała się i utrzymywała na względnie stałym poziomie przez następne 20 lat – do 1990 roku [25]. Największymi producentami wyrobów zawierających azbest były Kanada oraz Rosja (wcześniej ZSRR), ponieważ w tych krajach zlokalizowane są największe na świecie złoża naturalnego azbestu. Wydobycie minerałów azbestowych w Kanadzie i Rosji przez długi okres stanowiło 2/3 światowej produkcji. W Polsce nie eksploatowano minerałów azbestowych. W latach 1955-1998 do Polski sprowadzono ponad 2,2 mln Mg włókien azbestowych [26]. W latach 1970-1990 sprowadzono rocznie ponad 60 tys. Mg azbestu [27]. Największe ilości wyrobów azbestowych wykorzystywano w latach 60. i 70. XX wieku w budownictwie w postaci płyt azbestowo-cementowych (ocieplenia), rur azbestowo-cementowych (ciśnieniowych w wodociągach i grawitacyjnych w kanalizacji) oraz pokryć dachowych domów jednorodzinnych i budynków gospodarczych, tzw. eternit [6, 28]. W latach 1950-1998 w Polsce wytworzono 1391 mln m² wyrobów azbestowo-cementowych (ok. 15,3 mln Mg). W latach 70. ub. wieku w budownictwie wykorzystywano rocznie nawet ponad 50 mln m² blach falistych i płaskich z azbestem [10]. Szacuje się, że wyroby te stanowiły w Polsce około 85% całości wytworzonych wyrobów, zawierających azbest. Wyroby zawierające azbest wykorzystywano również w konstrukcji słupów i rygli, ścian osłonowych, obudów szybów dźwigowych i ścian klatek schodowych. Tynki z dodatkiem azbestu oraz natryskowe masy ogniochronne jako izolacje ognioodporne i akustyczne stosowano w obiektach użyteczności publicznej [10].

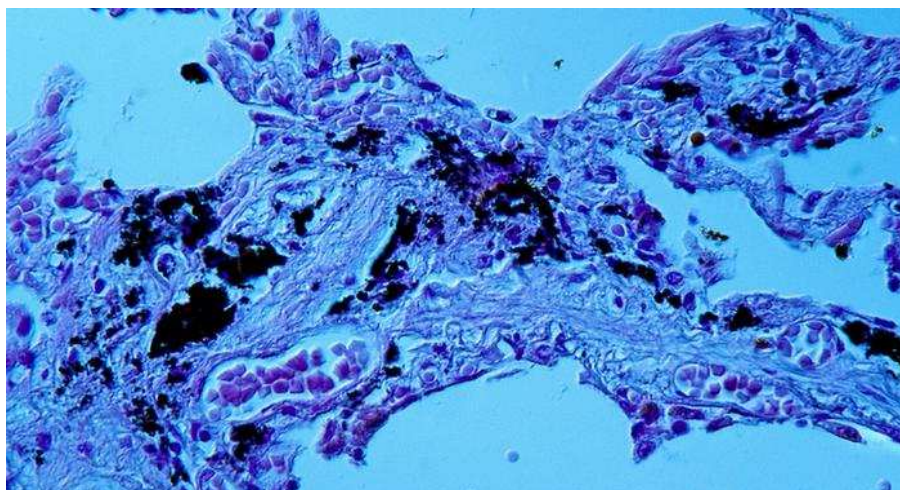
Kolejną gałęzią przemysłu, wykorzystującą wyroby azbestowe, była energetyka zawodowa. Wyroby zawierające azbest stosowano w wysokich kominach w postaci sznurów azbestowych do dylatacji, zraszalników i obudowie wewnętrznej chłodni kominowych (płyty azbestowo-cementowe), chłodniach wentylatorowych, rurach odprowadzających parę oraz izolacjach tras ciepłowniczych (płaszcze azbestowo-cementowe i azbestowo-gipsowe). W transporcie wyroby azbestowe wykorzystywano do termoizolacji i izolacji elektrycznych urządzeń grzewczych w elektrowozach, tramwajach i wagonach kolejowych oraz silników pojazdów mechanicznych

(maty azbestowe). Znalazły one zastosowanie również do produkcji uszczelek pod głowicę w silnikach spalinowych, elementów kolektorów wydechowych oraz elementów ciernych (sprzęgła, hamulce). Ogniotrwałość i izolacyjność azbestu wykorzystywano w produkcji tkanin ogniotrwałych oraz farb ogniotrwałych (przemysł stoczniowy). Azbest stosowany był również w przemyśle chemicznym (przepony w elektrolitycznej produkcji chloru) oraz szklarskim (tzw. wały ciągnięte w hutach szkła) [29]. Zawartość azbestu w poszczególnych wyrobach wynosiła od 10 do 20% (płyty elewacyjne i dachowe, rury) do nawet 75% w okładzinach ciernych i tarczach hamulcowych [30].

Należy zaznaczyć, że wyrobem zawierającym azbest jest każdy wyrób, w którym zawartość azbestu jest równa lub większa od 0,1%. Ze względu na zawartość azbestu, stosowane spoiwo oraz gęstość objętościową wyroby zawierające azbest zalicza się do jednej z dwóch klas [14]. Klasa I obejmuje wyroby o gęstości objętościowej mniejszej niż 1000 kg/m^3 (tzw. miękkie, słabo spoiście), które zawierają powyżej 20% azbestu (nawet do 100%) i niewielką ilość lepiszcza. Do tej klasy należą ochronne wyroby tekstylne z azbestu, takie jak: koce gaśnicze, szczeliwa plecione, tektury uszczelkowe w sprzęcie AGD, płytki podłogowe PVC oraz materiały i wykładziny cierne. Produkty takie łatwo ulegają uszkodzeniom mechanicznym, co skutkuje wysoką emisją włókien azbestu do środowiska. Wyroby klasy II, określane jako „twarde”, to wyroby o gęstości objętościowej większej niż 1000 kg/m^3 . Zawierają one poniżej 20% azbestu i są odporne na destrukcję. Ponieważ włókna azbestowe są w nich mocno związane, nawet w przypadku mechanicznego uszkodzenia materiału ich migracja do środowiska jest mocno ograniczona. Niebezpieczeństwo zanieczyszczenia środowiska występuje przy ich obróbce mechanicznej (cięcie, wiercenie otworów) lub rozbijaniu w wyniku zrzucania z wysokości, np. w trakcie prac remontowych i rozbiórkowych. Do tej klasy wyrobów zalicza się płyty azbestowo-cementowe faliste, płyty „karo” oraz płyty płaskie (elewacyjne), a także rury stosowane do wykonywania instalacji wodociągowych, kanalizacyjnych oraz kominów i zsypów.

19.2. Zagrożenia środowiskowe związane z wykorzystaniem azbestu

Stopień szkodliwości azbestu zależy głównie od jego zdolności emisyjnych w środowisku. Choroby azbestozależne może wywołać głównie ekspozycja zawodowa, domowa lub środowiskowa [31]. Rodzaj oraz stopień rozwoju schorzeń wywołanych pyłem azbestowym zależy od stężenia i rozmiaru włókien, czyli rodzaju użytego azbestu oraz czasu i rodzaju ekspozycji. Stwierdzono, że liczba przypadków wystąpienia chorób azbestozależnych rośnie wraz ze wzrostem użycia krokidolitu do produkcji azbestu [32]. Szacuje się, że na skutek narażenia zawodowego na azbest rocznie umiera ponad 100 tys. osób, a zgony wynikają głównie z zachorowania na raka płuc i azbestozę [33]. Rysunek 19.2 przedstawia skutki azbestozy w obrazie mikroskopowym płuc chorego.



Rys. 19.2. Tkanki płuca chorego na azbestozę (zdjęcie mikroskopowe) [34]

Podwyższone zagęszczenie pyłów azbestowych spowodowane jest obecnie starzeniem się wyrobów wykonanych z udziałem tego materiału, np. elementów podziemnej instalacji wodno-kanalizacyjnej, płyt azbestowo-betonowych. Kolejnym źródłem tych pyłów jest niewłaściwe prowadzenie prac demontażowych elementów zawierających azbest. Materiały zawierające azbest, poddane działalności warunków atmosferycznych, podlegają długotrwałemu wietrzeniu, powodującemu uwalnianie włókien azbestu do środowiska, zwłaszcza do atmosfery [35]. Liczne badania naukowe potwierdzają wzrost stężenia włókien azbestu w powietrzu wewnątrz budynków po demontażu i usunięciu materiałów zawierających azbest [36, 37]. Dlatego niezwykle istotne jest prowadzenie prac rozbiórkowych z zachowaniem wszelkich możliwych zasad bezpieczeństwa, tj. [38]:

- utrzymywanie ujemnego ciśnienia barometrycznego wewnątrz pomieszczenia (w stosunku do otaczającego obszaru) poprzez wentylatory wydmuchujące powietrze na zewnątrz przez filtry HEPA;
- używanie sprzętu ochronnego (maska, rękawice, kombinezon);
- okrywanie odpadów azbestowych folią;
- zwilżanie usuwanego materiału w celu minimalizacji zapylenia.

Na rysunku 19.3 przedstawiono bezpieczny sposób demontażu elementów azbestowych.

Migracja zanieczyszczeń azbestowych w środowisku gruntowo-wodnym zazwyczaj nie jest zbyt duża, jednak może się zwiększyć w przypadku deszczowej lub wprost przeciwnie – suchej i wietrznej pogody. Zanieczyszczenie powietrza azbestem może wynikać z wielu czynników, do których należą [39]:

- niewłaściwe procedury demontażu materiałów azbestowych,
- brak odpowiednich urządzeń,
- niespełnienie wymaganych reżimów wymiany powietrza w miejscu pracy,
- nieostrożnie prowadzone prace porządkowe i transportowe.



Rys. 19.3. Bezpieczne usuwanie azbestu w pomieszczeniach zamkniętych wg [38]

Stężenie włókien azbestowych w ośrodkach miejskich uzależnione jest m.in. od pory roku, warunków atmosferycznych, rodzaju zabudowy i natężenia ruchu kołowego. Wchłanianie azbestu przez skórę jest bardzo niewielkie i nie zagraża zdrowiu. Bezpośrednim źródłem zagrożenia jest azbest w formie włókien, które poprzez układ oddechowy mogą wnikać do organizmu. Niewielkie wymiary włókien umożliwiają im przedostawanie się do dolnych dróg oddechowych i pęcherzyków płucnych. Najbardziej niebezpieczne są tzw. włókna respirabilne o średnicy poniżej $3 \mu\text{m}$ oraz długości powyżej $5 \mu\text{m}$ [40]. Włókna wbijają się w płuca i gromadzą się w nich na stałe. W następstwie, wskutek wieloletniego drażnienia komórek, włókna azbestowe wywołują choroby nowotworowe, które mają bardzo długi okres inkubacji. Mogą się one ujawnić nawet po upływie 60 lat od momentu wchłonięcia włókien azbestu do organizmu [18].

Ryzyko wchłaniania włókien azbestowych występuje podczas pracy z minerałami azbestowymi oraz podczas kruszenia i obróbki produktów azbestowo-cementowych. Pył azbestowy może powodować groźne choroby, tj. pylicę azbestową, czyli azbestozę (rys. 19.2), złośliwe nowotwory płuc i opłucnej oraz zgrubienia opłucnej (międzybłoniak) [41, 42]. W Polsce, krajach Europy Zachodniej oraz USA kryteria w zakresie granicznej dopuszczalnej zawartości włókien azbestu w powietrzu są identyczne i wynoszą maksymalnie 1000 włókien w m^3 powietrza.

Wzrost świadomości w zakresie szkodliwości wyrobów zawierających azbest wpłynął na wprowadzenie ograniczeń jego stosowania. Jako pierwsze zakaz stosowania azbestu wprowadziły w latach 80. XX wieku Islandia i Szwecja. Dyrektywa Komisji Europejskiej 1999/77/WE z dnia 26 lipca 1999 r., dostosowująca załącznik

I do dyrektywy Rady 76/769/EWG w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu o stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych [43], stwierdza, że efektywnym sposobem ochrony ludzkiego zdrowia jest zakaz stosowania włókien azbestu serpentynowego i zawierających je produktów. Obecnie w całej Unii Europejskiej obowiązuje zakaz eksploatacji minerałów azbestowych.

Zgodnie z Ustawą o zakazie stosowania wyrobów zawierających azbest z 19 czerwca 1997 r. [44], znowelizowaną ustawą z dnia 9 stycznia 2009 r. o zmianie ustawy o substancjach i preparatach chemicznych oraz niektórych innych ustaw [45], w Polsce od 28 marca 1999 r. wprowadzono zakaz obrotu azbestem i wyrobami zawierającymi azbest, a od 28 września 1998 r. zakończono produkcję falistych płyt azbestowo-cementowych dla budownictwa. Natomiast od 1 czerwca 2009 r. obowiązuje całkowity zakaz produkcji wyrobów zawierających azbest. Wprowadzone ograniczenia produkcyjne i eksploatacyjne spowodowały praktycznie całkowitą eliminację zużycia materiałów azbestowych. Jeżeli wyrób azbestowy traci swoje właściwości lub staje się zbędny, uważany jest za odpad zawierający azbest, który powinien zostać usunięty i unieszkodliwiony zgodnie z obowiązującymi w tym zakresie przepisami.

Zgodnie Rozporządzeniem Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów [46], wyróżnia się następujące grupy odpadów zawierających azbest:

- 06 07 01* Odpady azbestowe z elektrolizy
- 06 13 04* Odpady z przetwarzania azbestu
- 10 11 81* Odpady zawierające azbest
- 10 13 09* Odpady zawierające azbest z produkcji elementów cementowo-azbestowych
- 15 01 11* Opakowania z metali zawierające niebezpieczne porowate elementy wzmocnienia konstrukcyjnego (np. azbest), włącznie z pustymi pojemnikami ciśnieniowymi
- 16 01 11* Okładziny hamulcowe zawierające azbest
- 16 02 12* Zużyte urządzenia zawierające wolny azbest
- 17 06 01* Materiały izolacyjne zawierające azbest
- 17 06 05* Materiały budowlane zawierające azbest

Wszystkie odpady zawierające azbest klasyfikowane są jako odpady niebezpieczne.

19.3. Aspekty prawne gospodarki odpadami azbestowymi

Najistotniejszymi aktami prawnymi w zakresie gospodarowania odpadami zawierającymi azbest są (stan na 2022 r.):

- Ustawa z dnia 19 czerwca 1997 r. o zakazie stosowania wyrobów zawierających azbest – tekst jednolity [44];
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska – tekst jednolity [47];

- Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach – tekst jednolity [48];
- Ustawa z dnia 19 sierpnia 2011 r. o przewozie towarów niebezpiecznych [49];
- Program Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009-2032, stanowiący załącznik do uchwały Nr 39/2010 Rady Ministrów z dnia 15 marca 2010 r. [14], którego głównymi celami są:
 - usunięcie i unieszkodliwienie wyrobów zawierających azbest,
 - minimalizacja negatywnych skutków zdrowotnych spowodowanych obecnością azbestu na terytorium kraju,
 - likwidacja szkodliwego oddziaływania azbestu na środowisko;
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 2 kwietnia 2004 r. w sprawie sposobów i warunków bezpiecznego użytkowania i usuwania wyrobów zawierających azbest [50];
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 14 października 2005 r. w sprawie zasad bezpieczeństwa i higieny pracy przy zabezpieczaniu i usuwaniu wyrobów zawierających azbest oraz programu szkolenia w zakresie bezpiecznego użytkowania takich wyrobów [51];
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 13 grudnia 2010 r. w sprawie wymagań w zakresie wykorzystywania wyrobów zawierających azbest oraz wykorzystywania i oczyszczania instalacji lub urządzeń, w których były lub są wykorzystywane wyroby zawierające azbest [52];
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 5 sierpnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie sposobów i warunków bezpiecznego użytkowania i usuwania wyrobów zawierających azbest [53];
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów [54];
- Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów [46].

Polska jest pierwszym i jedynym krajem w Unii Europejskiej, który podjął się wycofania z użytkowania wyrobów zawierających azbest, m.in. eternitu. W innych krajach unijnych eternit usuwany jest tylko wtedy, gdy może stanowić zagrożenie. Na przykład w Szwecji przyjmuje się, że jeśli dach jest pomalowany lub omszały, to nie stanowi niebezpieczeństwa dla środowiska. Polskie uwarunkowania prawne obejmują zasady postępowania z wyrobami zawierającymi azbest, w tym usuwania produktów zawierających azbest z obiektów budowlanych, od wykonania przeglądu technicznego wyrobów, po transport i unieszkodliwienie wytworzonych odpadów.

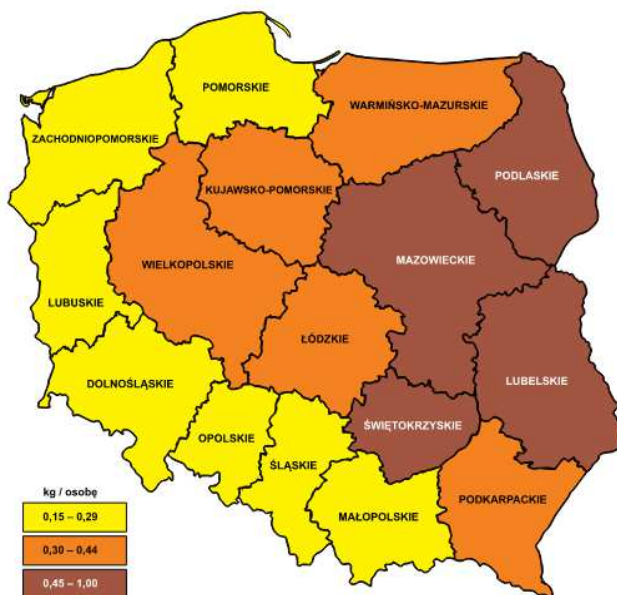
Wyroby azbestowe twarde (klasa II), znajdujące się zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz budynków, nie stanowią zagrożenia dla środowiska i ludzi. Nie muszą być usuwane, jeżeli nie są uszkodzone i ich używanie nie stwarza groźby uszkodzenia. Natomiast wyroby miękkie (klasa I) należy usuwać z obiektów niezależnie od ich stanu technicznego. Wyroby zawierające azbest, niezakwalifikowane do usunięcia, należy zabezpieczyć poprzez ich odizolowanie od środowiska za pomocą szczelnej obudowy pyłoszczelnej (płyty gipsowo-kartonowe, sklejka, cegła) lub przez pokrycie substancjami impregnacynymi (penetrującymi), powodującymi wewnętrzne związanie włókien, co uniemożliwia ich kruszenie, albo preparatami błonotwórczymi, które tworzą na powierzchni wyrobu szczelną, przylegającą warstwę, uniemożliwiającą odrywanie się zewnętrznych części materiału.

Opublikowany przez Ministerstwo Środowiska „Poradnik w zakresie monitorowania emisji, sprawozdawczości i ochrony powierzchni ziemi, dotyczących pozwoleń zintegrowanych” [55] określa, że praktycznie wszystkie punkty ewentualnego uwalniania się azbestu powinny być wyposażone w urządzenia do ciągłego monitorowania w powietrzu cząstek azbestu z możliwością alarmowania w przypadku wykrycia nienormalnych emisji. Natomiast załącznik do Dyrektywy 87/217/EWG określa metodologię pobierania i analizy próbek azbestu w uwodnionych ściekach i powietrzu (metoda grawimetryczna lub zliczanie włókien).

19.4. Zagospodarowanie odpadów azbestowych w Polsce

Uwzględniając informacje uzyskane z urzędów marszałkowskich i wojewódzkich oraz Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, stwierdzono, że do końca 2006 roku usunięto 962 tys. Mg wyrobów zawierających azbest, w tym w latach 2003-2005 zeskładowano 164 tys. Mg, w 2007 r. zdeponowano na składowiskach około 80 tys. Mg, natomiast do września 2008 r. – 41 tys. Mg [14]. Oszacowano, że ogółem w latach 2002-2008 usunięto około 1 mln Mg wyrobów azbestowych.

W Programie Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009-2032 [14] przyjęto, że w 2009 roku na terenie Polski znajdowało się około 14,5 mln Mg użytkowanych wyrobów azbestowych, które należy zdeponować na składowiskach. Ich ilość jest zróżnicowana w poszczególnych regionach kraju, a większość z nich stanowią pokrycia dachowe obiektów budownictwa jednorodzinnego oraz budynków gospodarczych, głównie na terenach wiejskich (rys. 19.4).



Rys. 19.4. Szacowane nagromadzenie wyrobów zawierających azbest w poszczególnych województwach [14]

Program Oczyszczania Kraju z Azbestu (POKA) [14] zakładał unieszkodliwienie następujących ilości odpadów zawierających azbest:

- w latach 2009-2012 około 28% odpadów (4 mln Mg);
- w latach 2013-2022 około 35% odpadów (5,1 mln Mg);
- w latach 2023-2032 około 37% odpadów (5,4 mln Mg).

Zgodnie z zapisami POKA, w latach 2009-2032 zaplanowano również budowę 56 składowisk odpadów zawierających azbest lub kwater do składowania odpadów zawierających azbest. Według informacji pokontrolnej Najwyższej Izby Kontroli z 2016 roku [56], realizacja Programu była niedostateczna. Główny problem stanowiło zbyt wolne tempo usuwania azbestu oraz brak pełnej inwentaryzacji danych o ilości eternitu pozostałego do usunięcia. W latach 2003-2016 w Polsce usunięto bowiem zaledwie 6,6% wyrobów zawierających azbest. W informacji NIK podkreślono, że w tym tempie unieszkodliwiania azbest w Polsce będzie obecny jeszcze przez około 200 lat.

W sprawozdaniu z realizacji Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2022 [57] za okres 2017-2019 stwierdzono, że należy zintensyfikować proces usuwania wyrobów zawierających azbest, ponieważ tempo ich usuwania jest zbyt małe, aby osiągnąć wartości prognozowane w KPGO 2022 na kolejne lata. Prawdopodobnie zatem prognoza na lata 2013-2022, zakładająca usunięcie ok. 35% tych odpadów, tj. 5,1 mln Mg, przy zachowaniu obecnego tempa usuwania i składowania wyrobów zawierających azbest nie zostanie zrealizowana. W celu realizacji założeń Programu Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009-2032 rocznie, do 2032 roku, należałoby unieszkodliwiać ok. 1 153 tys. Mg. Natomiast, przykładowo, w latach 2017-2018 unieszkodliwiono poprzez składowanie zaledwie 136,65 tys. Mg i 185,72 tys. Mg odpadów zawierających azbest, co stanowi ok. 14 % przewidzianej ilości. W tabeli 19.1 zestawiono dane dotyczące ilości wyrobów zawierających azbest zinwentaryzowanych i unieszkodliwionych w Polsce w latach 2016-2020.

Tabela 19.1. Wyroby zawierające azbest zinwentaryzowane i unieszkodliwione w Polsce w latach 2016-2020 wg [58]

Lata	Ilość zinwentaryzowanych wyrobów zawierających azbest – narastająco, tys. Mg	Ilość unieszkodliwionych odpadów – narastająco, tys. Mg
2016	5860	550
2017	6130	730
2018	6250	860
2019	8180	1000
2020	8280	1160

Podstawowym źródłem informacji w zakresie inwentaryzacji wyrobów zawierających azbest oraz obowiązkowym narzędziem informatycznym jest Baza Azbestowa, prowadzona przez Ministerstwo Rozwoju i Technologii. Według danych tej Bazy na styczeń 2022 roku w Polsce zinwentaryzowano 8 429 795 013 kg azbestu,

z czego unieszkodliwiono zaledwie 1 339 841 717 kg azbestu, czyli ok. 16%. Do unieszkodliwienia pozostało jeszcze 7 089 981 334 kg azbestu [59]. Dane te są niepełne, ponieważ część gmin nie wywiązała się jeszcze z obowiązku przeprowadzenia inwentaryzacji w tym zakresie. Największe ilości wyrobów azbestowych zlokalizowane są w województwach mazowieckim i lubelskim, najmniejsze zaś w województwach lubuskim i opolskim. Zgodnie z obowiązującym prawodawstwem unijnym, wszystkie odpady zawierające azbest powinny zostać wyeliminowane z terytorium Polski najpóźniej do końca 2032 roku. Od 2019 roku do końca 2023 roku funkcjonuje program priorytetowy pn. „Ogólnopolski program finansowania usuwania wyrobów zawierających azbest” [60]. W ramach programu zarówno poszczególne gminy, jak i osoby fizyczne mogą uzyskać wsparcie finansowe w zakresie demontażu, zbierania, transportu oraz unieszkodliwiania odpadów zawierających azbest, zgodne z gminnymi programami usuwania azbestu i wyrobów zawierających azbest, również na obszarach dotkniętych klęską żywiołową lub dotkniętych zdarzeniami noszącymi znamiona klęski żywiołowej.

19.5. Przegląd metod zagospodarowania odpadów azbestowych

Pierwszym etapem gospodarki odpadami zawierającymi azbest jest demontaż wyrobów zawierających ten składnik. Proces ten generuje powstawanie odpadów niebezpiecznych, dlatego zbieranie, demontaż, transport oraz utylizację materiałów, które zawierają azbest, mogą przeprowadzać wyłącznie wyspecjalizowane firmy, posiadające wymagane zezwolenia. Do rekultywacji obszaru skażonego materiałami zawierającymi azbest można zastosować następujące strategie [61]:

- usunięcie materiałów azbestowych – sposób najczęściej stosowany przy jednoczesnym wygenerowaniu odpadów niebezpiecznych, wymagających kosztownej utylizacji;
- hermetyzacja (encapsulation) polegająca na pokryciu materiału zawierającego azbest produktami penetrującymi w celu utworzenia warstwy ochronnej między środowiskiem a włóknem azbestowym;
- uwięzienie (confinement) polegające na stworzeniu struktury oddzielającej materiał zawierający azbest od otoczenia i wówczas uwalnianie włókien odbywa się w zamknięciu.

Włókna azbestowe mogą zatem w procesie unieszkodliwiania zostać poddane procesom stabilizacji, umożliwiającej minimalizację uwalniania się włókien do środowiska (bez wpływu na modyfikację ich struktury krystalicznej), lub inertyzacji, pozwalającej na całkowitą krystaliczno-chemiczną transformację włókien i znaczną redukcję zagrożenia środowiskowego. Stabilizacja polega na zestalaniu odpadów w matrycy organicznej lub nieorganicznej, która musi być stabilna i niereaktywna, lub na zestalaniu poprzez kapsułkowanie. Wytworzone w ten sposób odpady wtórne nadal są niebezpieczne i po pewnym czasie mogą zostać uwolnione do środowiska, dlatego docelowo muszą podlegać składowaniu. Natomiast pełna modyfikacja krystalicznej struktury azbestu (utrata włóknistości) powoduje, że otrzymane w procesie inertyzacji materiały są „bezpieczne” dla środowiska i mogą zostać poddane

recyklingowi jako nowe surowce. Pewną uciążliwość w tego typu procesach stwarza konieczność oddzielenia, rozdrobnienia i przygotowania azbestu w odpowiednich warunkach (próżnia lub środowisko wilgotne), np. w celu połączenia go z innymi materiałami.

Podczas usuwania odpadów zawierających azbest można stosować zwilżanie powierzchni demontowanych wodą lub ochronę stabilizatorami (enkapsulantami). Jednak zwilżanie jest metodą mniej korzystną, ponieważ zapobiega uwalnianiu niezwiązanego azbestu jedynie przez stosunkowo krótki czas wskutek parowania wody. Zastosowanie impregnacji stabilizatorami ogranicza lub wręcz zatrzymuje emisję pyłu zawierającego azbest podczas demontażu i transportu odpadów azbestowych [39]. Według Foltyna i Obmińskiego [62], impregnacja chryzotylowej liny azbestowej stabilizatorem jest dziesięciokrotnie bardziej skuteczna w zapobieganiu uwalnianiu respirabilnych włókien niż zwilżanie wodą. Jung i inni [63] wykazali, że obróbka uszkodzonych płyt sufitowych stabilizatorami powoduje mniejsze o 69,5-84,5% stężenie włókien azbestu w powietrzu w porównaniu z płytami niepoddanymi obróbce. Dlatego niektórzy Autorzy sugerują, że w przypadku dobrego stanu materiałów zawierających azbest i niskiego stężenia włókien azbestu w pomieszczeniach najkorzystniejszą metodą jest ich zabezpieczenie, a nie usuwanie [38, 64].

19.5.1. Składowanie odpadów

Aktualnie na świecie dominującymi metodami zagospodarowania odpadów azbestowych są składowanie lub zestalanie, polegające na pokrywaniu odpadów azbestowych warstwą ochronną. Również w Polsce, zgodnie z obowiązującymi w tym zakresie przepisami, odpady zawierające azbest nie mogą być utylizowane, a jedyną dopuszczalną formą ich unieszkodliwiania jest składowanie na składowiskach odpadów niebezpiecznych przeznaczonych wyłącznie do tego celu lub na wydzielonych częściach takich składowisk. Odpady azbestowe mogą być również deponowane na wydzielonych częściach składowisk odpadów przemysłowych lub komunalnych pod warunkiem, że spełnione będą warunki techniczne do bezpiecznego ich składowania. Nie jest również dozwolone unieszkodliwianie azbestu w urządzeniach przewoźnych. Transport odpadów zawierających azbest do miejsca składowania musi odbywać się z zachowaniem przepisów obowiązujących przy przewożeniu materiałów niebezpiecznych, a wynikających z ustawy o przewozie towarów niebezpiecznych z 19 sierpnia 2011 roku [49]. Sposób zabezpieczenia wyrobów oraz odpadów zawierających azbest podczas transportu powinien uniemożliwić otwarcie lub uszkodzenie opakowań z odpadami, a w konsekwencji przedostanie się włókien azbestowych do otoczenia. Można to wykonać poprzez szczelne opakowanie odpadów w odpowiednią folię polietylenową, zestalanie przy użyciu cementu, a następnie po utwardzeniu szczelne opakowanie w folię polietylenową oraz utrzymywanie w stanie wilgotnym odpadów zawierających azbest w trakcie ich przygotowywania do transportu (rys. 19.5).

Odpady zawierające azbest muszą być składowane oddzielnie, a miejsce ich składowania musi być oznakowane i zaznaczone na planie sytuacyjnym składowiska. Składowiska azbestu powinny być tworzone w specjalnie wykonanych zagłębieniach w gruncie, ze ścianami bocznymi zabezpieczonymi przed osypywaniem, a dno

składowiska powinno być usytuowane w odległości nie mniejszej niż jeden metr od maksymalnego poziomu górnego zwierciadła wód podziemnych. Odpady powinny być składowane w opakowaniach, w których zostały dostarczone na składowisko, a każda warstwa opakowań musi zostać pokryta izolacją syntetyczną lub warstwą gruntu. Ostatnia warstwa odpadów powinna znajdować się 2 m poniżej poziomu terenu, a po wypełnieniu składowisko należy wypełnić ziemią do poziomu terenu otoczenia. Zabrania się również prowadzenia na składowisku lub kwaterze składowiska robót mogących powodować uwalnianie się włókien azbestu albo wykonywania wykopów, instalacji podziemnych i naziemnych oraz stawiania obiektów budowlanych.



Rys. 19.5. Zabezpieczanie odpadów zawierających azbest do transportu [65]

W 2018 roku w Polsce odpady zawierające azbest składowano na 29 składowiskach. Największa liczba składowisk czynnych zlokalizowana była w województwach śląskim i pomorskim. Wolną pojemność wszystkich składowisk na koniec 2018 roku oszacowano na około 1,8 mln m³. Według aktualnych danych Bazy Azbestowej [59], w Polsce obecnie zlokalizowanych jest 59 składowisk, na których gromadzono lub gromadzi się odpady zawierające azbest, z czego:

- 31 to składowiska ogólnodostępne;
- 3 składowiska zakładowe;
- 23 składowiska zamknięte;
- 2 składowiska planowane.

W projekcie Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2028 [58] stwierdzono, że uwzględniając założenia Programu Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009-2032 oraz oszacowaną w 2018 roku pojemność składowisk, jest ona niewystarczająca do realizacji celów przyjętych w Programie.

Jednak składowanie to rozwiązanie niedoskonałe, ponieważ nie eliminuje całkowicie azbestu, lecz jedynie izoluje ten materiał od środowiska, stanowiąc dla niego wtórne zagrożenie. Odcieki z takich składowisk mogą bowiem zawierać czynniki kwasowo-korozyjne, powodujące częściowe rozpuszczanie włókien i ich redystrybucję do środowiska [61], dlatego Rezolucja Parlamentu Europejskiego z dnia

14 marca 2013 r. [66] stwierdza, że składowanie odpadów azbestowych nie jest najbezpieczniejszym sposobem, zapobiegającym uwalnianiu się włókien azbestowych do środowiska. Podkreśla jednocześnie, że tworzenie składowisk odpadów azbestowych jest jedynie rozwiązaniem tymczasowym z uwagi na to, że włókna azbestu praktycznie nie ulegają degradacji z upływem czasu. Należy zatem promować i wspierać badania naukowe i technologie alternatywne, przyjazne środowisku, takie jak zobojętnianie odpadów zawierających azbest, prowadzące do inaktywacji aktywnych włókien azbestu i przetwarzania ich w materiał nieostwarzający zagrożenia dla zdrowia publicznego. Zatem całkowicie uzasadnione jest poszukiwanie nowych technologii unieszkodliwiania, opartych na całkowitej degradacji azbestu, oraz recykling materiały produktu otrzymanego po jego obróbce.

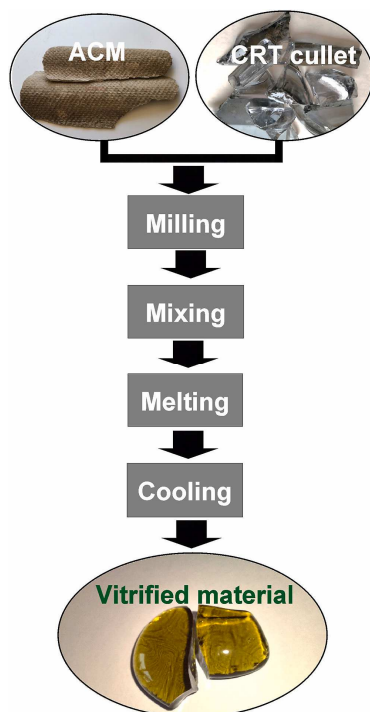
19.5.2. Metody termiczne i chemiczne

Metody unieszkodliwiania, utylizacji i recyklingu azbestu były przedmiotem wielu badań. Na świecie opatentowano kilkadziesiąt technologii utylizacji tego materiału. Większość proponowanych technik dotyczy niszczenia szkodliwej struktury włókien azbestu i przekształcania ich w materiał mogący podlegać ponownemu wykorzystaniu, głównie z zastosowaniem metod termicznych [67-72]. Termiczne metody unieszkodliwiania wywierają na środowisko mniejszy wpływ niż inne procesy unieszkodliwiania azbestu. Obróbka termiczna wykorzystywana jest do przekształcenia azbestu w materiał obojętny w zakresie temperatur, w którym włókna stają się niestabilne. W badaniach analizowano różne rozwiązania – w zależności od zastosowanych źródeł ciepła i sposobu nagrzewania odpadu oraz sposobu dezintegracji włókien azbestu.

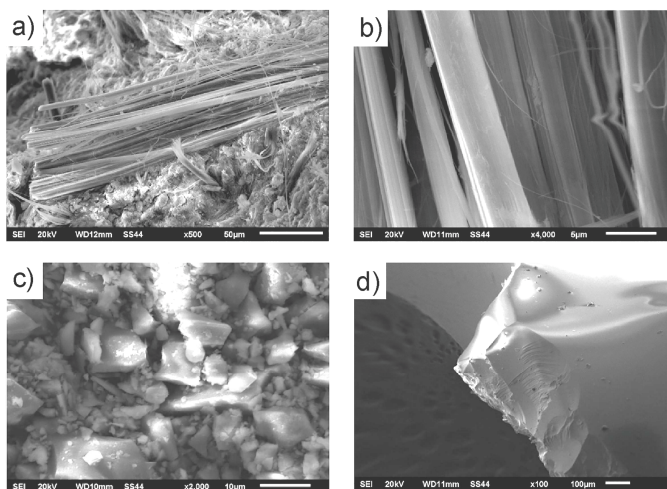
W procesie wityfikacji, przebiegającym w temperaturach powyżej 1000°C, uzyskuje się obojętny materiał krzemionkowy, niezawierający szkodliwych włókien azbestowych. Za pomocą metod termicznych opartych na procesie topienia w temperaturze 1350-1550°C włókna serpentynowe przetwarzane są w minerały krzemianowe i szkło. Zastosowanie dodatku w postaci glinki kaolinowej pozwala uzyskać obojętne, bezpieczne dla środowiska materiały budowlane [73, 74]. Podczas termicznego usuwania odpadów zawierających azbest w piecach plazmowych następuje ich neutralizacja. Produktem procesu jest amorficzna, podobna do szkła masa, którą można ponownie wykorzystać w budownictwie drogowym oraz do ulepszania gruntów [75]. W procesie utylizacji odpadów azbestowych w obrotowym piecu cementowym otrzymano szkliste, amorficzne kulki klinkieru, również nie stwierdzając w nich obecności włókien azbestu chryzotylowego [76].

Iwaszko i inni [21] prowadzili badania możliwości wykorzystania kineskopowej stłuczki szklanej (CRT cullet) do unieszkodliwiania materiałów azbestowo-cementowych (ACM) w procesie wityfikacji (rys. 19.6). Zastosowano stosunek ilościowy odpadów 50:50%. Uzyskano materiał amorficzny i obojętny, o twardości większej niż szkło i niższej zdolności do ługowania jonów w środowisku wodnym w porównaniu do materiałów zawierających azbest. Ponadto nie stwierdzono w nim obecności minerałów azbestowych. Taka metoda utylizacji pozwala na efektywne wykorzystanie obu rodzajów odpadów podczas jednego procesu technologicznego. Wityfikacja powoduje rozkład chryzotyli i zanik struktury włóknistej, będącej

główną przyczyną zagrożenia zdrowotnego jako czynnik rakotwórczy (rys. 19.7). Powstały produkt może znaleźć zastosowanie w branży materiałów budowlanych lub w branży drogowej jako agregat lub dodatek do betonu.



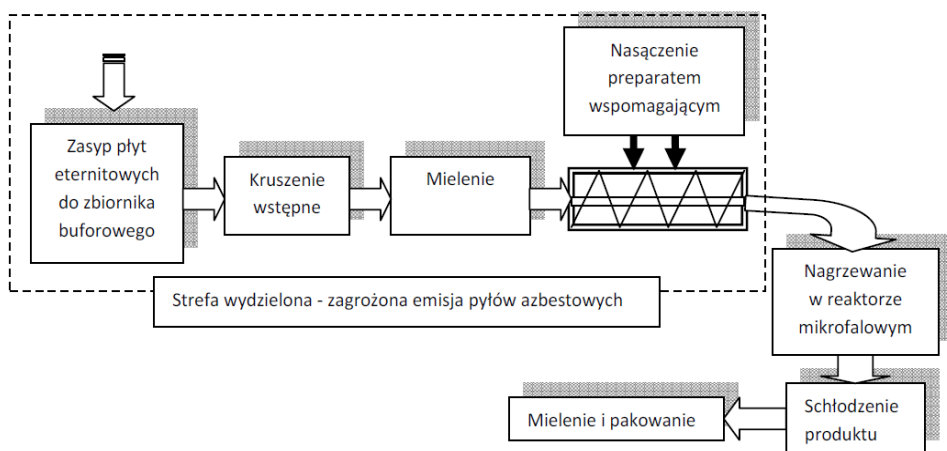
Rys. 19.6. Schemat procesu wityfikacji z materiałów wyjściowych [21]



Rys. 19.7. Mikrofotografie SEM włókien azbestowych w odpadach cementowo-azbestowych (a, b), słuczki kineskopowej po rozdrobnieniu (c), wityfikatu (d) [21]

Korzystnym procesem pod względem ekonomicznym z uwagi na mniejsze zużycie energii jest rozkład azbestu za pomocą promieniowania mikrofalowego. Końcowym celem procesu jest również możliwość recyklingu uzyskanego produktu [77]. Technologia wykorzystująca promieniowanie mikrofalowe do neutralizacji azbestu została opatentowana w Polsce. Jednak nigdy nie została ona wdrożona w praktyce na szerszą skalę [78], chociaż od marca 2010 do grudnia 2012 roku obowiązywała znowelizowana Ustawa o odpadach, dopuszczająca przetwarzanie odpadów zawierających azbest w urządzeniach przewoźnych z wykorzystaniem mikrofal.

Technologia termicznego unieszkodliwiania azbestu z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego (rys. 19.8) MTT (*Microwave Thermal Treatment*) opracowana została przez polską firmę ATON-HT S.A. [79, 80]. Jest to innowacyjna metoda przetwarzania odpadów budowlanych zawierających azbest w procesie mikrofalowej obróbki termicznej. Proces polega na rozdrobnieniu odpadów azbestowych w hermetycznej kruszarce, nasączeniu ich specjalnymi dodatkami, polepszającymi absorpcję fal i obniżającymi temperaturę procesu, a następnie nagraniu w komorze ceramicznej wewnątrz wnęki mikrofalowej w skoncentrowanym polu magnetycznym do temperatury 900-1000°C.

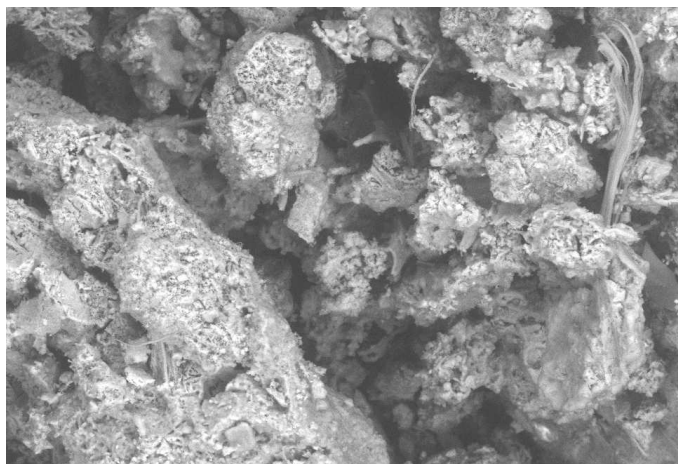


Rys. 19.8. Schemat technologii MTT [79]

W tej temperaturze następuje całkowita destrukcja struktury włókien azbestowych, co potwierdziły badania przerobionych odpadów. Technologia MTT zapewnia możliwość precyzyjnego pomiaru i stabilizacji temperatury w komorze reaktora. Objętość przetworzonych termicznie odpadów jest kilkunastokrotnie mniejsza od ich objętości przed obróbką. Wydajność proponowanego do utylizacji urządzenia ATON 200 HR wynosi około 250 kg odpadu/h. Produktem końcowym procesu jest tzw. atonit (nazwa handlowa), który nie posiada struktury włóknistej i jest całkowicie obojętny chemicznie dla środowiska (rys. 19.9).

Materiał ten może znaleźć zastosowanie np. w branży betoniarskiej jako wypełniacz do mas betonowych, poprawiający wiązania z cementem i polepszający parametry techniczne produktów betonowych albo jako warstwa w podbudowie dróg.

Urządzenie może być zabudowane na naczepie ciężarowej i być podstawione bezpośrednio pod obiekt, z którego usuwane są odpady azbestowe. W celu oczyszczenia spalin z pary wodnej i niewielkich ilości innych substancji lotnych z zanieczyszczeń znajdujących się na płytach eternitowych, tj. farby, oleje i zanieczyszczenia organiczne (mchy i porosty), reaktory wyposażono w systemy dopalania z katalizatorami ceramicznymi. Alternatywnie zaproponowano również nowatorski system utleniania zanieczyszczeń w gazach wylotowych.



Rys. 19.9. Próbką atonitu widziana w mikroskopie skaningowym [79]

Termiczną utylizacją azbestu zajmowali się również Witek i Kusiorowski [81]. Do zneutralizowania minerałów azbestowych zawartych w odpadach cementowo-azbestowych (eternit) Autorzy wykorzystali proces topnienia w elektrycznym piecu łukowo-oporowym. Materiał wykorzystany do badań został wytworzony z cementu portlandzkiego i włókien azbestowych, których zawartość wynosiła w badanych próbkach ok. 10% wag. Uzyskany produkt ostateczny był pozbawiony minerałów azbestowych, które zostały całkowicie przekształcone i włączone do nowych faz wysokiej temperatury, niewykazujących niebezpiecznych właściwości wynikających z włóknistej struktury azbestu. Oczekiwany skład stopionego produktu można modelować poprzez odpowiednie dodatki do surowych odpadów. Zbadano również wpływ wybranych dodatków mineralnych na możliwość uzyskania użytecznego materiału końcowego w postaci sztucznego kruszywa budowlanego. Badania objęły również wykorzystanie różnych dodatków obniżających temperaturę topnienia, co przekłada się na ekonomikę procesu. Produkcja kruszyw sztucznych z odpadów zawierających azbest zgodna jest z polityką zrównoważonego rozwoju i wpisuje się w zamknięty obieg materii. Późniejsze badania [18] potwierdziły możliwość uzyskania sztucznego agregatu z odpadów cementowo-azbestowych z zastosowaniem techniki topnienia w piecu oporowo-łukowym. Otrzymane agregaty spełniają normowe wymagania zgodnie z definicją agregatów dla betonu i mieszanin bitumicznych. Kruszywo charakteryzuje się ogólnie dobrymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi, tj. [18]:

- korzystną wielkością ziaren (ponad 60% ziaren wagowo ma wymiar poniżej 20 mm);
- płatkowością FI na poziomie 18%, co pozwala zakwalifikować je do wyższych klas;
- stosunkowo dużą gęstością ziaren, ok. $3,2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (dla kruszyw naturalnych zazwyczaj od 2,6 do $2,7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, dla bazaltu ok. $3,0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$);
- bardzo wysoką odpornością na kruszenie i fragmentację, zbliżona do odporności kruszyw uzyskanych ze skał magmowych.

Te cechy uzyskanego kruszywa umożliwią w przyszłości jego wykorzystanie w budownictwie i drogownictwie.

Badania rozkładu termicznego łupków cementowo-azbestowych [82] potwierdziły, że spiekanie ich w temperaturze 1400-1500°C prowadzi do trwałego przekształcenia struktury włóknistej azbestu chryzotylowego, co eliminuje emisję włókien do powietrza. Powstały produkt jest obojętny dla zdrowia człowieka i może być bezpiecznie zagospodarowany np. w budownictwie.

Do unieszkodliwiania azbestu w wyrobach azbestowych proponowane są również metody chemiczne, wykorzystujące reakcje chemiczne do przekształcania azbestu w materiał nieszkodliwy dla środowiska [83-86]. W procesach chemicznych wykorzystuje się roztwory alkaliczne, mocne kwasy oraz czynniki redukujące, np. metale w stanie elementarnym, powodujące rozpuszczanie odpadów. Przykładem metody chemicznej jest technologia wykorzystująca serwatkę z przemysłu mleczarskiego [82] w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia oraz obecności czynnika chelatującego w postaci kwasu szczawiowego lub mlekowego.

Część badaczy sugeruje możliwość zastosowania metod termochemicznych [87, 88] lub mechanochemicznych. W tych ostatnich włókna azbestu są degradowane przez szlifowanie lub mielenie mechaniczne i wysokoenergetyczne w różnego typu młynach [89-92], w których sieci krystaliczne i wiązania molekularne w azbecie ulegają zniszczeniu.

Nowatorskim podejściem jest wykorzystanie do utylizacji odpadów azbestowych procesów biologicznych [93]. Podczas badań próbka materiału cementowo-azbestowego została poddana detoksykacji opartej na procesie ciemnej fermentacji glukozy (bez udziału światła), po którym przeprowadzono fazę hydrotermalną w temperaturze 100°C. Doprowadziła ona do całkowitej degradacji włókien chryzotylowych w ściekach poprocesowych, co potwierdziły przeprowadzone analizy DF XRD.

Podsumowanie

Z uwagi na charakterystyczne cechy włókien minerałów azbestowych, tj. wysoką wytrzymałość mechaniczną i odporność na czynniki fizyczne i chemiczne, materiał ten był praktycznie od początku ub. wieku szeroko wykorzystywany do produkcji wyrobów stosowanych w wielu gałęziach przemysłu, a zwłaszcza w budownictwie do wytwarzania elementów izolacyjnych i pokryć dachowych. Ocenia się, że tego typu wyroby cementowo-azbestowe stanowiły w Polsce około 85% całości wytworzonych kompozytów, zawierających azbest. Rozwój nauk medycznych oraz wzrost świadomości środowiskowej w społeczeństwach doprowadził do wprowadzenia całkowitego zakazu eksploatacji minerałów azbestowych oraz produkcji materiałów

zawierających azbest w krajach Unii Europejskiej. Wynika to ze stwierdzonej wysokiej szkodliwości włókien azbestowych dla organizmu ludzkiego przy jednoczesnym braku ich zdolności do degradacji. Jednak długotrwałe i masowe stosowanie materiałów zawierających azbest doprowadziło do dużego ich nagromadzenia w środowisku, zarówno w postaci wyrobów znajdujących się obecnie w obiektach i urządzeniach, jak i zbędnych materiałów azbestowych, stanowiących aktualnie odpad niebezpieczny. Jedyną dopuszczoną prawem metodą unieszkodliwiania odpadów azbestowych w Polsce jest składowanie. Jednak coraz częściej pojawiają się opinie, że jest to rozwiązanie niedoskonałe i tymczasowe, ponieważ jedynie izoluje ten materiał od środowiska. Wtórne zagrożenie wynika z możliwości redystrybucji włókien azbestowych do środowiska gruntowo-wodnego na skutek częściowego ich rozpuszczania przez czynniki kwasowo-korozyjne zawarte w odciekach składowiskowych. Zgodnie z Rezolucją Parlamentu Europejskiego z dnia 14 marca 2013 roku [61], należy poszukiwać nowych technologii unieszkodliwiania odpadów azbestowych, przyjaznych środowisku, prowadzących do całkowitej degradacji azbestu.

Analiza proponowanych, alternatywnych do składowania, metod zagospodarowania odpadów azbestowych wskazuje, że preferowane są te, które powodują trwałą destrukcję włókien azbestowych, gwarantując uzyskanie produktu obojętnego i bezpiecznego dla zdrowia i życia ludzi oraz dla środowiska. Jednocześnie metody te powinny być uzasadnione ekonomicznie. Wskazane jest również, aby powstały w procesie unieszkodliwiania produkt mógł znaleźć powtórne zastosowanie jako surowiec do recyklingu. Taki efekt zapewniają przede wszystkim metody termicznego przekształcania odpadów. Biorąc pod uwagę ilość odpadów zawierających azbest użytkowanych w Polsce oraz ciągle niezadowolającą realizację Programu Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009-2032, słuszne wydaje się dopuszczenie przepisami prawa alternatywnych w stosunku do składowania metod unieszkodliwiania takich odpadów. Wprowadzie pewną wadą proponowanych technologii jest ich niewielka wydajność w stosunku do ilości istniejących odpadów, lecz istotny jest fakt, że mogą one być używane np. w obiektach, w których stan unieszkodliwianych wyrobów azbestowych jest bardzo zły, a ich transport byłby utrudniony lub zagrażał środowisku. Przetwarzanie azbestu w urządzeniach przewoźnych może również okazać się uzasadnione technicznie i ekonomicznie w stosunku do obiektów małych, w przypadku których organizacja transportu odpadów niebezpiecznych do miejsca zagospodarowania byłaby nieuzasadniona i nieopłacalna. Takie działanie wpisuje się w obowiązujący obecnie system zamykania obiegu materii i energii.

Podziękowania

Badania wykonano w ramach badań statutowych BS-PB-400-301/22.

Literatura

- [1] Dyczek J., Bezpieczne postępowanie z azbestem i materiałami zawierającymi azbest: uwarunkowania techniczne i prawne, [w:] Materiały Szkoły Gospodarki Odpadami AGH – PAN, Ryto 2000.

- [2] Obmiński A., Odpady azbestowe, składowanie, neutralizacja, zagrożenie, [w:] Materiały Szkoły Gospodarki Odpadami AGH – PAN, Kraków 2000.
- [3] Więcek E., Azbest – narażenie i skutki zdrowotne, *Bezpieczeństwo Pracy* 2004, 2, 2-6.
- [4] Jawecki B., Programowanie usuwania azbestu na szczeblu lokalnym – propozycja wytycznych. Część 1, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich* 2008, 9, 73-83.
- [5] Pichor W., Zasady bezpieczeństwa i ochrony zdrowia podczas prac z materiałami zawierającymi azbest. Mat. Sem. Szkoła Azbest – bezpieczne postępowanie. Azbest i materiały zawierające azbest w budynkach i budowlach. Minimalizacja ryzyka emisji włókien podczas usuwania materiałów zawierających azbest, AGH, Kraków 2005, 35-44.
- [6] Pyssa J., Rokita G.M., Azbest – występowanie, wykorzystanie i postępowania z odpadami azbestowymi, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 2007, 23/1, 49-61.
- [7] Szeszenia-Dąbrowska N. (red.), Azbest. Zanieczyszczenie środowiska, Ryzyko dla zdrowia, Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2007.
- [8] Szeszenia-Dąbrowska N., Sobala W., Zanieczyszczenie środowiska azbestem, Skutki zdrowotne, Raport z badań. II wyd. poprawione i uzupełnione, Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2010.
- [9] Szeszenia-Dąbrowska N., Świątkowska B., Sobala W., Szubert Z., Wilczyńska U., Asbestos related diseases among workers of asbestos processing plants in relation to type of productions and asbestos use, *Medycyna Pracy* 2015, 66(1), 1-9.
- [10] Wilk E., Krówczyńska M., Zagajewski B., Asbestos manufacturing plants in Poland, *Miscellanea Geographica* 2014, 18, 2, 53-58.
- [11] Lee R., Strohmeier B., Bunker K., van Orden D.R., Naturally occurring asbestos – A recurring public policy challenge, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 153(1-2), 1-21.
- [12] IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. Supplement 7: Asbestos, International Agency for Research on Cancer 1987, 106-116.
- [13] Żeber-Dzikowska I., Wojciechowska M., Dziechciaż M., Gietka M., Czarny-Działak M., Grudzień R., Walosik A., Environmental and occupational exposure to asbestos as an ongoing challenge for environmental and health education, *Journal of Elementology* 2022, 27(1), 17-29.
- [14] Program Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009-2032, Ministerstwo Gospodarki, Załącznik do uchwały Nr 39/2010 Rady Ministrów z dnia 15 marca 2010.
- [15] Sporn T.A., The mineralogy of asbestos. In: Oury T.D., Sporn Th.A., Roggli V.L. (eds.), *Pathology of asbestos-associated diseases*, Springer, Berlin 2014.
- [16] https://pl.wikipedia.org/wiki/Azbest#/media/Plik:Asbestos_fibres.jpg (15.08.2022).
- [17] Haynes R.C., A worn-out welcome: renewed call for a global ban on asbestos, *Environmental Health Perspectives* 2010, 118(7), 298-303.
- [18] Witek J., Psiuk B., Naziemiec Z., Kusiorowski R., Obtaining an artificial aggregate from cement-asbestos waste by the melting technique in an arc-resistance furnace, *Fibers* 2019, 7, 10.
- [19] Harris L.V., Kahwa I.A., Asbestos: Old foe in 21st century developing countries, *Science of The Total Environment* 2003, 307, 1-9.
- [20] Paglietti F., Malinconico S., Conestabile della Staffa B., Bellagamba S., De Simone P., Classification and management of asbestos-containing waste: European legislation and the Italian experience, *Waste Management* 2016, 50, 130-150.
- [21] Iwaszko J., Lubas M., Sitarz M., Zajemska M., Nowak A., Production of vitrified material from hazardous asbestos-cement waste and CRT glass cullet, *Journal of Cleaner Production* 2021, 317, 128345.
- [22] Sporn T.A., Mineralogy of asbestos, [w:] *Malignant Mesothelioma*, Tannapfel A. (ed.) Berlin, Springer 2011, 1-11.
- [23] Gualtieri A.F. (ed.), *Mineral Fibers: Crystal Chemistry, Chemical-Physical Properties, Biological Interaction and Toxicity*, European Mineralogical Union, London 2017, 18.
- [24] Frank A.L.T., Joshi K., The global spread of asbestos, *Annals of Global Health* 2014, 80(1), 257-262.

- [25] Min S.Y., Maken S., Park J.W., Gaur A., Hyun J.S., Melting treatment of waste asbestos using mixture of hydrogen and oxygen produced from water electrolysis, *Korean Journal of Chemical Engineering* 2008, 25, 323-328.
- [26] Wilk E., Krówczyńska M., Pabjanek P., Mędrzycki P., Estimation of the amount of asbestos-cement roofing in Poland, *Waste Management & Research* 2017, 35, 491-499.
- [27] Krówczyńska M., Wilk E., Environmental and occupational exposure to asbestos as a result of consumption and use in Poland, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2019, 16, 2611.
- [28] Krówczyńska M., Wilk E., Zagajewski B., The electronic spatial information system – Tools for the monitoring of asbestos in Poland, *Miscellanea Geographica* 2014, 18, 59-64.
- [29] Szymańska D., Lewandowska A., Disposal of asbestos and products containing asbestos in Poland, *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2019, 21, 345-355.
- [30] Wójcik M., Azbest w odpadach motoryzacyjnych. Współczesne metody recyklingu odpadów azbestowych z sektora motoryzacyjnego, *Autobusy: Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe* 2018, 4, 27-32.
- [31] Szeszenia-Dąbrowska N., Azbest – ekspozycja zawodowa i środowiskowa, Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2004.
- [32] Berman D.W., Crump K.S., A meta-analysis of asbestos-related cancer risk that addresses fiber size and mineral type, *Critical Reviews in Toxicology* 2008, 38, 49-73.
- [33] Takahashi K., Landrigan P.J., The global health dimensions of asbestos and asbestos-related diseases, *Annals of Global Health* 2016, 82(1), 209-213.
- [34] <https://www.dw.com/pl/azbest-cicha-%C5%9Bmier%C4%87/a-18234905> (5.08.2022).
- [35] Obera A.F., Lee Poye L., Compton S.P., Releasability of asbestos fibers from weathered roof cement, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 2018, 15, 6, 466-473.
- [36] Chrostowski P.C., Foster S.A., Anderson E.L., Human health risks associated with asbestos abatement, *Risk Analysis* 1991, 11, 465-481.
- [37] Lange J.H., Lange P.R., Reinhardt T.K., Thomulka K.W., A study of personal and area airborne asbestos concentrations during asbestos abatement: a statistical evaluation of fibre concentration data, *Annals of Occupational Hygiene* 1996, 40(4), 449-466.
- [38] Darcey D.J., Feltner C., Occupational and environmental exposure to asbestos, [w:] Oury T.D., Sporn Th.A., Roggli V.L. (eds.), *Pathology of Asbestos-Associated Diseases*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2014, 11-24.
- [39] Obmiński A., Janeczek J., The effectiveness of asbestos stabilizers during abrasion of asbestos-cement sheets, *Construction and Building Materials* 2020, 249, 118767.
- [40] Mazur P., Mikuła J., Kowalski J.S., Odporność na korozję geopolimeru na bazie popiołu lotnego, *Archives of Foundry Engineering* 2013, 13, Special Issue 1/2013, 83-86.
- [41] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volumes 81 Man-Made Vitreous Fibres, IARC, Lyon 2002, 433.
- [42] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volumes 100C Arsenic, Metals, Fibres and Dust, IARC, Lyon 2012, 527.
- [43] Dyrektywa Komisji 1999/77/WE z dnia 26 lipca 1999 r. dostosowująca po raz szósty do postępu technicznego załącznik I do dyrektywy Rady 76/769/EWG w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych (azbest), Dz.U.UE.L.1999.207.18 z dnia 6 sierpnia 1999 r.
- [44] Ustawa z dnia 19 czerwca 1997 r. o zakazie stosowania wyrobów zawierających azbest, Dz.U. 1997 Nr 101, poz. 628.
- [45] Ustawa z dnia 9 stycznia 2009 r. o zmianie ustawy o substancjach i preparatach chemicznych oraz niektórych innych ustaw, Dz.U. 2009 Nr 20, poz. 106.
- [46] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów, Dz.U. 2020, poz. 10.
- [47] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska – tekst jednolity, Dz.U. 2001 Nr 62, poz. 627.

- [48] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz.U. 2013 poz. 21.
- [49] Ustawa z dnia 19 sierpnia 2011 r. o przewozie towarów niebezpiecznych, Dz.U. 2011 Nr 227, poz. 1367.
- [50] Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 2 kwietnia 2004 r. w sprawie sposobów i warunków bezpiecznego użytkowania i usuwania wyrobów zawierających azbest, Dz.U. 2004 Nr 71, poz. 649.
- [51] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 14 października 2005 r. w sprawie zasad bezpieczeństwa i higieny pracy przy zabezpieczaniu i usuwaniu wyrobów zawierających azbest oraz programu szkolenia w zakresie bezpiecznego użytkowania takich wyrobów, Dz.U. 2005 Nr 216, poz. 1824.
- [52] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 13 grudnia 2010 r. w sprawie wymagań w zakresie wykorzystywania wyrobów zawierających azbest oraz wykorzystywania i oczyszczania instalacji lub urządzeń, w których były lub są wykorzystywane wyroby zawierające azbest, Dz.U. 2011 Nr 8, poz. 31.
- [53] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 5 sierpnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie sposobów i warunków bezpiecznego użytkowania i usuwania wyrobów zawierających azbest, Dz.U. 2010 Nr 162, poz. 1089.
- [54] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów, Dz.U. 2013, poz. 523.
- [55] http://www.ekoportal.gov.pl/fileadmin/Ekoportal/Pozwolonia_zintegrowane/poradniki_branzowe/20_Poradnik_w_zakresie_monitorowania_emisji_sprawozdawczosci_i_ochrony_powierzchni_ziemi_dotyczacych_pozwolen_zintegrowanych.pdf. (15.07.2022).
- [56] <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/NIK-bez-zmian-Polska-al.-od-azbestu-za-200-lat-2304.html> (1.07.2022).
- [57] https://bip.mos.gov.pl/fileadmin/user_upload/bip/strategie_plany_programy/DGO/Sprawozdanie_z_KPGO_2017-2019/SPRAWOZDANIE_Kpgo_2017-2019.pdf (3.07.2022).
- [58] Projekt uchwały Rady Ministrów w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2028, <https://bip.mos.gov.pl/strategie-plany-programy/krajowy-plan-gospodarki-odpadami/projekt-uchwaly-rady-ministrow-w-sprawie-krajowego-planu-gospodarki-odpadami-2028/> (26.06.2022).
- [59] <https://bazaazbestowa.gov.pl/pl/usuwanie-azbestu/zestawienie-statystyczne> (8.08.2022).
- [60] <https://www.gov.pl/web/nfosigw/program-priorytetowy> (28.06.2022).
- [61] Paolini V., Tomassetti L., Segreto M., Borin D., Liotta F., Torre M., Petracchini F., Asbestos treatment technologies, *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2018, 21, 2, 205-226.
- [62] Foltyn M., Obmiński A., Examination of physical properties of a chrysotile rope saturated with ASF wetting and encapsulating preparation, *Proceedings of the European Conference on Asbestos Risk and Management*, Rome, 4-6 December 2006, 158-163.
- [63] Jung H-S, Jun-Seok Cha J-S., Kim S., Lee W., Ho-ju Lim H., Kim H., Evaluating the efficiency of an asbestos stabilizer on ceiling tiles and the characteristics of the released asbestos fibers, *Journal of Hazardous Materials* 2015, 300, 378-386.
- [64] Spasiano D., Pirozzi F., Treatments of asbestos containing wastes, *Journal of Environmental Management* 2017, 204, 82-91.
- [65] <https://www.logistyka-odpadow.pl/statics/galeria.html> (3.07.2022).
- [66] Rezolucja Parlamentu Europejskiego z dnia 14 marca 2013 r. w sprawie azbestozależnych chorób zawodowych i perspektyw całkowitego wyeliminowania wciąż obecnego azbestu (Dz.U. C 36 z 29.01.2016).
- [67] Gualtieri A.F., Cavenati C., Zanatto I., Meloni M., Elmi G., Gualtieri M.L., The transformation sequence of cement-asbestos slates up to 1200°C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 152, 563-570.
- [68] Croce A., Allegrina M., Trivero P., Rinaudo C., Viani A., Pollastri S., Gualtieri A.F., The concept of 'end of waste' and recycling of hazardous materials: In depth characterization

- of the product of thermal transformation of cement-asbestos, *Mineralogical Magazine* 2014, 78, 1177-1191.
- [69] Kusiorowski, R., Zaremba T., Piotrowski J., Podwórny J., Utilization of cement-asbestos wastes by thermal treatment and the potential possibility use of obtained product for the clinker bricks manufacture, *Journal of Materials Science* 2015, 50, 6757-6767.
- [70] Yoshikawa N., Kashimura K., Hashiguchi M., Sato M., Horikoshi S., Mitani T., Shinohara M., Detoxification mechanism of asbestos materials by microwave treatment, *Journal of Hazardous Materials* 2015, 284, 201-206.
- [71] Iwaszko J., Zawada A., Przerada I., Lubas M., Structural and microstructural aspects of asbestos-cement waste vitrification, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2018, 195, 95-102.
- [72] Ruiz A.I., Ortega A., Fernández R., Miranda J.F., López Samaniego E., Cuevas J., Thermal treatment of asbestos containing materials (ACM) by mixing with Na₂CO₃ and special clays for partial vitrification of waste, *Materials Letters* 2018, 232, 29-32.
- [73] Belardi G., Maccari D., Marabini A.M., Plescia P., Process for producing ceramic type materials by processing waste containing asbestos and clay, Patent NoWO199822410A1, 1998.
- [74] Poniatowska A., Thermal decomposition of asbestos-containing waste structure, in terms of environmental protection, on the example of asbestos cement, Doctoral thesis, Warsaw University of Technology, 2008.
- [75] Klimas K., Plasma liquidation of asbestos waste, *Geological Survey* 1998, 46(12), 1235-1236.
- [76] Ambrosius S., Gundlach H., Kieser J., Thermal utilization of cement-bound asbestos products in cement kilns, *Cement Lime Gypsum, International* 1996, 8, 444-453.
- [77] Kusiorowski R., Zaremba T., Piotrowski J., The potential use of cement-asbestos waste in the ceramic masses destined for sintered wall clay brick manufacture, *Ceramics International* 2014, 40(8), 11995-12002.
- [78] Obmiński A., Asbestos waste recycling using the microwave technique – Benefits and risks, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 2021, 16, 100577.
- [79] Linert S., Utylizacja azbestu w technologii MTT – w aspekcie badań i analiz laboratoryjnych, Włocławek 2008.
- [80] Pawluk K., New methods of construction waste disposal that contain asbestos, *Review of Science – Engineering and Environmental Design* 2010, 3(49), 38-47.
- [81] Witek J., Kusiorowski R., Neutralization of cement-asbestos waste by melting in an arc-resistance furnace, *Waste Management* 2017, 69, 336-345.
- [82] Poniatowska A., Andrzejewska-Górecka D., Macherzyński B., Kisiel M., Thermal decomposition of asbestos fiber from asbestos cement wastes, *Rocznik Ochrona Środowiska* 2019, 21, 855-867.
- [83] Block J., Petrakis L., Dolhert L.E., Myers D.F., Hegedus L.L., Webster R.P., Kukacka L.E., A novel approach for the in-situ chemical elimination of chrysotile from asbestos-containing fireproofing materials, *Environmental Science & Technology* 2000, 34, 2293-2298.
- [84] Yanagisawa K., Kozawa T., Onda A., Kanazawa M., Shinohara J., Takanami T., Shiraishi M., A novel decomposition technique of friable asbestos by CHCl₃-decomposed acidic gas, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 163, 593-599.
- [85] Rozalen M., Huertas F.J., Comparative effect of chrysotile leaching in nitric, sulfuric, and oxalic acids at room temperature, *Chemical Geology* 2013, 352, 134-142.
- [86] Nam S.N., Jeong S., Lim H., Thermochemical destruction of asbestos-containing roofing slate and the feasibility of using recycled waste sulfuric acid, *Journal of Hazardous Materials* 2014, 265, 151-157.
- [87] Porcu M., Orrù R., Cincotti A., Cao G., Self-propagating reactions for environmental protection: treatment of wastes containing asbestos, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005, 44, 85-91.
- [88] Gaggero L., Ferretti M., The self-sustained high temperature synthesis (SHS) technology as novel approach in the management of asbestos waste, *Journal of Environmental Management* 2018, 216, 246-256.

- [89] Plescia P., Gizzi D., Benedetti S., Camilucci L., Fanizza C., De Simone P., Paglietti F., Mechanochemical treatment to recycling asbestos-containing waste, *Waste Management* 2003, 23, 209-218.
- [90] Deng Q., Lan Y.J., Wang M.Z., 30 years follow up study: the dose-response relationship of asbestos exposure and asbestosis, *Mod. Preventive Medicine* 2009, 36, 2027-2029.
- [91] Colangelo F., Cioffi R., Lavorgna M., Verdolotti L., De Stefano L., Treatment and recycling of asbestos-cement containing waste, *Journal of Hazardous Materials* 2011, 195, 391-397.
- [92] Tan Y., Zou Z., Qu J., Ren J., Wu C., Xu Z., Mechanochemical conversion of chrysotile asbestos tailing into struvite for full elements utilization as citric-acid soluble fertilizer, *Journal of Cleaner Production* 2021, 283, 124637.
- [93] Spasiano D., Dark fermentation process as pretreatment for a sustainable denaturation of asbestos containing wastes, *Journal of Hazardous Materials* 2018, 349, 45-50.

Asbestos waste in Poland – the present state and perspectives of management

Abstract: Asbestos minerals are a material with specific physical and chemical properties, which has been used very extensively since the early 20th century. It has found use in about 3,000 products, including in the construction, chemical, transportation, shipbuilding, and power generation industries. The largest quantities of asbestos were used in the construction industry for the manufacture of asbestos-cement insulation and cladding panels and roofing. The indiscriminate use of asbestos-containing materials generated significant amounts of hazardous waste. Combined with the lack of natural degradation of asbestos fibers and their established harmful effects on the human body, this creates a great environmental problem. The paper discusses the environmental hazards associated with the use of asbestos. The quantitative status of asbestos waste in Poland was analyzed with reference to the current documents on its inventory and effective disposal. According to the Asbestos Database, as of January 2022, about 8.43 million Mg of asbestos waste had been inventoried in Poland, of which only about 1.34 million Mg had been disposed of. Analysis of the available information on the current status of the management of this waste allows us to conclude that the implementation of the objectives of the Program for the National Asbestos Cleanup 2009-2032 is insufficient in relation to the assumptions. The capacity of existing landfills where such waste can be deposited is also insufficient. This is all the more worrisome given that landfilling is the only legally permitted method of their disposal in Poland, which is increasingly regarded as a temporary and ultimately, environmentally hazardous method over a longer period of time. This position was expressed, among others, by the European Parliament in its Resolution of March 14, 2013, stating that scientific research and alternative technologies leading to the inactivation of active asbestos fibers and their processing into a material that does not pose a threat to public health should be promoted and supported. The chapter reviews methods of asbestos waste management alternative to landfilling. Technologies using thermal processing methods with various sources of thermal energy are identified as the most promising. By the way, the added value is the possibility of using the resulting products as raw material for recycling. It was pointed out that alternative technologies, despite their certain imperfections, if legalized, could effectively improve the poor state of asbestos waste management in Poland, especially for facilities that are small and in poor technical condition. A big improvement could be the use of mobile devices due to their mobility. Therefore, it seems expedient to allow the use of alternative technologies for the disposal of asbestos waste. This is because such a way of dealing with this waste is in line with the widely accepted policy of closing the cycle of matter and energy.

Keywords: asbestos waste, asbestos harm, environmental hazard, legal status, management methods

Rozdział 20

Usuwanie i odzysk fosforu z cieczy osadowych

Elżbieta SPERCZYŃSKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: elzbieta.sperczyńska@pcz.pl

Streszczenie: W ostatnich latach wzrasta świadomość dotycząca konieczności ochrony zasobów naturalnych, w tym fosforu. Obecnie fosfor wykorzystywany jest przede wszystkim do produkcji nawozów stosowanych w rolnictwie, dlatego też jego dostępność jest tak istotna. Należy zaznaczyć, że fosfor jest pozyskiwany ze źródeł nieodnawialnych, które ulegną w przyszłości wyczerpaniu. Celem pracy było opisanie technologii odzysku fosforu z cieczy osadowych pofermentacyjnych, które charakteryzują się wysokim potencjałem do odzysku fosforu. Przedstawione w rozdziale metody odzysku fosforu wskazują, że istnieje wiele możliwości recyklingu tego pierwiastka i jego wtórne wykorzystanie głównie w rolnictwie. Pozwoli to ograniczyć zużywanie naturalnych zasobów fosforu, które wciąż się kurczą.

Słowa kluczowe: ciecze osadowe, odzysk fosforu

Wprowadzenie

Zgodnie z nowym paradygmatem NEW (nutrienty-energia-woda) dla przedsiębiorstw wodociągowo-kanalizacyjnych, działających w określonych dorzeczeniach i na obszarach danyh zlewni, oczyszczalnie ścieków powinny ewoluować w kierunku obiektów odzysku zasobów, w których z wody odzyskuje się zasoby i energię. Najważniejszym zasobem jest oczywiście woda o parametrach umożliwiających jej powtórne wykorzystanie [1]. Innym zasobem o kluczowym znaczeniu jest fosfor, ponieważ biorąc pod uwagę wzrost populacji i popytu na żywność, fosfor jest niezbędny do produkcji nawozów [2, 3]. Fosfor jest obecnie zanieczyszczeniem naszych ścieków, które mogą sprzyjać eutrofizacji zbiorników wodnych, jeśli nie zostaną usunięte. Należy zaznaczyć, że fosfor jest głównie pozyskiwany ze źródeł nieodnawialnych, takich jak fosforyty [4], które zgodnie z przewidywaniami ulegną wyczerpaniu już za 50-100 lat [5-7]. Jednym z głównych ograniczeń w zastosowaniu procesów odzysku P na pełną skalę jest to, że cena rynkowa fosforytu jest niższa niż produktów odzyskiwanych, takich jak struwit. Jeśli jednak uwzględnimy dodatkowe korzyści płynące z odzysku P, pojawiają się istotne zachęty do jego wspierania: na przykład uniknięcie konieczności uzależnienia zewnętrznego od zasobów strategicznych, takich jak fosforyt. Ponadto fosfor w ściekach komunalnych i tak musi zostać usunięty, aby uniknąć procesów eutrofizacji, co sprawia, że jego odzyskiwanie jest korzystne dla środowiska. Wysiłki zmierzające do odzyskania fosforu służą zarówno ochronie środowiska, jak i zachowaniu ograniczonych zasobów [8].

Fosfor można odzyskać z fazy ciekłej w osadzie powrotnym lub po fermentacji. Większość aktualnych badań skupia się na filtracji (cieczy osadowe pofermentacyjne) po fermentacji beztlenowej [9]. W cieczach osadowych pofermentacyjnych stężenie fosforu wynosi zwykle 50-500 mg fosforu/dm³, a stężenie amonu jest około pięciokrotnie wyższe [10]. Wiele badań skupia się na strącaniu struwitu, ponieważ możliwe jest jednoczesne usuwanie fosforu i azotu [11]. Ponadto struwit jest nawozem o powolnym uwalnianiu [12]. Fosfor można również odzyskiwać ze strumienia bocznego przed fermentacją tlenową (tj. w zbiorniku do hydrolizy) lub być może w połączeniu z odzyskiem fosforu z filtratu komory fermentacyjnej. Odzyskiwanie fosforu z bocznego strumienia niesfermentowanego osadu może zapobiec jego uwalnianiu i wytrącaniu w komorze fermentacyjnej [13]. Należy zaznaczyć, iż w oczyszczalniach ścieków niekontrolowane wytrącanie struwitu jest procesem niepożądanym, który stanowi poważny problem eksploatacyjny. Podczas beztlenowej stabilizacji osadu następuje akumulacja struwitu w rurociągach. Jest to przyczyna zmniejszenia średnicy przewodów, zapychania wirników pomp oraz urządzeń odwadniających osad, tym samym zwiększeniu ulegają koszty eksploatacyjne oczyszczalni ścieków [14]. Jak podaje Konieczny [15], krystalizacja struwitu występuje najczęściej w miejscach charakteryzujących się burzliwym przepływem (jak kolanek, zasuw, mieszadła), o lokalnie niższym ciśnieniu (jak zwężka Venturiego), o chropowatych powierzchniach (np. stalowych) oraz na powierzchniach chłodzących. Proces ten jest silnie zależny od pH – przebiega najwydajniej przy pH od 8,7 do 9,7.

20.1. Ciecze osadowe

W procesach przeróbki osadów ściekowych dochodzi do oddzielenia cieczy od osadu, a wygenerowane ciecze osadowe traktowane są jak silnie stężone ścieki. W większości przypadków zwracane są one do głównego ciągu technologicznego przed część mechaniczną oczyszczalni bez wcześniejszego oczyszczenia. Nie stosuje się również wyrównania składu cieczy osadowych w zbiorniku retencyjnym przed połączeniem ich ze ściekami surowymi. Recykulowane w układzie oczyszczania ścieków ciecze osadowe z odwadniania osadu przefermentowanego wpływają na wzrost podstawowych wskaźników w oczyszczanych ściekach, głównie azotu i fosforu, powodując obniżenie efektywności pracy poszczególnych urządzeń technologicznych i tym samym utrudniając prawidłową pracę oczyszczalni [16]. Zanieczyszczenia organiczne występujące w cieczach pofermentacyjnych to przede wszystkim nierozkładalne biologicznie związki, najczęściej w formie rozpuszczonej [17]. Ich zawartość w cieczach osadowych ściśle związana jest z przebiegiem beztlenowej stabilizacji osadów. Nie wszystkie substancje organiczne podczas fermentacji metanowej przetwarzane są w gaz pofermentacyjny. W skład cieczy pofermentacyjnych wchodzi także: lotne kwasy tłuszczowe, metale ciężkie, gazy rozpuszczone (metan, amoniak, CO₂, H₂S), węglany, kationy potasu i magnezu [18]. Przykładowo ciecze osadowe (dane pochodzące z trzech różnych oczyszczalni ścieków komunalnych o RLM powyżej 100 000) zawierają: związki organiczne

oznaczone jako ChZT_{Cr} od 102 do 4000 mg O₂/dm³, BZT₅ od 45 do 330 mg O₂/dm³, azot ogólny od 60 do 50 mg N_{og}/dm³, fosfor ogólny od 11,7 do 65,0 mg P/dm³ [19].

Ilość cieczy osadowych generowana w oczyszczalniach ścieków jest zróżnicowana; z reguły nie przekracza od 1 do 2,5% ilości oczyszczanych ścieków. Stężenia związków biogenych występujących w cieczach osadowych zależą od układu technologicznego procesu oczyszczania ścieków, jak również od urządzeń stosowanych do odwadniania przefermentowanych osadów czy też środków wspomagających odwadnianie osadów. Mimo że ilość cieczy osadowych jest stosunkowo mała, to przyczynia się do zwiększenia obciążenia substratowego od 10 do 30% związkami azotu i od 10 do 80% związkami fosforu w głównym strumieniu oczyszczanych ścieków magnezu [19]. Ciecze osadowe mają bardzo niekorzystny stosunek biodegradowalnych związków organicznych do azotu dla klasycznego procesu usuwania azotu, mianowicie autotroficznej nityfikacji/denitryfikacji heterotroficznej. Do eliminacji związków azotu z cieczy osadowych mogą być wykorzystane takie procesy, jak Sharon, utlenianie beztlenowe amonu (Anammox) czy CANON itd. [20]. Usunięcie fosforanów może być prowadzone przez wytrącanie struwitu lub z użyciem soli glinu i/lub żelaza.

20.2. Odzysk fosforu

Odzysk fosforu w oczyszczalniach ścieków realizowany jest z fazy ciekłej (ścieki, ciecze osadowe), osadów ściekowych oraz z popiołów pochodzących ze spalania osadów ściekowych. Opłacalny ekonomicznie odzysk wymaga fazy ciekłej zawierającej 50-60 mg P-PO₄³⁻/dm³ [21]. Metody odzyskiwania fosforu z fazy ciekłej są zwykle stosowane w oczyszczalni ścieków z biologicznym procesem usuwania fosforu, ponieważ polifosforany przechowywane w komórkach bakterii są częściowo ponownie uwalniane w warunkach beztlenowych, co znacznie zwiększa zawartość fosforanów w systemie osadowym. Dlatego stężone strumienie boczne po procesach beztlenowych są najlepszymi opcjami odzyskiwania fosforu. Zawartość fosforu w oczyszczalniach ścieków z usuwaniem bio-P i fermentacją beztlenową może wynosić 75-300 mg P-PO₄³⁻/dm³ [22]. Najczęściej stosowane procesy odzyskiwania fosforu z oczyszczalni ścieków podano w tabeli 20.1.

Powszechnie uważa się, że w procesach krystalizacji można odzyskiwać P z fazy ciekłej albo w postaci fosforanów wapnia, które są podobne do skał fosforanowych, albo jako sześciowodny fosforan amonowo-magnezowy (struwit), który jest nawozem o powolnym uwalnianiu. Inną formą struwitu jest K-struwit (KMgPO₄ · 6H₂O). K-struwit ma podobną budowę jak struwit (MgNH₄PO₄ · 6H₂O); jedyną różnicą jest zastąpienie NH₄⁺ mniejszym jonem K⁺. O sukcesie krystalizacji struwitu decydują różne parametry. Szczególnie ważne są pH, stężenie magnezu, obecność obcych jonów (konkurujących wielowartościowych kationów, zwłaszcza wapnia [25]), czas retencji. Struwit lub heksahydrat fosforanu magnezu amonu (MgNH₄PO₄ · 6H₂O) wytrąca się w stosunku molowym 1:1:1 zgodnie z ogólnym równaniem (przy n = 0, 1 lub 2 [27]):

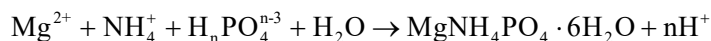


Tabela 20.1. Wybrane technologie odzyskiwania P z fazy ciekłej, osadów ściekowych i popiołu powstałego po procesie spalania osadów ściekowych [23-25]

Faza ciekła	Osady ściekowe	Popiół z osadów ściekowych
NuReSYS	Gifhorn process	AshDec® depollution
AirPrex®	Stuttgart process	AshDec® Rhenania
Ostara Pearl Reactor®	PHOXNAN	PASCH LEACHPHOS®
DHV Crystalactor®	Aqua Reci®	EcoPhos®
Phosnix	MEPHREC®	RecoPhos®
ANPHOS		
PHOSPAQ		

Strącanie struwitu jest podzielone na dwa etapy: nukleacja – powstawanie zarodków kryształów oraz wzrost. Wzrost kryształów struwitu jest natomiast procesem kontrolowanym przez mechanizmy przenoszenia masy z substancji rozpuszczonej do powierzchni kryształów oraz przez mechanizmy integracji powierzchni, przez które materiał jest wbudowywany w kryształy [28].

W większości zastosowań związanych z oczyszczaniem ścieków magnez jest pierwiastkiem ograniczającym, stąd jest on dodawany do procesu jako $MgCl_2$ lub MgO . Na punkt nasycenia roztworu silnie wpływa pH, dlatego jeśli strumień zasilaający nie ma wystarczającej alkaliczności, dodaje się wodorotlenku sodu i/lub odpędza CO_2 z roztworu. Oba źródła magnezu mają zalety i wady. Zaletą dodatku MgO jest to, że można go jednocześnie stosować do regulacji pH i jako źródło magnezu. Z drugiej strony MgO ma bardzo niską rozpuszczalność. Z tego powodu jest dodawany raczej jako zawiesina niż jako roztwór [6].

Jak wspomiano wcześniej, proces zależy od pH, a jego zakres nie jest podawany w literaturze jednoznacznie. Siciliano i inni [29] zaobserwowali, że pozytywny wpływ warunków alkalicznych nie ma znaczenia dla pH powyżej 9 dla tworzenia struwitu w beztlenowym materiale pofermentacyjnym. Tünaya i inni [30] określili wartości pH w zakresie od 8,5 do 9,3 jako optymalne. Hao i inni [31] podali, że najkorzystniejszy jest zakres pH 9-9,5, ze stopniem czystości powyżej 90% odzyskanego osadu. Huang i inni [32] stwierdzili szybki wzrost szybkości reakcji tworzenia struwitu w odpowiedzi na wzrost pH z 8,6 do 9,08. Oprócz wyżej wymienionych wyników, dalsze badania wykazały, że wartości pH około 9 uważane są za najkorzystniejsze dla wytrącania struwitu [33].

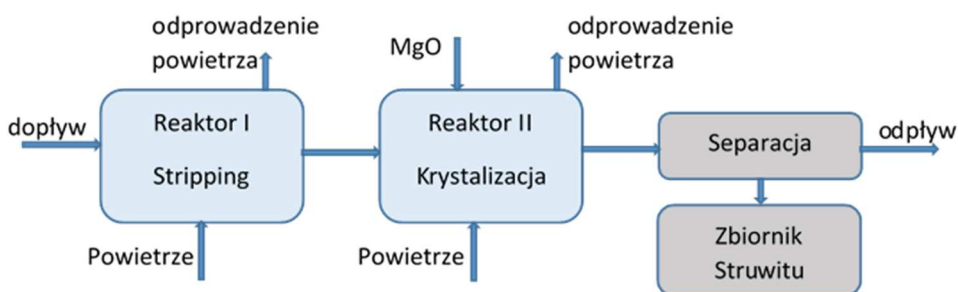
20.2.1. Technologie odzysku fosforu z fazy ciekłej

Proces ANPHOS

Proces ANPHOS został opracowany przez firmę Colsen i jest realizowany w dwóch oddzielnych reaktorach [6]. W pierwszym reaktorze (rys. 20.1) ścieki są napowietrzane, co powoduje wzrost pH w wyniku odpędzania CO_2 . W drugim zbiorniku do ścieków dodawany jest tlenek magnezu w celu odzyskania fosforanów

w postaci struwitu. Po reakcji struwit jest wytrącany, odwadniany i suszony. Produkt ten może być bezpośrednio stosowany jako zamiennik nawozów rolniczych. Proces ANPHOS® może być stosowany do wszystkich rodzajów ścieków o poziomach $P > 50 \text{ mg P/dm}^3$.

Technologia ANPHOS została po raz pierwszy wdrożona na pełną skalę w oczyszczalni ścieków zakładu przetwórstwa ziemniaków Lamb-Weston/Meijer (LWM) w Kruiningen (Holandia). Instalacja znajduje się pomiędzy oczyszczaniem beztlenowym a tlenowym oczyszczalni ścieków i jest w stanie wyprodukować 2 tony struwitu dziennie. Kolejne pełnowymiarowe instalacje zostały zbudowane dla następnej fabryki LWM w Bergen op Zoom, przetwórci ziemniaków Peka Kroef w Odiliapeel oraz oczyszczalni ścieków Land van Cuijk (Holandia). Podczas procesu ANPHOS można usunąć 80-90% fosforanów [6].



Rys. 20.1. Schemat procesu ANPHOS [6]

DHV Crystalactor

W technologii DHV Crystalactor wykorzystuje się ciecz osadową, a produktem tego procesu jest pelet – fosforan wapniowy. Ciecz osadowa bogata w fosforany zawiera $60-80 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$, jest gromadzona w zbiornikach buforowych. Ponieważ węglany hamują wytrącanie fosforanu wapnia, są one usuwane w kolumnie kaskadowej, zanim strumień ścieków dostanie się do Crystalactora. Odpędzanie węglanu następuje po doprowadzeniu pH do 3,5 za pomocą kwasu siarkowego(VI) [6]. Crystalactor składa się z cylindrycznego reaktora ze złożem fluidalnym, w którym jako materiał zarodkowy stosuje się piasek filtracyjny. Odpędzone ścieki przepompowywane są przez reaktor w górę z prędkością umożliwiającą utrzymywanie w stanie fluidalnym złoża peletów. Do reaktora dodaje się roztwór Ca(OH)_2 , ponieważ wydajna krystalizacja fosforanu wapnia wymaga pH 9. Dodając Ca(OH)_2 i kontrolując zasadowość, fosforan wapnia krystalizuje na ziarenkach piasku. W miarę wzrostu wielkości i masy granulki opadają na dno reaktora. Poprzez dobór odpowiednich warunków procesu minimalizowana jest współkrystalizacja zanieczyszczeń i uzyskuje się kryształy fosforanu o wysokiej czystości. Wskaźnik odzysku może osiągnąć 70-80% P-PO_4^3 [21].

Pierwsza pełnowymiarowa instalacja do odzyskiwania fosforanów została realizowana w 1988 roku w miejskiej oczyszczalni ścieków Westerbork (Holandia). Instalacja działała pomyślnie i usuwała fosforany do poziomu $1 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ ze ścieków z części biologicznej. Otrzymany produkt został ponownie wykorzystany

w przemyśle przetwórczym fosforanów. Wraz ze zmniejszeniem ilości fosforanów w ściekach surowych usuwanie fosforanów ze ścieków przez Crystalactor nie było uzasadnione ekonomicznie i zakład został zamknięty [6]. W 2011 r. jedyną działającą aplikacją DHV Crystalactor była ta zlokalizowana w Geestmerambacht w Holandii, w jednej z oczyszczalni ścieków w Waterboard Uitwaterende Sluizen (RLM 230 000). Zakład ten produkuje rocznie 200-300 ton peletów fosforanowych zawierających 13% P [35]. Wyprodukowane pelety zostały najpierw wykorzystane do produkcji paszy dla kurcząt [35], a później jako surowiec wtórny w Thermphos International. Proces Crystalactor nie stał się popularny ze względu na odpędzanie dwutlenku węgla, wysokie pH operacyjne w celu uzyskania strącania, złożoność procesu, dawkowanie jonów wapnia i wysokie koszty inwestycyjne [6].

NuReSYS

Proces NuReSYS (Nutrients Recovery System) został opracowany w Belgii w celu odzyskiwania struwitu z przefermentowanych osadów i cieczy z odwadniania. Proces ten pozwala na ciągłe odzyskiwanie fosforu w reaktorze z całkowitym wymieszaniem [36]. Reaktor krystalizacyjny jest wyposażony w prosty wirnik łopatkowy, a specjalnie opracowany i w pełni zautomatyzowany algorytm sterowania zapewnia optymalne pH (8-8,5), dozowanie odczynników i zmienną intensywność mieszania. W ten sposób następuje wzrost nowej materii krystalicznej na istniejących kryształach i zapobiega niepożądanemu tworzeniu się kamienia na wirniku lub reaktorze. Utworzone granulki struwitu są usuwane przez przerywane przedmuchiwanie [37]. Odpowiednie pH do krystalizacji struwitu jest gwarantowane przez system napowietrzania, który indukuje odpędzanie CO₂.

Proces może działać w dwóch różnych trybach. W szczególności może być stosowany do wspomagania spontanicznego wytrącania się struwitu, bez dodawania magnezu, aby uniknąć tworzenia się kamienia w urządzeniach przetwarzających osady. Natomiast druga konfiguracja wykorzystuje wprowadzenie MgCl₂ jako źródła magnezu, aby umożliwić lepszą wydajność usuwania fosforu. W procesie NuReSYS uzyskano redukcję fosforu od 85% do około 96% i produkcję cząstek struwitu o zmiennej wielkości od 2 do 6 mm [37].

Istnieją trzy instalacje NuReSYS: dwie w Belgii oraz jedna w Niemczech. Uzyskany produkt jest zgodny z belgijskimi dyrektywami określającymi wymagany skład do ponownego użycia – może być stosowany jako nawóz lub jako środek kondycjonujący glebę. W praktyce część produktu końcowego jest eksportowana do plantatora winorośli we Francji, a część mieszana z kompostem [37].

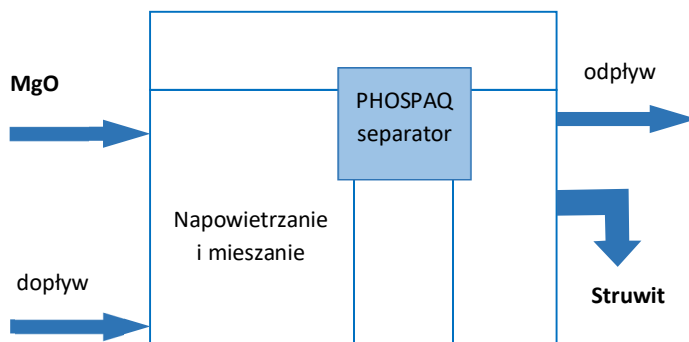
PHOSPAQ

PHOSPAQ wykorzystuje napowietrzany reaktor do wytrącania struwitu przez utrzymywanie pH między 8,2 a 8,3 i dodawanie MgO. Wartość pH utrzymywana jest poprzez stripping CO₂. W celu zatrzymania struwitu w reaktorze wyposażony jest on w separatory (rys. 20.2). Struwit jest zbierany z dna reaktora za pomocą hydrocyklonu, a następnie przenoszony do zbiornika [38, 39].

Technologia ta została zainstalowana na pełną skalę w Holandii w Lomm (do oczyszczania ścieków z fabryki ziemniaków), w Olburgen (do oczyszczania ścieków z osadów ściekowych po odwodnieniu i ścieków z fabryki ziemniaków) oraz w Wielkiej Brytanii w Severn Trent's Stoke Bardolph (ciecze z odwadniania

osadów). Dzięki tej technologii udało się osiągnąć do 81% wydajności odzysku P dla oczyszczalni Olburgen i 75% dla oczyszczalni Lomm [38].

Średnia wielkość cząstek struwitu wytworzonych w Olburgen wynosił 0,7 mm, a stężenia metali ciężkich w peletach struwitowych były 20 razy niższe niż w UE normy dla nawozów [39]. Niemniej jednak, ta technologia ma tę wadę, że produkuje drobne kryształy, które mogą przedostawać się do ścieków [40].



Rys. 20.2. Schemat procesu PHOSPAQ [39]

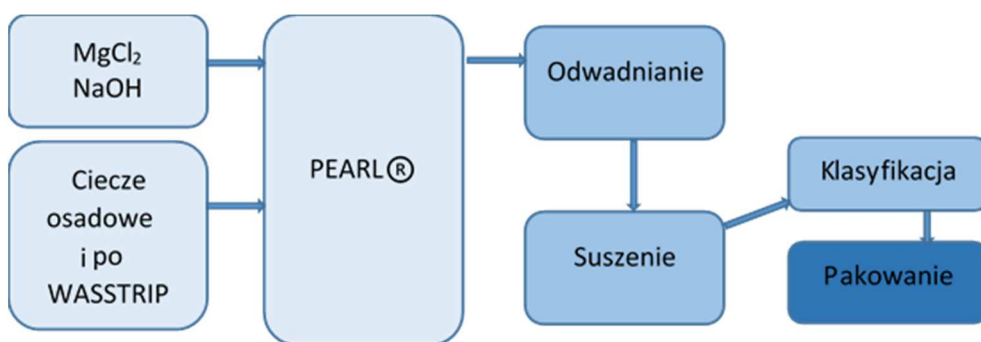
Ostara PEARL

Technologia Ostara Reactor PEARL oparta jest na procesie kontrolowanej krystalizacji struwitu w reaktorze fluidyzacyjnym z przepływem do góry [41]. Do wody procesowej (ciecz osadowa pofermentacyjna) wprowadzane są chlorek magnezu oraz wodorotlenek sodu (rys. 20.3) w celu dostosowania pH. Chemikalia i dopływ strumienia bocznego są następnie wprowadzane na dno reaktora, gdzie zaczyna się krystalizacja struwitu. Oczyszczony odciek jest odprowadzany z góry reaktora i zwracany do oczyszczalni ścieków w celu dalszego oczyszczenia. Część oczyszczonego odcieku z góry reaktora jest zwracana na dno reaktora w pętli recyrkulacyjnej. Pozwala to na sterowanie wielkością produktu, a także dostosowanie systemu do zmiennych przepływów nadawy. Wskaźniki recyklingu są automatycznie kontrolowane przez system Pearl Control i nie wpływają na ogólną wydajność usuwania fosforu. Rosnące granulki nawozu w reaktorze są utrzymywane w zawieszynie z użyciem strumienia zwracanego. Zapas nawozu w reaktorze mierzy się za pomocą oprzyrządowania. Po osiągnięciu docelowego zapasu nawozów nadmiar jest usuwany z reaktora. Produkt następnie jest odwadniany, suszony termicznie, sortowany według wielkości i opcjonalnie przechowywany w silosach w pełni zautomatyzowanym procesie. Okresowo zawartość silosu jest pakowana do jednotonowych elastycznych pojemników pośrednich i przechowywana do momentu sprzedaży. Podczas zbiorów reaktor będzie nadal zasilany składnikami odżywczymi strumienia bocznego i będzie usuwał składniki odżywcze bez przerw lub utraty wydajności.

Proces może być rozszerzony o reaktor WASSTRIP® (WasteActivated Sludge STRIPping), który jest przeznaczony do usuwania wewnętrznego fosforu. Nadmierny osad czynny i/lub osad surowy są kierowane do reaktora beztlenowego, w którym fosfor i magnez są uwalniane przez mikroorganizmy akumulujące

fosforan (PAO) w osadzie o zwiększonym biologicznym usuwaniu fosforu. Powstały osad czynny jest następnie przesyłany do urządzenia zagęszczającego, a uzyskana ciecz, zawierająca fosfor i magnez, jest kierowana do reaktora struwitowego. Zagęszczony osad czynny o obniżonej zawartości fosforu i magnezu jest ostatecznie przesyłany do komory fermentacyjnej beztlenowej. To połączenie procesów WASSTRIP i PEARL skutkuje większą produkcją struwitu i zapobiega osadzaniu się kamienia w komorze fermentacyjnej i urządzeniu odwadniającym. W kwietniu 2011 roku w oczyszczalni ścieków Durham wdrożono proces WASSTRIP [42].

Proces PEARL jest stosowany w 14 komunalnych oczyszczalniach ścieków w Ameryce Północnej i Europie, gdzie wydobywa się fosfor i amoniak z przepływów bogatych w składniki odżywcze, przekształcając te składniki w granulki struwitu o wysokiej czystości [42].



Rys. 20.3. Schemat przebiegu procesu PEARL [42]

W procesie PEARL zazwyczaj usuwa się 85-90% fosforu z ciecze odwadniającej osad. Szybkość produkcji struwitu wynosi 500 kg/dzień.

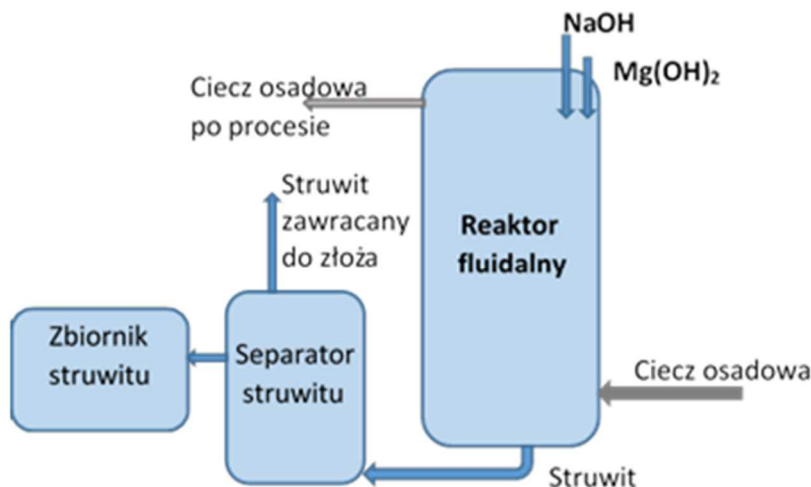
W procesie PEARL wytwarzany jest struwit w granulkach nawozowych gotowych do sprzedaży pod marką Crystal Green. Produkcja granulki o określonej wielkości (o średnicy > 0,5 mm) pozwala na łatwe oddzielenie jej od osadów, co daje produkt całkowicie wolny od materii organicznej. Jako nawóz o wysokiej wartości Crystal Green jest zarejestrowany w Kanadzie, 44 stanach USA, na Tajwanie i w Portoryko. Jest zgodny z europejskim rozporządzeniem w sprawie nawozów (WE) nr 2003/2003 i spełnia wymagane limity dla składników organicznych i nieorganicznych. Precyzyjny proces krystalizacji i obróbki cieplnej w Ostara PEARL zapewnia ekstrakcję tylko składników odżywczych, co daje produkt końcowy o czystości 99,6%, bez patogenów i o niższej zawartości soli i metali ciężkich niż jakiegokolwiek inny nawóz fosforanowy dostępny na rynku. Nawóz Crystal Green (N-P-K: 5-28-0 + 10% Mg) jest stosowany jako nawóz o powolnym uwalnianiu na polach golfowych i trawnikach komunalnych.

Phosnix

Proces Phosnix został opracowany w Japonii przez Unitika Ltd Environmental and Engineering Div. Proces ten jest procesem strumienia bocznego, który umożliwia skuteczne usuwanie i odzysk fosforanów z ciecze osadowych pofermentacyjnych w oczyszczalni ścieków w postaci granulowanego struwitu [42]. Rysunek 20.4

przedstawia schematyczny przebieg procesu. Ścieki są podawane na dno reaktora ze złożem fluidalnym. Kolumna zawiera złożo granulowanego struwitu, który pełni rolę materiału zarodkowego do wzrostu kryształów. Proces wymaga dawkowania wodorotlenku magnezu (stosunek P:Mg wynosi 1:1), wodorotlenku sodu w ilości koniecznej do uzyskania pH od 8,2 do 8,8 oraz napowietrzania [43]. Czas retencji kryształów wynoszący 10 dni umożliwia wzrost granulek o wielkości od 0,5 do 1,0 mm, po czym są one usuwane z dna kolumny reaktora. Drobnie granulki struwitu w oddzielonej cieczy zawraca się do kolumny reakcyjnej w celu dostarczenia nowego materiału zaszczipiającego oraz zapewnienia ciągłości procesu [42, 43]. Większe pelety są podawane do zasobnika. Od 2001 r. w japońskich oczyszczalniach ścieków działają dwie pełnowymiarowe oczyszczalnie struwitu [44]: jedna w Centrum Oczyszczania Ścieków Zachodniego Miasta Fukuoka, a druga w Shimane Prefecture Lake Shinji East Clean Centre. Uzyskuje się sprawność usuwania fosforu na poziomie 90%, a otrzymany struwit został zarejestrowany jako nawóz.

Odzyskany struwit jest sprzedawany firmom nawozowym jako surowiec do produkcji nawozów sztucznych. Firmy nawozowe skupujące wyprodukowany struwit nie stosują go jako takiego, ale mieszają go z innymi materiałami nieorganicznymi i organicznymi oraz dostosowują proporcje azotu, fosforu i potasu. Produkowane nawozy znajdują szerokie zastosowanie w uprawach ryżu, warzyw i kwiatów. Z instalacji uzyskuje się od 500 do 550 kg struwitu/dzień [43, 44].

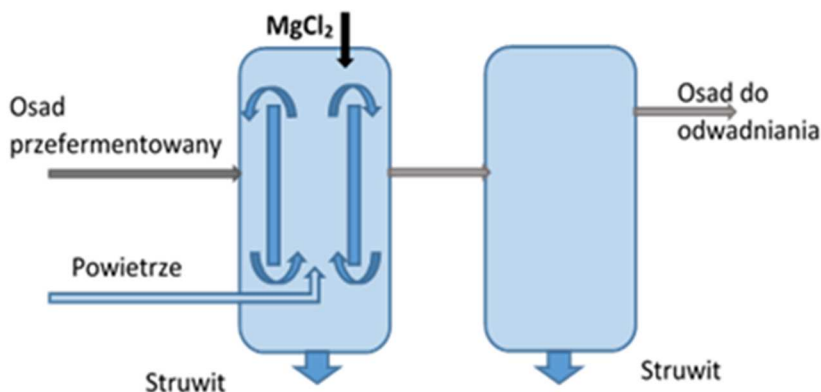


Rys. 20.4. Schemat procesu Phosnix [44]

AirPrex

W technologii AirPrex (rys. 20.5) przefermentowany osad przepływa przez reaktor cylindryczny z wewnętrzną strefą cylindryczną mieszaną przez przepływ powietrza do góry i strefą osadzania pomiędzy cylindrem wewnętrznym a cylindrem zewnętrznym. Dzięki pęcherzykom powietrza osad jest unoszony w górę w napowietrzanej strefie w środku reaktora, jednocześnie napowietrzanie prowadzi do

wzrostu pH do 8 w wyniku odpędzania CO_2 [45]. Po dotarciu na powierzchnię osad osiada w zewnętrznej części reaktora. Jony amonowe i fosforanowe są obecne w przefermentowanym osadzie w wystarczających stężeniach, a jony magnezu są dodawane do reaktora w postaci chlorku magnezu. Po dodaniu MgCl_2 ($\text{Mg:P} = 1,5:1$) 80-90% wcześniej rozpuszczonego P ulega krystalizacji w osadzie, głównie w postaci struwitu, i osadza się w wyniku większej gęstości niż osad na dnie zbiornika, gdzie można go zebrać. W drugim zbiorniku osadzają się również mniejsze kryształy struwitu. Struwit jest w sposób ciągły usuwany z dna dwóch zbiorników.



Rys. 20.5. Schemat technologii AirPrex [45]

Struwit krystalizuje w mokrym osadzie i dlatego może wykazywać pewne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne. Mycie i delikatne suszenie struwitu poprawia jakość i daje produkt nawozowy, który można sprzedać. „Berliner Pflanze” to pierwszy produkt AirPrex[®] z oficjalnym dopuszczeniem nawozu i rejestracją REACH [45]. Potencjał odzysku zależy od stężenia fosforanów i wydajności układu, ale wynosi tylko 7-22% w odniesieniu do dopływu oczyszczalni. AirPrex[®] to przede wszystkim technologia poprawiająca właściwości operacyjne i odwadniające, a odzyskiwanie P jest zaletą uboczną. Znanych jest kilka wdrożeń na dużą skalę w Niemczech i Holandii (np. Berlin Waßmannsdorf, Mönchengladbach i Amsterdam). Produkcja dzienna może osiągać od 0,5 do 1,5 tony.

Podsumowanie

Obecnie większość technik ma na celu odzyskiwanie fosforanów z odwadnianych strumieni. Zastosowanie odzysku fosforu w postaci struwitu z cieczy osadowych powoduje zmniejszenie fosforu i azotu w ciągu głównym oczyszczalni ścieków. Fosfor w cieczach osadowych pofermentacyjnych charakteryzuje się wysokim potencjałem do odzysku. Techniki te odzyskują fosfor ze ścieków poprzez wprowadzanie ścieków bogatych w fosfor do zbiornika wytrącania/krystalizacji, który jest albo mieszany – ANPHOS, NuReSYS, PHOSPAQ, AirPrex, albo w stanie

fluidalnym – DHV Crystalator, Ostara PEARL, Phosnix. Sole wapnia lub magnezu oraz, w razie potrzeby, kryształy zaszczipiające są dodawane w celu odzyskania fosforanu w postaci fosforanu wapnia lub struwitu. Niskie stężenie zawiesin w strumieniu ścieków sprawia, że stosunkowo łatwo oddziela się osady fosforanowe od ścieków. Jednak metody te nie zapobiegają problemom z osadzaniem się kamienia w linii osadu przed zbiornikiem wytrącania/kryształizacji. Jednakże, gdy fosforany są odzyskiwane z osadu ściekowego bezpośrednio po fermentacji beztlenowej (AirPrex), ryzyko problemów z osadzaniem się kamienia w pozostałej części linii osadu można znacznie zmniejszyć. Poprawia również właściwości odwadniające osadu i dlatego jest ważnym bodźcem ekonomicznym. Systematyczne udoskonalanie metod pozwala nie tylko na zwiększenie wydajności odzyskiwania fosforu, ale i pozwala na zmniejszenie (lub całkowitą eliminację) problemów związanych z wytrącaniem się struwitu w przewodach przed układem wytrącania/kryształizacji – np. połączenie procesów WASSTRIP i PEARL. Należy jednak zaznaczyć, że najczęściej problem niekontrolowanego wytrącania struwitu w układzie oczyszczania ścieków/osadów jest pomijany w doniesieniach literaturowych związanych z tematyką odzysku fosforu.

Omówione w pracy metody pozwalają na odzysk fosforu od 70% do nawet 96% w większości w postaci struwitu. Powstały w procesie kryształizacji struwit może być pełnowartościowym produktem handlowym wykorzystywanym np. w rolnictwie. Odzyskany struwit jest sprzedawany firmom nawozowym jako surowiec do nawozów sztucznych stosowanych w uprawach ryżu, warzyw i kwiatów. Produkt Crystal Green (Ostara PEARL) jest stosowany jako nawóz o powolnym uwalnianiu na polach golfowych i trawnikach komunalnych. Takie podejście sprawia, że działania zmierzające do odzysku fosforu z oczyszczalni ścieków wpisują się w ramy gospodarki obiegu zamkniętego i zmniejsza się ślad środowiskowy procesu oczyszczania ścieków. Jednocześnie zmniejszana jest nie tylko ilość wykorzystywanego fosforytu do produkcji nawozów, ale i zależność od zewnętrznych dostawców. Nie można również nie dostrzec wpływu środowiskowego związanego z odprowadzaniem ścieków zawierających mniejsze ilości fosforu do wód powierzchniowych (odbiorników), zmniejszając jednocześnie ryzyko wystąpienia eutrofizacji.

Przedstawione w pracy metody odzysku fosforu wskazują, że istnieje wiele możliwości recyklingu tego pierwiastka i jego wtórne wykorzystanie głównie w rolnictwie. Pozwoli to ograniczyć zużywanie naturalnych zasobów fosforu, które wciąż się kurczą.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody.

- [2] Chowdhury R.B., Moore G.A., Weatherley A.J., Arora M., A review of recent substance flow analyses of phosphorus to identify priority management areas at different geographical scales, *Resources, Conservation and Recycling* 2014, 83, 213-228.
- [3] Cieślík B., Konieczka, P., A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods, *Journal of Cleaner Production* 2017, 142(4), 1728-1740.
- [4] Van Vuuren D.P., Bouwman A.F., Beusen A.H., Phosphorus demand for the 1970-2100 period: a scenario analysis of resource depletion, *Global Environmental Change* 2010, 20(3), 428-439.
- [5] Cordell D., Drangert J-O., White S., The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Global Environmental Change* 2009, 19(2), 292-305.
- [6] Desmidt E., Karel Ghyselbrecht E., Zhang Y., Pinoy L., Van der Bruggen B., Verstraete W., Rabaey K., Meesschaert B., Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2015, 45(4), 336-384, 2015.
- [7] Rittmann B.E., Mayer B., Westerhoff P., Edwards M., Capturing the lost phosphorus, *Chemosphere* 2011, 84(6), 846-853.
- [8] Reitzel K. i inni, New training to meet the global phosphorus challenge, *Environmental Science Technology* 2019, 53, 8479-8481.
- [9] Law K.P., Pagilla K.R., Phosphorus recovery by methods beyond struvite precipitation, *Water Environment Research* 2018, 90(9), 840-850.
- [10] Mehta C.M., Khunjar W.O., Nguyen V., Tait, S., Batstone D.J., Technologies to recover nutrients from waste streams: a critical review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2015, 45(4), 385-427.
- [11] Daneshgar S., Callegari A., Capodaglio A.G., Vaccari D., The potential phosphorus crisis: resource conservation and possible escape technologies: a review, *Resources* 2018, 7(2), 37.
- [12] Melia P.M., Cundy A.B., Sohi S.P., Hooda P.S., Busquets R., Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater, *Chemosphere* 2017, 186, 381-395.
- [13] Shaddel S., Bakhtary-Davijany H., Kabbe C., Dadgar F., Østerhus, S.W., Sustainable sewage sludge management: From current practices to emerging nutrient recovery technologies, *Sustainability* 2019, 11(12), 3435.
- [14] Poluszyńska J., Ślęzak E., Możliwości odzysku fosforu z osadów ściekowych, *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych* 2015, 22, 44-45.
- [15] Konieczny P., Struwit. Jak zapobiegać jego powstawaniu, *Seminarium Kemipolu, Kopenhaga* 2002, 38-48.
- [16] Boruszko D., Gospodarka wodami osadowymi – aspekty techniczno-ekonomiczne, *Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Inżynieria Środowiska* 2003, 16, 258-267.
- [17] Styka W., Beńko P., Wpływ gospodarowania wodami osadowymi na usuwanie azotu ze ścieków miejskich, *GWITS* 2007, 9, 16-20.
- [18] Piaskowski K., Generowanie ładunków powrotnych fosforu podczas przeróbki osadów ściekowych, *GWITS* 2008, 1, 22-26.
- [19] Karwowska B., Sperczyńska E., Wiśniowska E., Characteristics of reject waters and condensates generated during drying of sewage sludge from selected wastewater treatment plants, *Desalination and Water Treatment* 2016, 57, 3, 1176-1186.
- [20] Van der Star W.R., Abma W.R., Blommers D., Mulder J.W., Tokutomi T., Strous M., Picoreanu C., van Loosdrecht M.C., Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam, *Water Research* 2007, 41(18), 4149-4163.
- [21] Cornel P., Schaum C.J.W.S., Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, *Water Science and Technology* 2009, 59(6), 1069-1076.

- [22] Garcia-Belinchón C., Rieck T., Bouchy L., Galí A., Rougé P., Fàbregas C., Struvite recovery: pilot-scale results and economic assessment of different scenarios, *Water Practice and Technology* 2013, 8(1), 119-130.
- [23] Eagle L., Rechberger H., Zessner M., Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater, *Resources, Conservation and Recycling* 2015, 105, 325-346.
- [24] Egle L., Rechberger H., Krampe J., Zessner M., Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies, *Science of the Total Environment* 2016, 15, 57, 522-542.
- [25] Schoumans O.F., Bouraoui F., Kabbe C., Oenema O., van Dijk K.C., Phosphorus management in Europe in a changing world, *AMBIO* 2015, 44 (Suppl 2), 180-192.
- [26] Zahed M.A., Salehi S., Tabari Y., Farraji H., Ataei-Kachooei S., Zinatizadeh A.A., Kamali N., Mahjouri M., Phosphorus removal and recovery: state of the science and challenges, *Environmental Science and Pollution Research* 2022, 1-29.
- [27] Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S.A., Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2009, 39(6), 433-477.
- [28] Bouropoulos N.C., Koutsoukos P.G., Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions, *Journal of Crystal Growth* 2000, 213, 381-388.
- [29] Siciliano A., De Rosa S., Recovery of ammonia in digestates of calf manure through a struvite precipitation process using unconventional reagents, *Environmental Technology* 2014, 35, 841-850.
- [30] Tünay O., Kabdasli I., Orhon D., Kolçak S., Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters, *Water Science Technology* 1997, 36, 225-228.
- [31] Hao X., Wang C., Van Loosdrecht M.C.M., Hu Y., Looking beyond struvite for precovery, *Environmental Science and Technology* 2013, 47, 4965-4966.
- [32] Huang H.M., Zhang D.D., Li J., Guo G.J., Tang S.F., Phosphate recovery from swine wastewater using plant ash in chemical crystallization, *Journal of Clean Production* 2017, 168, 338-345.
- [33] Tomei M.C., Stazi V., Daneshgar S., Capodaglio A.G., Holistic approach to phosphorus recovery from urban 3 wastewater: Enhanced biological removal combined with precipitation, *Sustainability* 2020, 12, 575.
- [34] Wilsenach J.A., Schuurbiens C.A.H., Van Loosdrecht M.C.M., Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation, *Water Research* 2007, 41(2), 458-466.
- [35] Gaastra S., Schemen R., Pakker P., Bannick M., Full scale phosphate recovery at sewage treatment plant Geesterambacht, Holland, International Conference on Phosphorus Recovery from Sewage and Animal Wastes, 1998, 6-7 May, Warwick, UK.
- [36] Ueno Y., Fujii M., Three years of operating and selling recovered struvite from full-scale plant, *Environmental Technology* 2001, 22, 1373-1381.
- [37] Moerman W., Carballa M., Vandekerckhove A., Derycke D., Verstraete W., Phosphate removal in agro-industry: Pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization, *Water Research* 2009, 43, 1887-1892.
- [38] Remy M., Driessen W., Hendrickx T., Haarhuis R., Recovery of phosphorus by formation of struvite with the PHOSPAQ process, 18th European Biosolids and Organic Resources Conference RECOVERY, Manchester 2013.
- [39] <https://en.paques.nl/products/other/phospaq> (24.08.2022).
- [40] Abma W.R., Driessen W., Haarhuis R., Van Loosdrecht M.C.M., Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost effective separate treatment of industrial wastewater, *Water Science Technology* 2010, 61, 1715-1722.

- [41] https://ohiowea.org/docs/180926_NRS_OhioNutrients.pdf 24.08.2022 (24.08.2022).
- [42] Schaum Ch., Phosphorus: Polluter and resource of the future, Removal and Recovery from Wastewater, IWA Pub. 2018, 359-365.
- [43] Ueno Y., Full scale struvite recovery in Japan, [w:] Valsami-Jones E. (Ed.), Phosphorus in Environmental Technology: Principles and Applications, IWA, London 2004, 496-506.
- [44] Ueno Y., Fuji M., Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant, Environmental Technology 2001, 22(11), 1373-1381.
- [45] Heinzmann B., Engel G., Induced magnesium ammonia phosphate precipitation to prevent incrustations and measures for phosphorus recovery, Water Practice and Technology 2005, 1(3), 511-518.

Removal and recovery of phosphorus from supernatant

Abstract: In recent years, awareness of the need to protect natural resources, including phosphorus, has been growing. Currently, phosphorus is used primarily in the production of fertilizers used in agriculture, which is why its availability is so important. It should be noted that phosphorus is obtained from non-renewable sources, which will be exhausted in the future. The aim of the study was to describe the technologies of phosphorus recovery from post-fermentation sludge liquids, which have a high potential for phosphorus recovery. The methods of phosphorus recovery presented in the paper show that there are many possibilities of recycling this element and its reuse mainly in agriculture. This will reduce the use of natural phosphorus resources, which are still shrinking.

Keywords: sludge liquids, phosphorus recovery

Rozdział 21

Wykorzystanie roślin jako bioindykatorów środowiska glebowego

Ewa STAŃCZYK-MAZANEK, Elżbieta SPERCZYŃSKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: e.stanczyk-mazanek@pcz.pl

Streszczenie: Do oceny stanu środowiska, w tym również glebowego, najczęściej stosuje się metody badań ilościowych i jakościowych pojawiających się zanieczyszczeń. Badania obejmują analizy chemiczne i biologiczne. Jednak oznaczenia takie mogą być skomplikowane i trwać długi czas. Do coraz częściej i powszechniej stosowanych metod bioindykacji zalicza się obserwacje wzrostu i reakcji życiowych organizmów naturalnie zamieszkujących glebę. Analizy wykonuje się, wykorzystując głównie stenobionty, czyli organizmy, które mają małą tolerancję na zmieniające się gwałtownie warunki środowiska. Najczęściej takimi organizmami wskaźnikowymi świadczącymi o jakości gleb są: mikroorganizmy, rośliny oraz również zwierzęta glebowe. Na podstawie obserwacji wybranych do bioindykacji organizmów i porównaniu ich reakcji na stan podłoża można ocenić np. jakość i stopień zanieczyszczenia wybranymi metalami ciężkimi, wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi, zmiany odczynu. W rozdziale zaprezentowano przegląd wybranych badań dotyczących bioindykatorów środowiska glebowego.

Słowa kluczowe: gleba, zanieczyszczenie, bioindykatory

Wprowadzenie

W najczęściej stosowanym nazewnictwie bioindykatory inaczej określane są jako tzw. organizmy wskaźnikowe, czyli biologiczne wskaźniki jakości środowiska. Są to najczęściej organizmy prokariotyczne, roślinne i zwierzęce cechujące się zróżnicowaną wrażliwością i charakterystyczną reakcją na działanie czynników środowiska. Są to zazwyczaj gatunki o małym zakresie tolerancji na oddziaływanie substancji zanieczyszczających (np. metali ciężkich). Organizmami wrażliwymi na zanieczyszczenie środowiska lądowego, a także wodnego są np. określone gatunki porostów, glonów, pierwotniaków, roślin naczyniowych i bezkręgowców, rzadziej kręgowców. Bioindykatory mają bardzo duże znaczenie w leśnictwie i rolnictwie, ułatwiają bowiem ocenę wartości siedliska. Na podstawie ich obecności można również wyznaczyć np. zasięgi występowania złóż określonych minerałów, typy gleby czy stopień eutrofizacji wód [1].

Definicja bioindykacji obejmuje różne metody obserwacji i oceny stanu warunków środowiska za pomocą organizmów uznanych za wskaźnikowe. Przykładem jest np. lichenindykacja, wykorzystująca zróżnicowaną wrażliwość gatunków lub grup gatunków porostów na zanieczyszczenia powietrza tlenkami, głównie azotu, dwutlenkiem siarki.

Bioindykacja stosowana do określania stopnia zmian w środowisku z wykorzystaniem żywych organizmów (np. glonów, mchów, porostów, zwierząt bezkręgowych) w charakterze organizmów wskaźnikowych jest bardzo ważnym zagadnieniem. Jako metoda monitorowania stanu środowiska jest tania, wystarczająco dokładna, prosta i stanowi swoisty system wczesnego ostrzegania przed negatywnymi przemianami w ekosystemach. Szczególne znaczenie ma wykorzystanie organizmów roślinnych do oceny ewentualnych skażeń gleb [2].

2.1. Organizmy wskaźnikowe wybranych skażeń gleb

Organizmy te są wrażliwe na nadmierne ilości albo niedobory określonego składnika w siedlisku lub zdolne do akumulowania substancji toksycznej (organizmy wskaźnikowe akumulujące). Dzięki wąskim granicom tolerancji np. względem rodzaju i stopnia zanieczyszczenia, temperatury, natężenia światła oraz wilgotności umożliwiają precyzyjne scharakteryzowanie środowiska pod kątem nadmiaru bądź niedoboru któregoś z tych czynników.

W środowisku naturalnym, zarówno lądowym, jak i wodnym, organizmami wskaźnikowymi są niektóre gatunki bakterii, pierwotniaków, porostów, glonów, roślin naczyniowych oraz bezkręgowców (rzadziej wykorzystywane są kręgowce). Na podstawie ich obecności, liczebności oraz rozmieszczenia w środowisku można wyznaczyć np. zasięgi występowania złóż określonych minerałów, typ i żyzność badanych gleb, stopień eutrofizacji wód oraz obecność różnych zanieczyszczeń w powietrzu.

Organizmy wskaźnikowe, czyli bioindykatory, charakteryzuje wąski zakres tolerancji względem niewielkiej liczby czynników ograniczających wzrost i rozwój. Obserwacja i ocena obecności biowskaźników pozwalają na przeprowadzenie testu dla siedliska. Ich obecność w analizowanym środowisku świadczy o występowaniu lub deficycie badanego czynnika. Bioindykatory powinny cechować kosmopolityczność. Dla uniwersalności metody konieczne jest dobre poznanie wymagań siedliskowych stosowanych organizmów, mała zmienność genetyczna przy stosunkowo długim cyklu życiowym i liczebności populacji w miejscu występowania oraz łatwość w oznaczaniu. Wśród bioindykatorów duże znaczenie mają gatunki stenotopowe, które dostosowały się do życia w konkretnym siedlisku [2]. Szczególnie cennymi bioindykatorami jakości gleby są rośliny wyższe (naczyniowe). W ocenie zanieczyszczeń wody rośliny wyższe są wykorzystywane rzadziej niż glony: zgodnie z danymi literaturowymi, jedynie w przypadku 7% spośród 528 przeprowadzonych testów wykorzystano rośliny naczyniowe. Do badania zanieczyszczeń powietrza największe zastosowanie mają porosty.

Zmiany w środowisku glebowym zachodzące pod wpływem czynników toksycznych na poziomie ekosystemu ujawniają się dopiero po dłuższym czasie ekspozycji. Wtedy są najbardziej widoczne. Jednak wcześniej zachodzą już zmiany na niższych poziomach organizacji biologicznej, takich jak zmiany biochemiczne lub fizjologiczne u organizmów określanych mianem biomarkerów [3]. Bioindykatory można dzielić na biomarkery reagujące zmianami biochemicznymi, biowskaźniki regulujące,

na które wpływ ma fizjologiczny stopień uszkodzeń, biowskaźniki akumulujące (kumulujące toksyny w tkankach) oraz biowskaźnikowe skale gatunkowe zależne od stopnia tolerancji ekologicznej na badany czynnik lub związek [4].

Jednym z ważniejszych niebezpieczeństw dla zdrowia człowieka jest powszechne skażenie gleb metalami ciężkimi, substancjami powstającymi na drodze syntezy z ropy naftowej (np. polichlorowanymi bifenylami PCB) lub produktami ich termicznej obróbki, obejmującymi np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Szlaki przemian i biodegradację ich w środowisku można śledzić, wykorzystując żywe biomarkery [4].

21.1.1. Bioindykatory roślinne

Metale ciężkie obecne w glebie najłatwiej migrują do wnętrza mikroorganizmów i roślin pod postacią wolnych jonów. Rzadziej są to kompleksy mobilizowane substancjami aktywnymi, które są wydzielane przez korzenie roślin. Część metali ciężkich jest potrzebna roślinom do prawidłowego funkcjonowania (mikro- i makroelementy), jednak ich nadmierna biokumulacja może prowadzić do wielu zakłóceń w różnych fazach rozwoju. Można zaliczyć do nich zaburzenia funkcjonowania błon komórkowych, inaktywację enzymów metabolizmu podstawowego, zahamowanie wzrostu i rozwoju różnych organów roślinnych, procesu fotosyntezy oraz oddychania. Skutkuje to wpływem na widoczne zmiany zewnętrzne u roślin, w tym np. pojawienie się chlorozy na liściach i pędach. Innym objawem jest zmiana naturalnej barwy liści spowodowana ograniczeniem dynamiki produkcji chlorofilu oraz różnego rodzaju nekrozy (zamieranie i wykruszenie się tkanek) powstające na skutek obumierania tkanek asymilacyjnych. Rośliny wykształciły wiele naturalnych mechanizmów hamujących migrację metali ciężkich do ich tkanek, np. poprzez redukcję pobierania lub unieruchamianie jonów w ścianach komórkowych. Innym mechanizmem jest wiązanie zanieczyszczeń dzięki wydzielaniu śluzu i współżycie na zasadzie symbiozy z grzybami (mikoryza), które mogą kumulować dużą ilość metali ciężkich w swoich tkankach, ograniczając ich migrację do wnętrza roślin.

Miejscem gromadzenia związków toksycznych w komórce jest wakuola, a do organelli, które uczestniczą w ich eliminowaniu z organizmu roślinnego, należą aparat Golgiego i siateczka wewnątrzplazmatyczna (retikulum endoplazmatyczne). Metale ciężkie mogą być unieruchamiane w przestrzeniach międzyfibrylarnych ścian komórek, gromadzić się w pęcherzykach diktiosomalnych i wakuolach komórkowych. Mogą też być usuwane przez wakuole autofagowe [5].

Dodatkową formą ochrony organizmów jest chelatowanie, czyli wiązanie w formy nieprzyswajalne zanieczyszczeń przez peptydy. Fitochelatyny produkowane są przez enzym syntetazę fitochelatynową (transpeptydazę dipeptydu g-glutamylcysteiny ulegającą aktywacji na skutek wnikania do komórki jonów metali ciężkich, wśród których najsilniejszym induktorem jest kadm). Metalotioneiny gromadzą szkodliwe substancje w wodniczce, gdzie te następnie są wiązane z fenolami oraz glikozydami. Jony metali ciężkich przedostają się do cytoplazmy, gdzie znajdują się transportery o wysokim stopniu powinowatości. Związki chelatujące oraz chaperony tworzą kompleksy. Mogą być one natychmiast transportowane do organelli lub zostają w cytoplazmie, gdzie przechodzą szereg procesów

metabolicznych. Związki chelatujące prowadzą zatem procesy detoksykacji metali poprzez buforowanie ich stężeń w komórce [2].

Wiele gatunków roślin wykształciło mechanizmy adaptacyjne, które pozwalają im na prawidłowe funkcjonowanie komórki i wytworzenie genotypów odpornych pomimo dużych stężeń pierwiastków szkodliwych w podłożu. Rośliny te prowadzą dwie przeciwstawne strategie odporności. Jedna polega na unikaniu pobierania metalu. Drugi mechanizm opiera się na pobieraniu metali i neutralizowaniu ich w komórkach poprzez wytworzenie specyficznych cech fizjologicznych [6].

Do roślin, które są mniej przydatne jako bioindykatory skażenia gleb metalami ciężkimi, należą m.in. metalofity. Cechuje je duża odporność na obecność metali ciężkich, a nawet zdolność do gromadzenia metali w swoich tkankach. Są to tzw. „hiperakumulatory”. Jeżeli wykazują one dodatkowo wysoki przyrost masy w krótkim czasie oraz szybki transport metali z korzeni do części nadziemnych, mogą być stosowane do fitoremediacji (oczyszczania środowiska z zanieczyszczeń) Wyróżnić można liczne gatunki o wysokich zdolnościach biokumulacji różnych pierwiastków. Przykładowo rajgras wyniosły (*Arrhenatherum elatius*) kumuluje nikiel, brzoza brodawkowata (*Betula pendula*) biokumuluje ołów, cynk, nikiel, mangan, kadm, kobalt, rzeżucha rezedolistna (*Cardamine resedifolia*) gromadzi nikiel. Wierzba iwa (*Salix caprea*) jest hiperakumulatorem cynku, kadmu i kobaltu [7, 8].

Roślinne organizmy stosowane jako bioindykatory powinny jednak wykazywać widoczne zmiany fenotypowe świadczące o jakości gleb. Zmiany funkcjonowania roślin pod wpływem zanieczyszczeń lub innych własności gleby (również odczynu) powinny być łatwo identyfikowane.

Metody analityczne wykorzystujące materiał biologiczny, w tym rośliny, do oceny jakości gleb stają się powoli konkurencyjne w odniesieniu do klasycznych metod analitycznych, a w niektórych przypadkach mogą wręcz je zastąpić. W badaniach ekotoksykologicznych wyróżnia się dwie grupy zastosowań metod biologicznych (bioindykatory roślinne) w ocenie wpływu ksenobiotyków na środowisko glebowe. Są to bioanalitika oraz biomonitoring.

Bioanalitika związana jest z wykorzystaniem organizmów np. roślinnych jako receptorów określonych substancji chemicznych, m.in. herbicydów, metali ciężkich.

Ze względu na sposób wykorzystania bioindykatorów wyróżnia się:

- bioczuJNIKI, których aktywnym składnikiem jest część biologiczna (np. enzym, przeciwciała – test ELISA),
- biotesty, w których elementem kontrolno-pomiarowym jest cały organizm roślinny lub jego część (zastosowane mogą być nasiona, korzenie – przykładem może być najczęściej stosowany test Phytotoxkit).

Drugim sposobem wykorzystania roślin jest biomonitoring. Może on przebiegać na dwa sposoby, czyli poprzez tworzenie pasywnych próbników akumulacyjnych w oparciu o typowe badania analityczne próbek biologicznych lub poprzez obserwację bioindykatorów roślinnych i zwierzęcych [9].

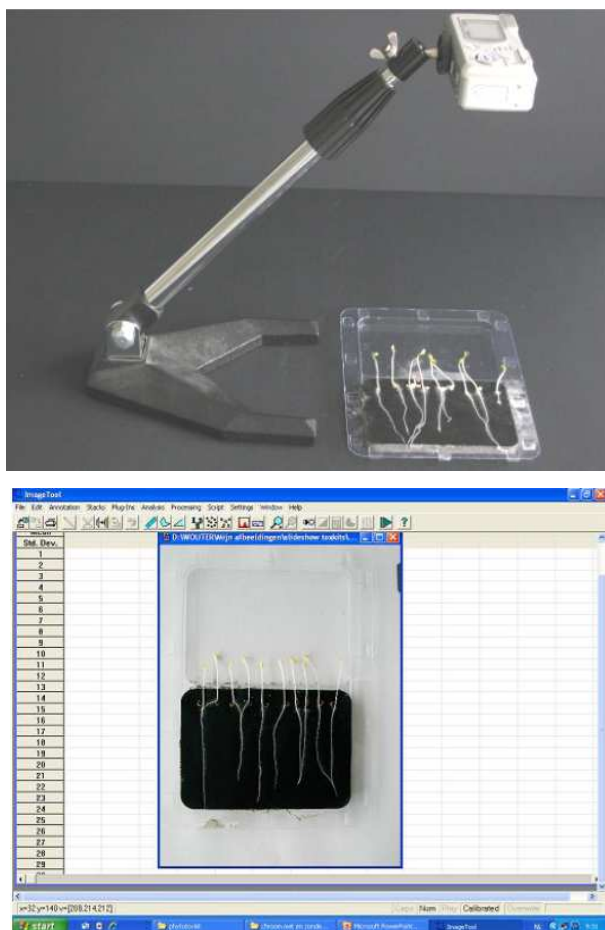
Biotest można scharakteryzować jako eksperymentalną próbkę biologiczną. Może to być cały organizm lub jego część. Celem badania jest wykrycie toksycznej substancji znajdującej się w środowisku np. glebowym lub poznanie jej szkodliwego działania poprzez ilościowe oznaczenie wpływu badanej substancji w porównaniu do obiektu kontrolnego.

Do badań ekotoksykologicznych pozostałości różnych ksenobiotyków w glebie (np. metali ciężkich) najczęściej wykorzystywane są rośliny i ich nasiona ze względu na specyfikę działania badanych preparatów oraz ze względu na walory ekonomiczne i praktyczne. Przykładem mogą być konwencjonalne biotesty 14- czy 21-dniowe, które polegają na posianiu nasion rośliny testowej (odpowiednio wrażliwej na analizowaną substancję, pierwiastek lub grupę chemiczną) na próbkę gleby zawierającą pozostałości badanej substancji chemicznej. Ponieważ istnieje konieczność wykonywania analiz wielu próbek glebowych w stosunkowo krótkim czasie, stosuje się również często zminiaturyzowane testy fitotoksyczności zwane mikrobiotestami lub testami drugiej generacji jako alternatywa dla biotestów konwencjonalnych. Przykładem takiego mikrobiotestu może być szybki (72 h) test – Phytotoxkit oparty o pomiar długości korzeni bioindykatorów [9].

Zasada działania tego fitotestu polega na kontroli i obserwacji kiełkowania nasion sorga cukrowego (*Sorghum saccharatum*), rzeżuchy siewnej (*Lepidium sativum*) i gorczycy białej (*Sinapis alba*), które w wyniku kontaktu z badaną substancją chemiczną, np. różnych stężeń metali ciężkich lub herbicydu, znajdującą się w glebie, wykazują specyficzną reakcję (brak kiełkowania, niepełne kiełkowanie oraz redukcję długości korzeni). Wykorzystanie standardowych nasion umożliwia ujednoczenie testu i utrzymanie powtarzalnych wyników niezależnie od laboratorium, w którym wykonywane są badania. Specyfika testu Phytotoxkit niweluje wszystkie pracochłonne czynności związane z biotestami konwencjonalnymi, przez co znacznie skraca się czas potrzebny do uzyskania odczytu (z 14 do 3 dni). Ponadto test ten umożliwia bezpośredni pomiar długości korzeni metodą analizy obrazu (stosuje się program Image tools) (rys. 21.1), przez co graficzne przedstawienie zależności między redukcją długości korzeni fitodetektorów a fitotoksycznym stężeniem analizowanych substancji chemicznych jest szybsze oraz łatwiejsze w porównaniu z biotestem konwencjonalnym [10]. Test ten pozwala również na pełniejsze oszacowanie fitotoksycznego wpływu pozostałości związków chemicznych (w tym metali) nie tylko na środowisko glebowe, ale również na całą agrofityocenozę.

Należy również zwrócić uwagę na to, że testy z zastosowaniem szybko kiełkujących nasion wybranych gatunków roślin mogą być dobrym uzupełnieniem, a nawet alternatywą dla klasycznych technik pomiarów instrumentalnych (rys. 21.1).

Bardzo często w praktyce przeprowadza się modyfikację testu, polegającą na zastąpieniu standardowych roślin wykorzystywanych w badaniu nasionami innych gatunków, które szybciej reagują na skażenia podłoża. Stosuje się m.in. nasiona słonecznika zwyczajnego (*Helianthus annuus*), ogórka siewnego (*Cucumis sativus*) oraz gryki zwyczajnej (*Fagopyrum esculentum*). Wprowadzanie innych biomarkerów wymaga bardzo wielu doświadczeń testowych (prowadzonych często metodą prób i błędów) ze względu na fakt, że nie wszystkie nasiona nadają się do takich testów. Związane jest to z samą budową morfologiczną nasion (gruba okrywa nasienna, długi czas „nasiąkania” powyżej 72 h). Problemem może być też wielkość nasion. Nie nadają się nasiona bardzo drobne oraz za duże. Najlepsze są nasiona średniej wielkości o szybkim tempie kiełkowania. Innym problemem mogą być różne procesy fizjologiczne nasion, długi czas spoczynku, mała zdolność kiełkowania i niski współczynnik przeżywalności nasion.



Rys. 21.1. Rejestracja obrazu i pomiary na końcu okresu ekspozycji nasion [10]

Do wad tego rodzaju testów należy również zaliczyć brak możliwości identyfikacji badanego pierwiastka lub związku chemicznego (substancja chemiczna znajdująca się w próbce glebowej musi być już znana) w porównaniu do metod analitycznych.

Stale badane są możliwości wykorzystania różnych gatunków roślin do oceny jakości podłoży. Różne bioindykatory roślinne wykazują odmienną wrażliwość na rodzaj i stężenia zanieczyszczeń w glebie. Dlatego tak ważny jest dobór odpowiedniego bioindykatora do monitorowania ekotoksykologii gleby [11, 12].

Przykładowo w badaniach toksyczności osadów ściekowych, które są wprowadzane do gleb w celu ich użyczenia, spośród badanych gatunków roślin *Sorghum saccharatum* okazał się być najbardziej wrażliwym gatunkiem roślin [13]. Badania prowadzono w oparciu m.in. o testy bezpośredniego kontaktu Phytotoxkit i Phytotestkit. W omawianych badaniach zahamowanie kiełkowania nasion w roślinach testowych wynosiło od 25 do 38% dla różnych osadów, podczas gdy zahamowanie wzrostu korzeni mieściło się w zakresie od 42 do 37% dla osadów. Testy

toksyczności wykazały również dodatnią korelację między metalami a zahamowaniem wzrostu korzeni *Lepidium sativum* i *Sinapis alba*.

Testy wykorzystujące rośliny jako bioindykatory mogą również służyć do analizy skażenia gleb związkami ropopochodnymi i pozostałościami tworzyw sztucznych. Światowa produkcja tworzyw sztucznych utrzymuje się stale na wysokim poziomie. Są to głównie produkty i tworzywa ropopochodne (ale udział tworzyw pochodzenia biologicznego szacowany na 1% w rynku tworzyw sztucznych będzie się zwiększał). Jednocześnie znaczna część odpadów z tworzyw sztucznych nadal jest niewłaściwie utylizowana i zanieczyszcza środowisko glebowe, zagrażając wszystkim żywym organizmom.

W badaniach Liwarskiej-Bizukoje [14] analizowano trzy materiały z tworzyw sztucznych, dwa biodegradowalne: polilaktyd (PLA) i polihydroksymaślan (PHB) oraz jeden niebiodegradowalny polipropylen (PP) pochodzący z przeróbki ropy naftowej, pod kątem ich wpływu na kiełkowanie nasion i wczesny wzrost roślin wyższych. Jako bioindykatory zastosowano rośliny jednoliścienne – *Sorghum saccharatum* oraz dwie rośliny dwuliścienne: *Sinapis alba* i *Lepidium sativum*. Tworzywa sztuczne nie wpływały na kiełkowanie nasion roślin wyższych nawet w najwyższym badanym stężeniu (11,9% m/m), ale już ich obecność w glebie wpływała istotnie w różny sposób na wzrost roślin. Zależało to od stężenia i składu chemicznego badanego tworzywa sztucznego oraz gatunku rośliny. PHB i PLA częściej powodowały zahamowanie wzrostu korzeni niż PP. Zjawisko to zaobserwowano zwłaszcza w przypadku roślin dwuliściennych. Ponadto w testach wykorzystujących rośliny dwuliścienne (*S. alba* i *L. sativum*) zależności dawka-odpowiedź były zwykle określone jako statystycznie istotne. Spośród tych roślin rzeżucha siewna (*L. sativum*) okazała się bardziej wrażliwa i pozwoliła na uzyskanie zależności dawka-odpowiedź zarówno dla długości korzenia, jak i długości łodygi (co ważne, miało to miejsce w przypadku każdego z badanych materiałów). Dlatego zaleca się stosowanie rzeżuchy jako bioindykatora w ocenie wpływu tworzyw sztucznych (ropopochodnych i bio) na wczesne etapy wzrostu roślin wyższych i zanieczyszczenia gleb [14].

W innej z prac zbadano toksyczność mikroplastików polistyrenowych (PS), polietylenowych (PE) oraz polipropylenowych (PP) o różnych stężeniach (0, 10, 100, 500 i 1000 mg/l) na kiełkowanie oraz wzrost innej rośliny niebędącej typowym bioindykatorem. W badaniach wykorzystano pomidor zwyczajny (*Lycopersicon esculentum* L.). Analizy prowadzono w oparciu o eksperyment hydroponiczny. Wyniki pokazały, że trzy mikrocząstki plastiku miały hamujący wpływ na kiełkowanie nasion. Stwierdzono, że gdy stężenie było mniejsze lub równe 500 mg/l, stopień zahamowania wahał się od 10,1 do 23,6%. Co ciekawe, efekt inhibicji został spowolniony przy działaniu mikroplastiku w dawce 1000 mg/l. Generalnie PE był bardziej toksyczny dla wzrostu siewek niż PS i PP. Dodatkowo potwierdzono, że mikroplastik może powodować stres oksydacyjny u roślin, a PP był stosunkowo mniej toksyczny dla enzymów antyoksydacyjnych niż PS i PE. Wyniki tych badań mogą stanowić podstawę teoretyczną i wsparcie danych dla dalszych badań toksyczności mikrocząstek plastiku dla pomidorów oraz przyczynić się do zrozumienia specyfiki typu toksycznego wpływu mikrocząstek plastiku na rośliny i skażenie gleb [15].

Różnorodnie naładowane mikrocząstki plastiku (MP) powstałe w wyniku starzenia się plastiku i jego rozkładu powszechnie występują w ekosystemie rolniczym,

głównie w środowisku glebowym. Badania ewentualnego toksycznego wpływu MP na rośliny oraz ich właściwości absorpcji i akumulacji prowadzili również Xu i inni [16]. Badania prowadzono w warunkach hydroponicznych. Autorzy analizowali również możliwość wykorzystania wybranych gatunków roślin jako biomarkerów środowiskowych. Badano m.in. reakcję sałaty liściastej (kiełkowanie i wzrost) na różne warianty zanieczyszczenia. Ekspozycja MP spowodowała różne stopnie zahamowania wzrostu, lignifikację korzeni, apoptozę komórek korzenia i reakcje na stres oksydacyjny. Obserwowano również przyspieszony rozkład chlorofilu i utrudniony normalny transfer elektronów w fotosystemie PSII. Co więcej, stwierdzono, że pobieranie podstawowych pierwiastków przez korzenie było w różnym stopniu hamowane ze względu na blokadę porów w ścianie komórkowej i heteroagregację przeciwnych ładunków po ekspozycji na MP. Ekspozycja na MP w widoczny sposób zwiększyła organiczne szlaki metaboliczne w korzeniach, wpływając w ten sposób na mobilność i wchłanianie MP. Co ważne, stwierdzono również, że MP penetrowały zewnątrzkomórkową strefę korzenia i były transportowane do pędów w drodze transpiracji przez naczynia ksylemu. Stwierdzono to w oparciu o współogniskową mikroskopię skaningową laserową i skaningową mikroskopię elektronową. Analiza ilościowa MP wykazała, że ich toksyczny wpływ na badane rośliny był determinowany w większym stopniu przez rodzaje powierzchniowych grup funkcyjnych niż tylko ich bioakumulowana zawartość. Stwierdzono, że istnieje realne ryzyko zanieczyszczenia w ten sposób żywności poprzez transfer w łańcuchu pokarmowym upraw. Zaobserwowano również, że bioakumulacja różniła się w zależności od grupy funkcyjnej. Sałata siewna (*Lactuca sativa*), co potwierdziły badania, może być dobrym bioindykatorem tego typu zanieczyszczeń w środowisku glebowym [16].

Podobne badania z wykorzystaniem innych gatunków roślin prowadzili Lopez i inni [17]. Mikrocząstki plastiku mogą wpływać na ilość biomasy roślin, skład tkanek oraz cechy korzeni. Jednak wpływ MP na syntezę metabolitów wtórnych i akumulację związków bioaktywnych pozostaje słabo zbadany. W omawianej publikacji wykonano analizę akumulacji związków bioaktywnych w brokułach włoskich (*Brassica oleraca*) i kielkach rzodkiewki siewnej (*Raphanus sativus* var. *sativus*), uprawianych hydroponicznie w podłożu zawierającym siedem różnych toksycznych ilości (od bardzo niskich do skrajnie wysokich) polietylenu o niskiej gęstości (PE). Rzodkiewka okazała się w badaniach bardziej zanieczyszczona mikroplastikiem niż brokuły. Wpływ zanieczyszczeń na skład fitochemiczny był statystycznie istotny u obu gatunków w porównaniu z próbą kontrolą. Ponadto uwzględniono inne parametry morfologiczne i fizjologiczne. Wyniki wykazały, że wysokie ładunki MP w podłożu wpływają negatywnie na wszystkie parametry kiełkowania oraz wzrostu badanych roślin. Według Autorów badań, rzodkiewka siewna może być wykorzystywana jako roślinny biomarker zanieczyszczeń gleby i innych środowisk naturalnych mikroplastikiem i związkami ropopochodnymi [17].

Zanieczyszczenia przemysłowe powodują istotne zmiany ekosystemów. Skażenia gleby mogą powodować omawiane wcześniej ksenobiotyki, takie jak metale ciężkie, związki ropopochodne. Mogą to być również inne typy zanieczyszczeń. Ważne jest ich ekologiczne monitorowanie m.in. poprzez obserwację biomarkerów roślinnych. Celem badania Bayouli i innych [18] było wprowadzenie wskaźników ekologicznych (bioindykatorów) do oceny wpływu pyłu cementowego na gatunki

roślin. Badano biomonitoring oraz analizowano możliwość wykorzystania nowych gatunków wskaźnikowych. Badania florystyczne prowadzono w sąsiedztwie cementowni. Oceniono wskaźniki roślinności, takie jak całkowita pokrywa roślinna, zagęszczenie i różnorodność gatunków wieloletnich i rocznych. Gatunki bioindykatorów zidentyfikowano za pomocą czynnika bioakumulacji (BF) i czynnika translokacji (TF). Stwierdzono siedmiokrotne zmniejszenie wieloletniego bogactwa gatunkowego i całkowitej pokrywy roślinnej oraz zmniejszenie różnorodności w zakresie od 2,99 do 2,31, które okazały się istotnymi wskaźnikami degradacji gleby na obszarze przemysłowym. Zanieczyszczenie cementem znacząco wpłynęło na roczne zagęszczenie badanych gatunków. Autorzy stwierdzili, że gatunki, takie jak esparto (*Lygeum spartum*), atraktylis (*Atractylis serratuloides*) i dekander (*Gymnocarpus decandrus*), pojawiają się jako wskaźniki zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Zanieczyszczenia w sąsiedztwie cementowni wykluczyły gatunki wrażliwe, takie jak posłonek rozesłany (*Helianthemum kahircicum*), stipa (*Stipa tenacissima*), babka pierzasta (*Plantago coronopus*). Badanie to pozwoliło na identyfikację gatunków wskaźnikowych o potencjalnym zastosowaniu w fitoremediacji i zwróciło uwagę na możliwość oparcia się na wskaźnikach roślinności w celu oceny wpływu zanieczyszczenia gleb cementem [18].

Rośliny jedno- i dwuliścienne nie wychwytyją tak łatwo zanieczyszczeń z powietrza i gleby jak mszaki. Wśród nich najbardziej przydatne do tego celu są mchy gałęziste (*Hylocomnium splendens*, *Hypnum cupressiforme*, *Entodon schreberi*) [8].

Badania [19] akumulacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w *Tillandsia capillaris* oraz *Lolium multiflorum* prowadzono w różnych częściach dużego miasta i jego okolicach (na terenach miejskich, podmiejskich i wiejskich). Na tych stanowiskach rośliny *T. capillaris* i *L. multiflorum* były wystawione na działanie powietrza atmosferycznego i deszczu. Wyznaczono dolistne stężenia WWA (16 priorytetowych zanieczyszczeń wg US EPA) oraz pierwiastków śladowych Br, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn. Wysoki poziom ruchu kołowego wiązał się z największymi stężeniami PM10 w otaczającym powietrzu oraz z najwyższą zawartością WWA i metali ciężkich w bioindykatorach. Analizowano również wzrost i wygląd roślin. Wyniki wykazały podobną biokumulację i wzrost u obu gatunków. Dlatego te wyniki pozwoliły Autorom badań na zaproponowanie *T. capillaris* jako odpowiedniego bioindykatora do oceny wpływu zanieczyszczeń powietrznych, a pośrednio również glebowych powodowanych przez WWA i pierwiastki śladowe w różnych regionach podzwrotnikowych i tropikalnych.

21.1.2. Inne wybrane bioindykatory gleb

Rośliny są najczęściej stosowanymi organizmami wskaźnikowymi. Innymi tradycyjnie stosowanymi organizmami są dżdżownice. Od dawna są one uważane za jeden z najlepszych stosowanych bioindykatorów do oceny ewentualnego zanieczyszczenia gleby. W związku z tym opracowano nowy wskaźnik o nazwie QBS-e (Soil Biological Quality Index based on earthworms – Wskaźnik Jakości Biologicznej Gleby oparty na dżdżownicach) w celu poprawy monitorowania żywności biologicznej gleby w środowisku wiejskim, a także do wykorzystania przez osoby niebędące ekspertami w zakresie taksonomii dżdżownic. Wyniki uzyskane metodami

konwencjonalnymi i z wykorzystaniem dżdżownic są porównywalne [20]. Świadczy to o skuteczności wykorzystania wskaźnika QBS-e w celu zaoszczędzenia czasu i kosztów w programach monitorowania gleby. Dżdżownice z gatunku *Eisenia andrei* mogą być wykorzystywane jako bioindykatory toksycznych cząstek mikroplastiku [21].

Jednymi z szybkich zminiaturyzowanych testów toksyczności są mikrobiotesty działające w oparciu o organizmy jednokomórkowe lub małe – wielokomórkowe, które w wyniku kontaktu z próbką wykazują specyficzną reakcję. Jednym z przykładów takich testów jest system Microtox, wykorzystujący morskie bakterie luminescencyjne *Vibrio fischeri*. Do praktycznych zastosowań systemu Microtox w badaniach toksykologicznych próbek środowiskowych można zaliczyć analizy próbek gleb pod kątem zanieczyszczenia oraz korzeni i wyciągów roślinnych. Wyniki analiz pozwalają na oszacowanie potencjalnych zagrożeń zdrowia wynikających z zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Microtox System Testów Ostrych jest całkowicie biologicznym systemem, działającym według standardowych metod ASTM (American Society for Testing and Materials). Jako odczynników pomiarowych używa się suchych zamrożonych bakterii o własnościach luminescencyjnych. Po nawodnieniu bakterie te są natychmiast gotowe do użycia jako biosensory pomiarowe, działając jako krótkotrwały test ostry (świecą organizmy żywe). Pomiar wartości spadku światła w odniesieniu do próbki kontrolnej jest miarą oceny toksyczności. System ten łączy zalety testów biologicznych z szybkością i łatwością użycia instrumentów laboratoryjnych [22].

Do bioindykatorów o najszerszym zastosowaniu należą porosty. Najczęściej są wykorzystywane do badania zanieczyszczeń powietrza. Jednak mogą znaleźć również zastosowanie do oceny ewentualnego skażenia podłoża, w tym również gleb. O przydatności porostów podczas biomonitoringu świadczy ich odporność na wiele zanieczyszczeń kumulowanych w strukturze organizmu. Na podstawie rozmieszczenia przestrzennego wybranych gatunków można w nawiązaniu do skali bioindykacyjnej ocenić stopień zurbanizowania, antropizacji oraz poziom zanieczyszczenia [8].

Do oceny jakości gleby można również wykorzystać larwy Diptera (muchówki). Są one znaczącym komponentem fauny glebowej. Biorą udział w procesach glebotwórczych. Są wykorzystywane w bioindykacji jako wskaźniki stanu i funkcjonowania gleby. Badania prowadzono m.in. w Krakowie (okolice huty) i Ojcowskim Parku Narodowym na łąkach, które charakteryzuje różny stopień antropopresji. Określono zagęszczenie, stan biomasy, różnorodność oraz relacje troficzne zespołów larw Diptera. Na ich podstawie stwierdzono w glebie łąki w pobliżu huty najmniejsze zagęszczenie larw Diptera, najmniejszą ich biomasę oraz najniższy średni ciężar osobniczy larw. Natomiast najwyższe wartości tych parametrów stwierdzono na stanowisku pozostającym pod najmniejszym wpływem działalności człowieka. Na badanych łąkach dominowały saprofagiczne larwy z rodziny *Cecidomyiidae*. Uzyskane wyniki badań wskazują, że pod wpływem różnego stopnia antropopresji w zespołach glebowych larw Diptera można obserwować zmiany zagęszczenia, biomasy i struktury troficznej, co stanowi podstawę do wykorzystania ich w biomonitoringu środowiska glebowego [23].

21.2. Organizmy wskaźnikowe wybranych fizycznych i chemicznych właściwości gleb

Rośliny występujące na danym podłożu mogą świadczyć o odczynie lub zasobności gleby w składniki biogenne [8]. Do wskaźników (biomarkerów) gleb o niskim odczynie należą m.in. borówka czernica (*Vaccinium myrtillus*), szczaw polny (*Rumex acetosella*), skrzyp polny (*Equisetum arvense*) oraz wrzos zwyczajny (*Calluna vulgaris*). Duża liczebność babki zwyczajnej (*Plantago major*), gorczyca polnej (*Sinapis arvensis*), maku polnego (*Papaver rhoeas*), jasnoty białej (*Lamium album*) oraz tobołków polnych (*Thlaspi arvense*) świadczy z kolei o wysokim pH gleby. Występowanie roślin w badanym środowisku i na pewnym obszarze może świadczyć także o zasobności gleby w pierwiastki niezbędne do prawidłowego wzrostu organizmu. Przykładowe gatunki pojawiające się na glebach zasobnych lub ubogich w podstawowe związki biogenne przedstawiono w tabeli 21.1.

Tabela 21.1. Wskaźniki zawartości wybranych pierwiastków w glebie [2]

Pierwiastek	Gatunki gleb zasobnych	Gatunki gleb ubogich
Wapń	Gorczyca polna (<i>Sinapis arvensis</i>) Groszek bulwiasty (<i>Lathyrus tuberosus</i>) Mak polny (<i>Papaver rhoeas</i>) Miłek wiosenny (<i>Adonis vernalis</i>) Szałwia łąkowa (<i>Salvia pratensis</i>)	Chaber bławatek (<i>Centaurea cyanus</i>) Czerwiec roczny (<i>Scleranthus annuus</i>) Rumianek pospolity (<i>Matricaria chamomilla</i>) Szczaw polny (<i>Rumex acetosella</i>)
Azot	Pokrzywa zwyczajna (<i>Urtica dioica</i>) Gwiazdnica pospolita (<i>Stellaria media</i>) Perz właściwy (<i>Elymus repens</i>) Jasnota biała (<i>Lamium album</i>) Wiechlina roczna (<i>Poa Anna</i>) Żywokost lekarski (<i>Symphytum officina</i>)	Fiołek wonny (<i>Viola odorata</i>)
Fosfor	Koniczyna biała (<i>Trifolium repens</i>)	Tomka wonna (<i>Anthoxanthum odoratum</i>)

Podsumowanie

W ostatnich kilkudziesięciu latach obserwuje się postępującą degradację środowiska naturalnego, w tym gleby. Zjawisko to jest spowodowane m.in. działalnością człowieka, związaną z rozwojem różnych dziedzin przemysłu oraz rolnictwa. Oddziaływanie zanieczyszczenia środowiska naturalnego na organizmy żywe jest znane od dawna. Badane są możliwości kwantyfikacji i oceny tych oddziaływań. Wiadomo, że wzrastający poziom zanieczyszczeń wpływa na fizjologię oraz morfologię organizmów, a w skrajnych przypadkach prowadzi nawet do ich obumierania. Metod oceny stanu środowiska jest wiele, jednak szczególnie te bazujące na obserwacji wzrostu i reakcji żywych organizmów na stan podłoża wydają się bardzo

obiecujące. Szczególnie wykorzystanie roślinnych biomarkerów środowiskowych jest proste, tanie i szybkie w wykonaniu.

Roślinne organizmy stosowane jako bioindykatory powinny wykazywać widoczne zmiany fenotypowe świadczące o jakości gleb. Zmiany funkcjonowania roślin pod wpływem zanieczyszczeń lub innych własności gleby (również odczynu) powinny być łatwo identyfikowane. Roślinne bioindykatory mogą być wykorzystywane do oceny stopnia skażenia gleb ksenobiotykami, w tym metalami ciężkimi, związkami ropopochodnymi, pozostałościami mikroplastiku.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Milewski W., Las słowami opisany, Centrum Informacyjne Lasów Państwowych, Warszawa 2004.
- [2] Pytlik E., Kalinichenko A., Rośliny naczyniowe jako bioindykatory stanu środowiska, rozdział w monografii *Innowacje w naukach ścisłych*, Wydawnictwo Nauka i Biznes, 2017, 50-63.
- [3] Lüchmann K.H., Mattos J.J., Siebert M.N., Granucci N., Dorrington T.S., Bicego M.C., Taniguchi S., Sasaki S.T., Daura-Jorge F.G., Bainy A.C.D., Biochemical biomarkers and hydrocarbons concentrations in the mangrove oyster *Crassostrea brasiliana* following exposure to diesel fuel water-accommodated fraction, *Aquatic Toxicology* 2011, 105, 652-660.
- [4] Zakrzewski D., Substancje ropopochodne – szlaki biodegradacji, toksyczność, bioremediacja, *Laboratorium Przegląd Ogólnopolski* 2016, 7-8, 37-42.
- [5] Siwek M., Plants in postindustrial site, contaminated with heavy metals. Part II. Mechanisms of detoxification and strategies of plant adaptation to heavy metals, *Wiadomości Botaniczne* 2008, 52(3/4), 7-23.
- [6] Hall J.L., Cellular mechanisms for heavy metal detoxication and tolerance, *Journal of Experimental Botany* 2002, 53(336), 1-11.
- [7] Krzciuk K., Hiperakumulatory roślinne – charakterystyka, badania i znaczenie praktyczne, *Kosmos, Problemy Nauk Biologicznych* 2015, 64, 293-304.
- [8] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
- [9] Sekutowski T., Zalety i wady mikrobiotestu Phytotoxkit, *Praktyczne wykorzystanie systemów Microtox/DeltaTox I Toxkit do oceny toksyczności*, Puławy 2011.
- [10] http://tigret.eu/images/stories/produkty/ToksSrodowiskowa/phytotox-kit%20slide%20show_pl.pdf (25.08.2022).
- [11] Gautam M., Mishra S., Agrawal M., Bioindicators of soil contaminated with organic and inorganic pollutants, *New Paradigms in Environmental Biomonitoring Using Plants* 2022, 271-298.
- [12] Alaribe F.O., Agamuthu P., *Lantana camara* – an ecological bioindicator plant for decontamination of Pb-impaired soil under organic waste – supplemented scenarios, *Pedosphere* 2019, 29, 2, 248-258.
- [13] Baran A., Tarnawski M., Phytotoxkit/Phytotestkit and Microtox® as tools for toxicity assessment of sediments, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2013, 98, 19-27.

- [14] Liwarska-Bizukojc E., Phytotoxicity assessment of biodegradable and non-biodegradable plastics using seed germination and early growth tests, *Chemosphere* 2022, 289, 133132.
- [15] Shi R., Liu W., Lian Y., Wang Q., Zeb A., Tang J., Phytotoxicity of polystyrene, polyethylene and polypropylene microplastics on tomato (*Lycopersicon esculentum* L.), *Journal of Environmental Management* 2022, 317, 115441.
- [16] Xu Z., Zhang Y., Lin L., Wang L., Sun W., Liu Ch., Yu G., Yu J., Lv Y., Chen J., Chen X., Fu L., Wang Y., Toxic effects of microplastics in plants depend more by their surface functional groups than just accumulation contents, *Science of the Total Environment* 2022, 833, 155097.
- [17] López M.D., Toro M.T., Riveros G., Illanes M., Noriega F., Schoebitz M., García-Viguera C., Morenoc D.A., Brassica sprouts exposed to microplastics: Effects on phytochemical constituents, *Science of the Total Environment* 2022, 823, 153796.
- [18] Bayouli I.T., Bayouli H.T., Dell'Oca A., Meers E., Sun J., Ecological indicators and bioindicator plant species for biomonitoring industrial pollution: Eco-based environmental assessment, *Ecological Indicators* 2021, 125, 107508.
- [19] Rodriguez J.H., Pignata M.L., Fangmeier A., Klumpp A., Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in the bioindicator plants *Tillandsia capillaris* and *Lolium multiflorum* exposed at PM10 monitoring stations in Stuttgart (Germany), *Chemosphere* 2010, 80, 3, 208-215.
- [20] Fusaro S., Gavinelli F., Lazzarini F., Paoletti M.G., Soil Biological Quality Index based on earthworms (QBS-e). A new way to use earthworms as bioindicators in agroecosystems, *Ecological Indicators* 2018, 93, 1276-1292.
- [21] Boughattas I.I., Hattab S., Zitouni N., Mkhini M., Missawi O., Bousserhine N., Banni M., Assessing the presence of microplastic particles in Tunisian agriculture soils and their potential toxicity effects using *Eisenia andrei* as bioindicator, *Science of the Total Environment* 2021, 796, 148959.
- [22] http://tigret.eu/images/stories/produkty/ToksSrodowiskowa/microtox500_pl.pdf (26.08.2022).
- [23] Chrzan A., Marko-Worlowska M., Larwy Diptera jako bioindykatory stanu środowiska glebowego, *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 2004, 501, 71-78.

The use of plants as bioindicators of the soil environment

Abstract: To assess the condition of the environment, including soil, the methods of quantitative and qualitative research on emerging pollutants are most often used. The research includes chemical and biological analyzes. However, such determinations can be complex and take a long time. The methods of bioindication which are more and more often used include observations of the growth and life reactions of organisms that naturally inhabit the soil. Analyzes are mainly performed using stenobionts, i.e. organisms that have a low tolerance to rapidly changing environmental conditions. Most often, such indicator organisms that indicate the quality of soils are: microorganisms, plants and also soil animals. On the basis of observations of organisms selected for bioindication and comparing their reactions to the condition of the substrate, it is possible to assess, for example, the quality and degree of contamination with selected heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, and changes in the reaction. The chapter presents an overview of selected studies on bioindicators of the soil environment.

Keywords: soil, pollution, bioindicators

Rozdział 22

Detekcja oraz badanie koinfekcji wybranych patogenów odkleszczowych z zastosowaniem technik molekularnych

Aleksandra WYPART-PAWUL, Anna GROBELAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: aleksandra.wypart@onet.pl; anna.grobelak@pcz.pl

Streszczenie: Postęp technologii, coraz większa ingerencja człowieka w środowisko, masowy wzrost turystyki przyczyniły się do wzrostu znaczenia zoonoz. Wśród nich można wyróżnić kleszcze, które są drugimi, po komarach, wektorami przenoszącymi groźne patogeny chorobotwórcze, m.in. bakterie, wirusy oraz pierwotniaki. Kleszcze, kiedyś spotykane tylko w lasach, dziś uległy znacznej synantropizacji. Można je spotkać w parkach, przydomowych ogródkach, zielonych terenach rekreacyjnych w miastach. Diagnostyka chorób przenoszonych przez patogeny odkleszczowe powinna być szybka, a jednocześnie precyzyjna. Dzięki rozwojowi technik biologii molekularnej jest to możliwe. Reakcja łańcuchowej polimerazy (PCR) jest techniką pozwalającą na szybką i czułą detekcję patogenów odkleszczowych, jak np. *Borrelia burgdorferi sensu lato* czy *Anaplasma phagocytophilum*. Techniki molekularne mają tę przewagę nad tradycyjnymi metodami fenotypowymi, że nie są uzależnione od hodowli mikroorganizmów na podłożach mikrobiologicznych, co wymaga czasu. Techniki molekularne umożliwiają dodatkowo sprawne wykrywanie koinfekcji patogenów.

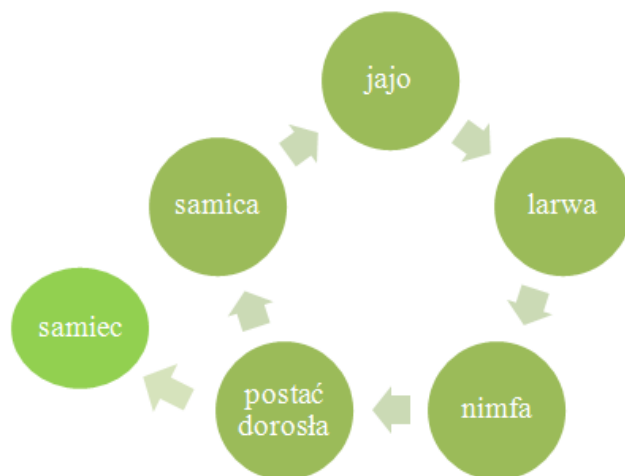
Słowa kluczowe: patogeny odkleszczowe, reakcja PCR, techniki molekularne

Wprowadzenie

W ostatnich latach nastąpił zauważalny wzrost zachorowań na choroby przenoszone przez rezerwuar zwierzęcy, w tym m.in. kleszcze. Przyczyną zwiększenia liczby osób dotkniętych chorobami odkleszczowymi jest wzrost liczebności populacji kleszczy spowodowany zmianami klimatycznymi oraz rozprzestrzenianiem się nowych gatunków kleszczy na tereny dotychczas przez nie niezasiedlane związany ze sprowadzaniem zwierząt (gadów) do prywatnych hodowli czy przelotem ptaków. Niebagatelnym faktem przyczyniającym się do szybkiego rozprzestrzeniania się tych pajęczaków jest także masowa turystyka [1].

Kleszcze są drugimi, po komarach, wektorami przenoszącymi patogeny chorobotwórcze. Zaliczają się do zewnętrznych, czasowych pasożytów atakujących kręgowce. Na świecie znanych jest około 900 gatunków kleszczy [1], z czego w Polsce stałą faunę kleszczy stanowi 19 gatunków [2]. Współczesna systematyka dzieli kleszcze na trzy rodziny: *Ixodidae* – kleszcze właściwe zwane też kleszczami twarde, *Argasidae* – kleszcze miękkie oraz *Nuttalliellidae* – najmniej poznana rodzina obejmująca nieliczne gatunki występujące na kontynencie afrykańskim. Ich wielkość

sięga rzędu kilku milimetrów, jednak po nassaniu się krwi samice mogą osiągnąć nawet 1,5 cm. Cykl życiowy tych pasożytów uzależniony jest od warunków klimatycznych i może trwać kilka lat [1] (rys. 22.1).



Rys. 22.1. Ogólny schemat cyklu życiowego kleszczy

Nie bez powodu kleszcze stały się głównym celem badań medycznych i weterynaryjnych. Są one wektorami chorób wirusowych, bakteryjnych, a także pierwotniakowych. Wykazano, że są nosicielami 130 gatunków wirusów, 200 gatunków piroplazm, kilku gatunków filarii, grzybów, kilku gatunków riketsji, 20 gatunków krętków i wielu innych bakterii [3]. W Polsce największe znaczenie medyczne i weterynaryjne mają trzy gatunki kleszczy:

- *Ixodes ricinus* – kleszcz pospolity występujący w całej Polsce;
- *Dermacentor reticulatus* – kleszcz łąkowy zamieszkujący głównie tereny wschodniej Polski;
- *Argas reflexus* – obrzeżek gołębi, bytuje w miejscach gniazdowania ptaków [1].

Pierwotnie kleszcze spotykane były tylko w środowisku leśnym (lasy liściaste i mieszane), jednak obecnie żyją coraz bliżej człowieka, ulegając synantropizacji. Często bytują na obszarach miejskich, w parkach, przydomowych ogródkach, terenach rekreacyjnych. Nierzadko zdarza się, że jeden kleszcz jest nosicielem kilku patogenów jednocześnie. Najczęściej są to patogeny odpowiadające za boreliozę, anaplazmozę, babeszjozę i kleszczowe zapalenie mózgu [2].

Rozwój technik laboratoryjnych, w tym metod biologii molekularnej, przyczynił się do wzrostu wykrywalności patogenów przenoszonych przez kleszcze. Wśród metod wykorzystywanych w detekcji patogenów odkleszczowych można wyróżnić reakcję łańcuchowej polimerazy (ang. *polymerase chain reaction* PCR), obserwacje mikroskopowe, badania serologiczne. Wykorzystanie technik molekularnych charakteryzuje się skróceniem procedury badawczej w porównaniu do tradycyjnych metod mikrobiologicznych opartych na hodowli drobnoustrojów, ale także dużą czułością i powtarzalnością wyników [4].

22.1. Materiały, metody i przebieg badań

22.1.1. Materiały i metody badań

W celu przeprowadzenia badań zebranych zostało 39 kleszczy pospolitych (*Ixodes ricinus*) bezpośrednio z żywicieli (zwierzęta gospodarskie: krowy). Zebrane kleszcze do momentu rozpoczęcia badań przechowywane były w temperaturze -80°C . Zbiór kleszczy odbył się na terenie dwóch gmin:

- gmina Konięcpol w województwie śląskim,
- gmina Drzewica w województwie łódzkim.

Lokalizacja zbiorów pajęczaków wynikała z losowego występowania ich żywicieli. Były to głównie tereny wiejskie, łąki porośnięte trawą i krzewami graniczące z lasem oraz tereny osiedlowych ogródków działkowych.

W badaniach wykorzystano dwie pary starterów oligonukleotydowych w celu przeprowadzenia klasycznej reakcji PCR oraz jednej pary starterów użytej do przeprowadzenia reakcji qPCR (PCR w czasie rzeczywistym). Dane szczegółowe dotyczące starterów przedstawiono w tabeli 22.1.

Tabela 22.1. Startery oligonukleotydowe wykorzystane w badaniach

Patogen	Sekwencja nukleotydowa	Wielkość produktu [pz] ¹	Źródło
<i>Borrelia burgdorferi sensu lato</i>	BbFlag_f AGCAAATTTAGGTGCTTTTC BbFlag_r GCAATCATTGCCATTGCAGA	154	[5]
<i>Anaplasma phagocytophilum</i>	ApIG_f- GGTACCYACAGAAGAAGTCC ApIG_r- TAGCACTCATCGTTTACAGC	345	[5, 6]
<i>B. burgdorferi</i> , <i>B. garinii</i> , <i>B. afzelii</i> , <i>B. valaisiana</i> , <i>B. hermsil</i>	brak danych	153	Komercyjnie dostępny zestaw <i>Borrelia</i> qPCR Detection Kit firmy EURx Molecular Biology Products

¹pz → pary zasad

Startery BbFlag oraz startery z zestawu *Borrelia* qPCR Detection Kit ukierunkowane były na gen flageliny [5], natomiast startery ApIG pozwalające zidentyfikować *A. phagocytophilum* amplifikowały gen 16S rRNA bakterii [6].

22.1.2. Przebieg badań

Badania składały się z następujących etapów:

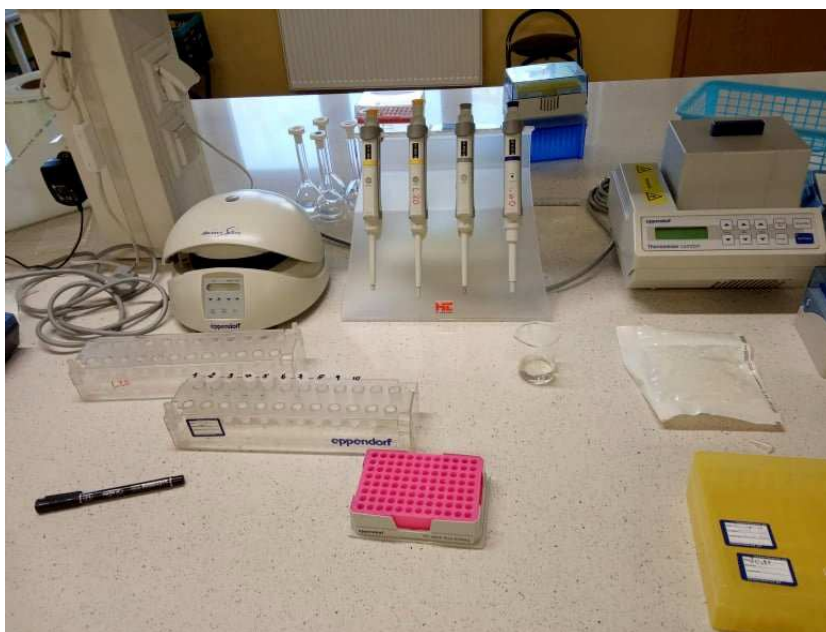
1. izolacji materiału genetycznego (DNA) z kleszczy,
2. przeprowadzeniu dwóch klasycznych reakcji PCR oraz jednej reakcji qPCR,

3. wizualizacji otrzymanych wyników w procesie elektroforezy horyzontalnej w żelu agarozowym,
4. przeprowadzeniu analizy otrzymanych wyników.

Izolacja całkowitego DNA z kleszczy została przeprowadzona z użyciem uniwersalnego zestawu do izolacji DNA genomowego oraz całkowitego RNA z próbek środowiskowych. Jedna wyizolowana próbka zawierała DNA wyizolowane z jednego kleszcza (rys. 22.2). Proces izolacji składał się z trzech etapów:

- a) lizy, homogenizacji i rozdzielania faz,
- b) precypitacji materiału genetycznego,
- c) oczyszczeniu próbki.

Skuteczność procesu izolacji została oceniona na podstawie pomiaru absorbancji na spektrofotometrze. Stosunek A_{260}/A_{280} opisuje czystość uzyskanego preparatu i dla czystych próbek powinien zawierać się w zakresie 1,8-2,0. Wartości poniżej 1,8 lub powyżej 2,0 świadczą o zanieczyszczeniu próbki. W związku z tym 10 próbek zostało ponownie doczyszczonych na kolumnkach. Po osiągnięciu zadowalającej wydajności izolacji DNA próbki zostały wykorzystane jako matryce w reakcji qPCR i PCR.

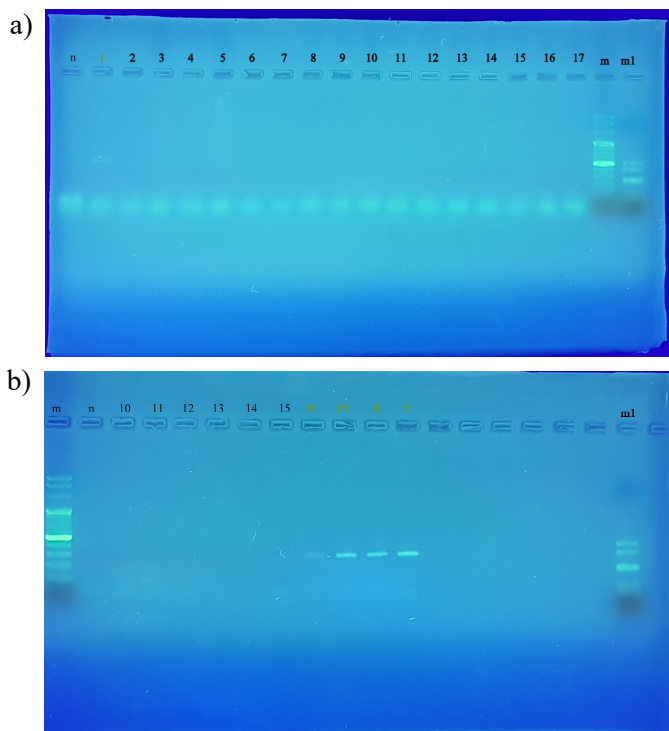


Rys. 22.2. Stanowisko do izolacji materiału genetycznego

Reakcje klasycznego PCR zostały przeprowadzone z użyciem termocyklera BIOER Life Touch. Każda badana próbka miała objętość 25 μ l. Próby kontrolne reakcji przygotowywane były oddzielnie:

- próba kontrolna negatywna zawierała zamiast DNA czystą, dejonizowaną wodę,
- próba kontrolna pozytywna zawierała odpowiednio DNA analizowanych patogenów.

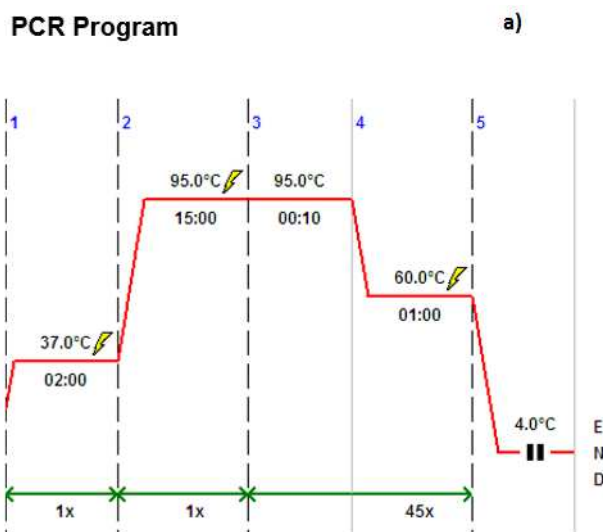
Skład mieszaniny reakcyjnej dla starterów BbFlag (*Borrelia burgdorferi sensu lato*) był następujący: 12,5 µl OptiQ PCR Master Mix; 2,5 µl starterów forward i reverse BbFlag; 5 µl matrycowego DNA oraz 2,5 µl dejonizowanej wody. Reakcja składała się z 40 cykli: denaturacja 30 s w temperaturze 94°C, przyłączanie starterów 60 s w 60°C, wydłużanie nici 60 s w 72°C. Etap wstępnej denaturacji odbył się w temperaturze 94°C przez 3 min, natomiast końcowe wydłużanie trwało 7 min w 72°C [7]. Wizualizacja produktów została przeprowadzona w 2% żelu agarozowym wybarwionym za pomocą barwnika SimplySafe podczas elektroforezy horyzontalnej (rys. 22.2). Jako wzorce wielkości mas użyto dwóch drabinek oznaczonych „m” i „m1”. Wielkość drabinki „m” zawierała się w przedziale od 100 do 2500 pz, a drabinka „m1” miała zakres od 50 do 500 pz.



Rys. 22.3. Przykładowe zdjęcia zwizualizowanych produktów reakcji PCR: a) dla *Borrelia burgdorferi sensu lato*, b) dla *Anaplasma phagocytophilum*

Reakcja PCR z użyciem starterów ApIG wykorzystanych do detekcji *A. phagocytophilum* składała się z 12,5 µl OptiQ Master Mix; 1,25 µl starterów forward i reverse ApIG; 2,5 µl matrycowego DNA; 7,5 µl dejonizowanej wody. Reakcja składała się z 35 cykli: denaturacja 30 s w 94°C, przyłączanie starterów 30 s w 54°C, wydłużanie nici 60 s w 72°C. Etapy wstępnej denaturacji oraz końcowego wydłużania odbyły się w tych samych warunkach co w przypadku reakcji z użyciem starterów BbFlag [7]. Wizualizacja produktów reakcji została wykonana analogicznie do powyższego opisu (rys. 22.3).

Reakcję qPCR przeprowadzono w termocyklerze firmy Eppendorf realplex². Analizę danych wykonano z użyciem programu komputerowego RealPlexEppendorf. Objętość próbek wynosiła 20 µl: 10 µl *Borrelia* qPCR Master Mix oraz 10 µl matrycowego DNA. W przypadku próby kontrolnej negatywnej matrycowe DNA zostało zastąpione 10 µl dejonizowanej wody, natomiast w próbie kontrolnej pozytywnej użyto 10 µl „positive control”. Reakcja składała się z 45 cykli, które obejmowały 10-sekundową denaturację w 95°C oraz etap przyłączenia starterów trwający 60 s. Dodatkowo przed rozpoczęciem cykli została wykonana obróbka wstępna trwająca 60 s w 37°C, a następnie wstępna denaturacja w 95°C przez 15 minut (rys. 22.4).



Rys. 22.4. Profil temperaturowo-czasowy reakcji qPCR

Po zakończeniu reakcji qPCR dodatkowo wykonana została elektroforeza horyzontalna w 1,5% i 2% żelu agarozowym.

22.2. Wyniki badań i dyskusja

Podczas wizualizacji produktów reakcji w każdym przypadku próby kontrolne wykazywały pożądany efekt. Próba pozytywna wykazywała świecenie, którego zaś brak obserwowany był w kontroli negatywnej.

Wizualizacja produktów reakcji z użyciem starterów BbFlag uwidoczniała 4 pozytywne wyniki, z czego jeden z nich posiadał produkt większy niż oczekiwany (154 pz). Wskazuje to na niezgodność sekwencji startera z sekwencją podaną w literaturze [5], w której autor powołuje się na dane podane w [8].

Zidentyfikowano 11 produktów pozytywnych reakcji z wykorzystaniem starterów ApIG. Każdy z nich wykazał oczekiwaną wielkość 345 pz. Nie odnotowano produktów niespecyficznych.

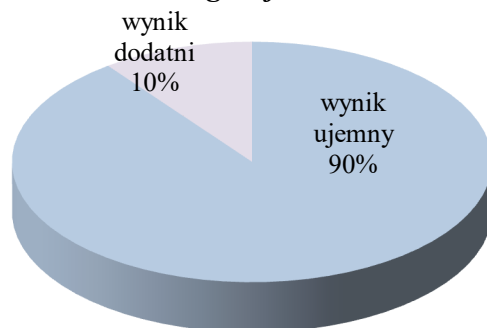
Analiza komputerowa produktów reakcji qPCR wykazała 4 pozytywne próby, które wykazały bardzo słaby pomiar fluorescencji. Przeprowadzenie dodatkowego zabiegu w postaci elektroforezy horyzontalnej pozwoliło potwierdzić obecność produktu w próbach pozytywnych zidentyfikowanych przez program komputerowy. Jednak podczas wizualizacji żeli stwierdzono obecność większej liczby produktów pozytywnych jeszcze w 6 próbkach, co dało łącznie 10 prób pozytywnych. Zależności koinfekcyjne w badanych próbkach przedstawiono w tabeli 22.2.

Tabela 22.2. Tabelaryczne zestawienie zależności koinfekcyjnych

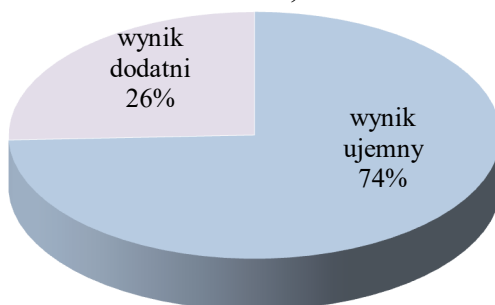
Nr próbki	<i>Borrelia burgdorferi sensu lato</i>	Wizualizacja produktów reakcji qPCR	<i>Anaplasma phagocytophilum</i>
1	+	-	+
3	-	+	-
6	-	+	-
7	-	+	-
10	-	+	-
11	-	+	-
12	-	+	-
15	-	+	-
16	-	-	+
17	-	+	-
18	-	-	+
20	+	-	+
21	+	-	-
23	+	-	-
25	-	-	+
26	-	+	-
27	-	-	+
33	-	-	+
36	-	+	+
37	-	-	+
38	-	-	+
39	-	-	+

W przypadku trzech próbek zaobserwowano koinfekcję bakterią *A. phagocytophilum* oraz bakteriami z rodzaju *Borrelia*. Produkty pozytywne uzyskane w wyniku reakcji qPCR pozwalały zidentyfikować szereg gatunków z rodzaju *Borrelia* (*B. burgdorferi*, *B. garinii*, *B. afzelii*, *B. valaisiana*, *B. hermsii*), jednak żadna z analizowanych próbek nie wykazała produktu zarówno dla starterów użytych w reakcji qPCR, jak i starterów BbFlag. Dodatkowo na rysunku 22.5 zobrazowano procentowo wyniki poszczególnych analiz dla wybranych patogenów.

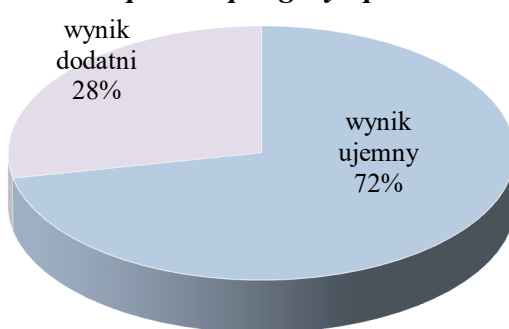
Borrelia burgdorferi sensu lato



Wizualizacja produktów qPCR (*Borrelia burgdorferi*, *B. garinii*, *B. afzelii*, *B. valaisiana*, *B. hermsil*)



Anaplasma phagocytophilum



Rys. 22.5. Graficzne przedstawienie wyników pozytywnych dla poszczególnych patogenów

Podsumowanie

Izolacja DNA jest etapem wstępnym w wielu technikach laboratoryjnych, a jej jakość i stężenie mają często kluczowe znaczenie w powodzeniu przeprowadzanych eksperymentów. Podczas realizacji badań z wykorzystaniem reakcji PCR wymagana

jest względnie wysoka czystość wyizolowanego materiału, gdyż wiele komponentów komórkowych, jak również odczynników stosowanych podczas samego procesu izolacji mogą stanowić inhibitory amplifikacji. Izolacja DNA patogenów bakteryjnych z kleszczy jest procesem skomplikowanym i czasochłonnym. Jakość wyizolowanego materiału genetycznego należy stale monitorować oraz dążyć do pożądanych parametrów gwarantujących wysoką wydajność reakcji łańcuchowej polimerazy.

Na efektywność reakcji PCR wpływa również dobór parametrów procesu, stężenia oraz ilości składników mieszaniny reakcyjnej. Prawidłowy odczyt wyników gwarantuje dobranie odpowiednich parametrów rozdziału elektroforetycznego, takich jak stężenie żelu czy czas trwania elektroforezy. Stosując bezpieczne techniki wizualizacji produktów reakcji, często są one trudne w interpretacji oraz wymagają wielu powtórzeń.

Przeprowadzając PCR w czasie rzeczywistym (qPCR), mamy możliwość obserwacji postępu amplifikacji podczas trwania reakcji. Inaczej jest w przypadku klasycznego PCR, gdzie po zakończeniu procesu należy zwizualizować wyniki, co daje możliwość analizy wyłącznie ostatniego etapu amplifikacji. Podczas badań zauważono rozbieżność w ilości pozytywnych wyników wykrytych przez detektor, a zwizualizowanych na żelu agarozowym. Może być to związane z kalibracją urządzenia lub wybranym kanałem detekcji w programie. Porównując klasyczną reakcję PCR z jej modyfikacją w postaci qPCR, jednoznacznie można stwierdzić, iż PCR w czasie rzeczywistym jest mniej czas- i pracochłonny.

Zastosowanie w badaniach techniki PCR (PCR i qPCR) okazało się skuteczne i mniej czasochłonne w porównaniu do standardowych metod fenotypowania mikroorganizmów. Efektywność badań jest uwarunkowana jakością dysponowanego materiału, jakością odczynników, optymalnymi warunkami reakcji. Kluczowe jest tutaj dobranie odpowiednich starterów oligonukleotydowych. Startery ApIG ukierunkowane na gen 16S rRNA bakterii *A. phagocytophilum* były jak najbardziej odpowiednie. Nie generowały produktów niespecyficzných i wykazywały mocne świecenie w próbach pozytywnych. W przypadku starterów BbFlag służących detekcji *Borrelia burgdorferi* s.l. nastąpiły zakłócenia podczas amplifikacji. Miało to związek prawdopodobnie z sekwencją starterów, przez co pojawiły się produkty niespecyficzne.

Postęp w technikach molekularnych znacznie zwiększył ich przewagę nad tradycyjnymi metodami również ze względu na możliwość detekcji kilku patogenów jednocześnie. Na przykład wykorzystanie modyfikacji klasycznej reakcji PCR – multiplex PCR pozwala na wykrycie kilku patogenów w badanej próbce podczas jednej reakcji. Daje to duże możliwości w przyspieszeniu diagnostyki. Jak wynika z przedstawionych wyników, co najmniej 1/2 badanych osobników była nosicielami wybranych patogenów. W łatwy sposób można to sobie uzmysłwić, analizując graficzne przedstawienie wyników analizy molekularnej. Co ważne, coraz częściej pojawia się zjawisko koinfekcji, dlatego tak ważne jest, aby nie zapominać, jak ważny jest tutaj czas. Dzięki detekcji kilku patogenów jednocześnie znacznie zmniejsza się czas

procedury badawczej niż w przypadku analizy pojedynczych próbek. Taką możliwość dają nowoczesne techniki biologii molekularnej.

Podziękowania

Badania sfinansowano w ramach projektu Studenckiego Koła Naukowego GeneInUse oraz projektu studenckiego nr SKN/SP/496788/2021 finansowanego przez Ministra Edukacji i Nauki z budżetu państwa w ramach programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” oraz subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej BS/PB-400/301/22.

Literatura

- [1] Szewczyk E.M., Diagnostyka bakteriologiczna, Wyd. III zmienione i rozszerzone – dodruk I, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2020.
- [2] Morozińska-Gogol J., Parazytologia medyczna, Kompendium, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2016.
- [3] Nowak-Chmura M., Fauna kleszczy (Ixodida) Europy Środkowej, Wydawnictwo Naukowe UP, Kraków 2013.
- [4] Raszka A., Ziemińska A., Wiechetek A., Metody i techniki biologii molekularnej w biotechnologii środowiskowej, Czasopismo Techniczne 2009.
- [5] Skarphèdisson S., Lyholm B.F., Ljungberg M., Søgaaard P., Kolmos H.J., Nielsen L.P., Detection and identification of *Anaplasma phagocytophilum*, *Borrelia burgdorferi*, and *Rickettsia helvetica* in Danish *Ixodes ricinus* ticks, *APMIS* 2007, 115, 225-230.
- [6] Parola P., Roux V., Camicas J.L., Baradj I., Brouqui P., Raoult D., Detection of ehrlichia in African ticks by polymerase chain reaction, *Transaction Royal Society Trop. Med. Hyg.* 2000, 94, 707-708.
- [7] <https://eurx.com.pl/products/zestawy-do-pcr> (28.06.2022).
- [8] Schwaiger M., Peter O., Cassinotti P., Routine diagnosis of *Borrelia burgdorferi* (sensu lato) infections using a real-time PCR assay, *Clin. Microbiol. Infect.* 2001, 7, 461-469.

Detection and study of co-infections of selected tick-borne pathogens using molecular techniques

Abstract: The advancement of technology, increasing human interference in the environment, and the massive increase in tourism contributed to the growing importance of zoonoses. Among them, we can distinguish ticks, which are the second, after mosquitoes, vectors that carry dangerous pathogens, including bacteria, viruses and protozoa. Ticks, once found only in forests, have now become synanthropized today. They can be found in parks, home gardens, green recreational areas in cities. The diagnosis of diseases transmitted by tick-borne pathogens should be quick and precise. The development of molecular biology techniques, gives this possibility. Polymerase chain reaction (PCR) is a technique that allows for quick and sensitive detection of tick-borne pathogens such as *Borrelia burgdorferi sensu lato* or *Anaplasma phagocytophilum*. Molecular techniques have the advantage over traditional phenotypic methods in that they do not rely on the cultivation of microorganisms on microbial media, which takes more time.

Keywords: tick-borne pathogens, PCR reaction, molecular techniques

Rozdział 23

Zmiany form chemicznych metali ciężkich w osadach ściekowych po procesie ekstrakcji roztworem kwasu cytrynowego

Beata KARWOWSKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
e-mail: beata.karowska@pcz.pl

Streszczenie: W pracy określono wpływ ekstrakcji 1 M roztworem kwasu cytrynowego na formy i mobilność wybranych metali (Zn, Cu, Cd, Ni i Pb) w osadach ściekowych. Osady przed i po ekstrakcji 1 M roztworem kwasu cytrynowego poddano analizie sekwencyjnej metodą BCR w celu oznaczenia zawartości metali we frakcjach osadów. Metale usuwane były ze wszystkich frakcji, jednak nie w takim samym stopniu. Zmiany udziału cynku, niklu i ołowiu największe były we frakcji I, miedź była ekstrahowana z frakcji II, kadm z IV, a ołów z frakcji III i IV. Zmiany mobilności największe były dla niklu, miedzi i cynku.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, osady ściekowe, kwas cytrynowy, frakcjonowanie

Wprowadzenie

Osady ściekowe generowane na oczyszczalniach ścieków zawierają niekiedy znaczne ilości metali ciężkich, które w odróżnieniu od zanieczyszczeń organicznych nie ulegają rozkładowi i mają tendencję do kumulowania i migracji w środowisku [1]. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych stanowi najistotniejszy powód ograniczenia ich praktycznego zastosowania, jednak całkowita zawartość metali w osadach nie daje pełnego obrazu zagrożenia dla środowiska, które w praktyce jest uzależnione od form występowania metali. W celu określenia tych form wykonuje się ekstrakcję sekwencyjną. Procedury określające formy występowania w matrycy są wykonywane nie tylko w przypadku metali, ale również innych pierwiastków, np. fosforu [2] czy azotu [3]. Istnieje wiele metod analizy specjacyjnej metali ciężkich. Jedną z pierwszych procedur frakcjonowania metali zaproponowali Tessier i inni [4]. Była ona wielokrotnie modyfikowana, a obecnie najczęściej stosowana jest tzw. procedura BCR [5]. Zastosowanie tej metody pozwala na rozdzielenie całkowitej zawartości metali na następujące frakcje: I – metale wymienne i związane z węglanami (frakcja rozpuszczalna w kwasach), II – związane z tlenkami żelaza i manganu (frakcja redukowalna), III – związane z materią organiczną i siarczkami (frakcja utleniająca) oraz IV – metale związane z krzemianami (frakcja pozostałościowa). Za mobilne i łatwo dostępne uznaje się formy wymienne oraz związane z węglanami. Metale związane z frakcjami tlenków żelaza i manganu oraz organiczną i siarczkową uznawane są za czasowo unieruchomione i potencjalnie niemobilne, z kolei pozostałościowe określane są jako stabilne i niemobilne [6].

Usuwanie metali zawartych w osadach zmniejsza ryzyko związane z możliwością ich przenikania i transportu w środowisku. Ługowanie metali ze stałej matrycy osadu możliwe jest w wielu różnych procesach, wśród których ekstrakcja z użyciem środków chelatujących czy organicznych kwasów wielokarboksylowych cieszy się dużym zainteresowaniem [7, 8].

Celem prezentowanej pracy jest określenie wpływu ekstrakcji z użyciem wodnego roztworu kwasu cytrynowego na formy i mobilność wybranych metali (cynku, miedzi, kadmu, niklu i ołowiu) w osadach ściekowych.

23.1. Materiał i metody

Prace eksperymentalne zostały przeprowadzone z wykorzystaniem osadów komunalnych w postaci wysuszonego granulatu z miejskiej oczyszczalni ścieków w Piotrkowie Trybunalskim, które w laboratorium wysuszono na powietrzu, następnie w suszarce w temperaturze 105°C. Potem osady wstępnie rozdrobniono w młynku, a później w moździerzu. Ostatecznie osady przesiano przez sito o średnicy oczek 0,4 mm. Tak przygotowane próbki osadów do momentu badań były przechowywane w szczelnie zamkniętych, plastikowych pojemnikach do czasu wykonania badań.

Efektywność kwasu cytrynowego w usuwaniu wybranych metali ciężkich (cynk, miedź, nikiel, ołów i kadm) badano, poddając próbki osadów wytrząsaniu z zastosowaniem roztworu kwasu cytrynowego o stężeniu 1 M. Próbki osadów o masie 20 g poddano wymywaniu z użyciem 200 cm³ roztworu ekstrahenta w ciągu 6 godzin. Po zakończeniu wytrząsania zawiesiny przesączono, a osady wysuszono w warunkach laboratoryjnych i rozdrobniono w moździerzu.

Tabela 23.1. Schemat ekstrakcji sekwencyjnej według procedury BCR w odniesieniu do 1 g suchej masy osadu [5]

Frakcja	Stosowane odczynniki i warunki prowadzenia procesu	Frakcja metali
I	40 cm ³ 0,11 M CH ₃ COOH, temp. 20°C, 12 h	rozpuszczalna w kwasach
II	40 cm ³ 0,5 M NH ₂ OH · HCl, pH 2, temp. 20°C, 12 h	redukowalna
III	10 cm ³ 8,8 M H ₂ O ₂ , pH 2-3, temp. 20°C, 1 h, 10 cm ³ 8,8 M H ₂ O ₂ , pH 2-3, temp. 85°C, 1 h, 50 cm ³ 1 M CH ₃ COONH ₄ , pH 2, temp. 20°C, 12 h	utleniaalna
IV	2 cm ³ 65% HNO ₃ + 6 cm ³ 36% HCl, temp. 100°C, 2 h	pozostałościowa

W analizowanych osadach ściekowych przed i po ekstrakcji oznaczono podstawowe parametry, takie jak: pH, uwodnienie, sucha pozostałość, pozostałość i straty po prażeniu zgodnie ze standardowo przyjętymi procedurami [9, 10]. Określono również całkowitą zawartość wspomnianych metali po mineralizacji osadów wodą królewską (HNO₃ i HCl w stosunku objętościowym 1:3) w temperaturze 120°C.

Osady przed i po ekstrakcji poddano procedurze analizy sekwencyjnej metodą BCR w celu ilościowego oznaczenia form występowania metali ciężkich w osadach (tab. 23.1) [3].

Stężenie metali w roztworach po mineralizacji oraz w cieczach uzyskanych podczas analizy sekwencyjnej oznaczano metodą ASA z użyciem spektrometru novAA 400 Analytik Jena.

23.2. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki oznaczeń wybranych parametrów fizyczno-chemicznych badanych osadów ściekowych przed i po ekstrakcji z użyciem roztworu kwasu cytrynowego zestawiono w tabeli 23.2.

Tabela 23.2. Właściwości fizyczno-chemiczne badanych osadów ściekowych przed i po procesie ekstrakcji 1 M roztworem kwasu cytrynowego

Parametr	Jednostka	Wartość		
		przed ekstrakcją	po ekstrakcji	
pH	–	7,2	6,8	
uwodnienie	%	4,74	5,75	
sucha masa	g/kg	952,6	943,5	
straty po prażeniu	g/kg	386,6	345,0	
pozostałość po prażeniu	g/kg	566,0	598,5	
zawartość metalu:	Zn	mg/kg s.m.	2306,5	913,0
	Cu		264,0	166,9
	Ni		118,0	71,5
	Pb		123,0	91,0
	Cd		9,0	6,0

Wykorzystane do badań osady charakteryzowały się wartością pH na poziomie 7,2. Po procesie ekstrakcji roztworem kwasu cytrynowego pH nieznacznie zmniejszyło się, osiągając 6,8. Może to być efektem zastosowania lekko kwaśnego ekstrahenta (pH ok. 4,0). Po procesie ekstrakcji wzrosło nieznacznie uwodnienie osadów (do 5,75%), które początkowo wynosiło 4,74%. Zawartość substancji organicznych, wyrażana stratami po prażeniu, pozostaje po procesie niemal na tym samym poziomie: 386,6 i 345,0 g/kg, odpowiednio dla osadów przed i po procesie wmywania. Niewielki spadek zawartości substancji organicznej był spowodowany

prawdopodobnie degradacją łatwo rozkładalnych substancji organicznych zawartych w osadach podczas ekstrakcji.

Całkowita zawartość metali ciężkich w badanych osadach była znaczna i układała się w następującej kolejności: Zn > Cu > Pb > Ni > Cd. Analizowane typy osadów zawierały najwięcej cynku: 2306 i 913,0 mg/kg s.m. odpowiednio dla osadów przed i po ekstrakcji, znacznie mniej miedzi: 264,0 i 165,0 mg/kg s.m., ołowiu: 123,0 i 91,0 oraz niklu: 118,0 i 71,5 mg/kg s.m. Zawartość kadmu w badanych osadach była najmniejsza spośród wszystkich oznaczanych metali i wynosiła: 9,0 w osadach przed i 6,0 mg/kg s.m. po wymywaniu roztworem kwasu cytrynowego. Obliczona na podstawie powyższych zawartości efektywność usuwania badanych metali z osadów ściekowych z użyciem 1 M roztworu kwasu cytrynowego zmieniała się w następującej kolejności: Zn > Ni ≥ Cu > Cd > Pb i wynosiła odpowiednio: 60, 39, 37, 33 i 26%. Ekstrakcja metali za pomocą kwasu cytrynowego wykazała różne zachowanie metali podczas procesu wymywania, co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [11].

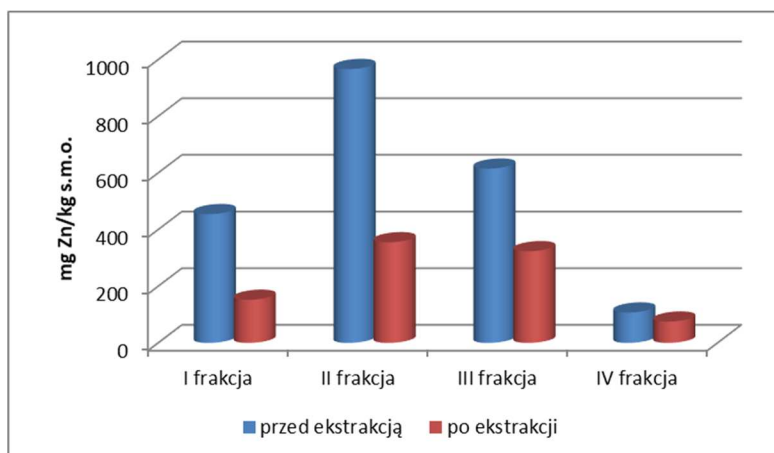
Rozkład badanych metali pomiędzy poszczególne frakcje osadów ściekowych przed i po ekstrakcji otrzymany na drodze analizy sekwencyjnej przeprowadzonej zgodnie z procedurą BCR przedstawiono w tabeli 23.3 oraz na rysunkach 23.1-23.5.

Tabela 23.3. Zawartość analizowanych metali ciężkich we frakcjach osadów ściekowych przed i po procesie ekstrakcji 1 M roztworem kwasu cytrynowego

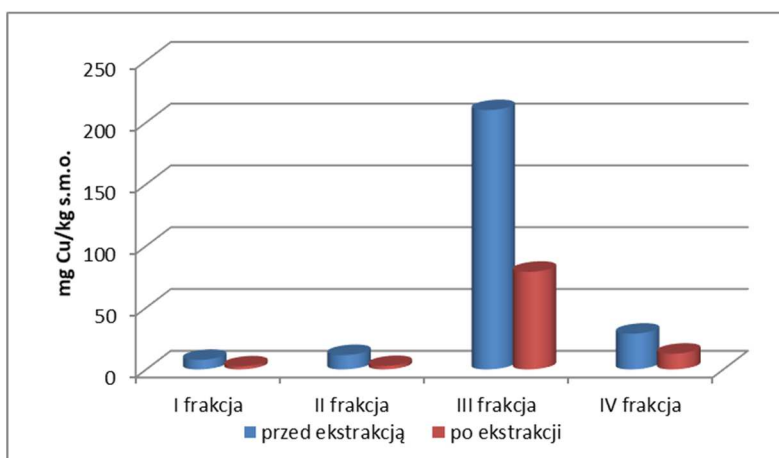
Frakcja	Cynk		Miedź		Nikiel		Ołów		Kadm	
	mg/kg s.m.	%	mg/kg s.m.	%	mg/kg s.m.	%	mg/kg s.m.	%	mg/kg s.m.	%
przed ekstrakcją										
I	454,5	21,2	7,7	3,0	30,6	27,8	7,2	5,7	0,0	0,0
II	966,8	45,1	11,6	4,5	24,5	22,3	4,1	3,3	0,0	0,0
III	615,2	28,7	209,8	81,3	45,9	41,7	43,5	34,6	8,2	67,8
IV	107,2	5,0	28,9	11,2	9,0	9,0	71,0	56,5	3,9	32,2
Suma	2143,7	100	258,1	100	110,0	100	125,9	100	12,1	100
po ekstrakcji										
I	152,2	16,8	2,4	2,5	9,4	14,4	3,5	3,8	0,0	0,0
II	355,2	39,2	2,7	2,8	14,4	22,0	3,6	3,9	0,0	0,0
III	323,5	35,7	79,0	81,6	34,0	52,1	23,3	25,2	4,5	69,2
IV	75,2	8,3	12,7	13,1	7,5	11,5	62,0	67,1	2,0	30,8
Suma	906,1	100	96,8	100	65,3	100	92,4	100	6,5	100

Cynk w osadach przed procesem ekstrakcji kwasem cytrynowym lokował się głównie we frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu (45,1%) oraz związanej ze związkami organicznymi i siarczkami (28,7%), nieco mniej było go we frakcjach wymiennej i węglanowej (21,2%), a we frakcji pozostałościowej lokował się w nieznanym stopniu (5%) (rys. 23.1). Podobne powinowactwo cynku do tlenków

żelaza i manganu opisywano już wcześniej [6, 12]. Odnosząc te wartości do mobilności w środowisku, można stwierdzić, że cynk zawarty był głównie we frakcjach warunkowo mobilnych (II i III) oraz mobilnych (I). W IV frakcji niemobilnej jego zawartość była niewielka. Zatem jest to metal o istotnym potencjale ruchliwości w środowisku. Po procesie wmywania proporcje te zmieniają się, obniżając potencjalną ruchliwość tego pierwiastka, osiągając 16,8% we frakcji I, 39,2% w II, 35,7% w III i 8,3% we frakcji IV. Analizując ilość metalu wymytą z poszczególnych frakcji, można zauważyć, że względnie najwięcej (66,5%) ubyło cynku z frakcji I (mobilnej), kolejno 63,3% z II, 47,4% z III, a najmniej z IV (29,9%). Powyższe wyniki wskazują na znaczne ograniczenie potencjalnego zagrożenia dla środowiska, będące efektem zmniejszenia ilości cynku we frakcjach mobilnych.



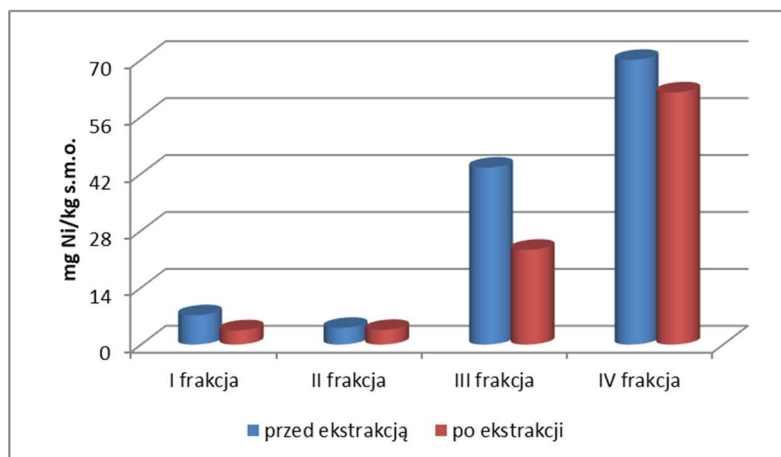
Rys. 23.1. Zawartość cynku we frakcjach osadów ściekowych przed i po ekstrakcji 1 M roztworem kwasu cytrynowego



Rys. 23.2. Zawartość miedzi we frakcjach osadów ściekowych przed i po ekstrakcji 1 M roztworem kwasu cytrynowego

Miedź przed procesem ekstrakcji występowała przede wszystkim w połączeniach z materia organiczną i z siarczkami – 81,3% całkowitej jej zawartości (rys. 23.2). Po procesie ekstrakcji stwierdzono nieznaczny wzrost zawartości tego metalu w tej frakcji (81,6%). Zanotowano niewielką zawartość miedzi we frakcji mobilnej – wymiennej i węglanowej oraz tlenkowej, zarówno przed (odpowiednio 3,0 oraz 4,5%), jak i po ekstrakcji roztworem kwasu cytrynowego (2,5 i 2,8%). Podczas ekstrakcji miedź usuwana była z frakcji organiczno-siarczkowej na poziomie 62,4%. Mimo że z frakcji rozpuszczalnej w kwasach i redukowalnej usunięto procentowo najwięcej tego metalu, to zmiany mobilności pierwiastka są niewielkie, ponieważ usytuowany był w najbardziej charakterystycznej dla siebie frakcji III [6, 12] – potencjalnie niemobilnej.

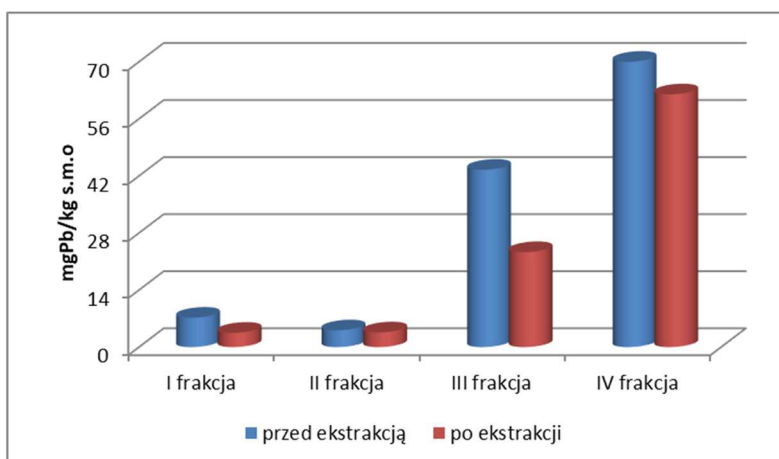
Dominującą zawartość niklu w osadach wyjściowych oznaczono we frakcji organiczno-siarczkowej (41,7%), następnie wymiennej i węglanowej (27,8%) oraz tlenków żelaza i manganu (22,3%). Najmniejszy udział niklu był we frakcji pozostałościowej (8,2%) (rys. 23.3). Po procesie ługowania metali za pomocą kwasu cytrynowego w przypadku tego pierwiastka zanotowano największe zmiany w rozkładzie pomiędzy frakcjami osadu. Jego udział w dominującej frakcji III wzrósł do 52,1%, w IV do 11,5%, w I zmalał do 14,4%, a w II prawie się nie zmienił (22,0%). Najwięcej – 69,3% wyługowano z frakcji I, z II 41,2%, a z III 25,9% zawartości początkowej. Najmniej podatny na wymywanie był nikiel zawarty we frakcji pozostałościowej: jego udział zmniejszył się w porównaniu z osadem przed ekstrakcją o 16,7%. Wyniki te, podobnie jak w przypadku cynku, wskazują na znaczne zmniejszenie zawartości tego metalu w formach mobilnych i potencjalnie mobilnych, co istotnie ogranicza możliwość jego przenikania i transportu w środowisku.



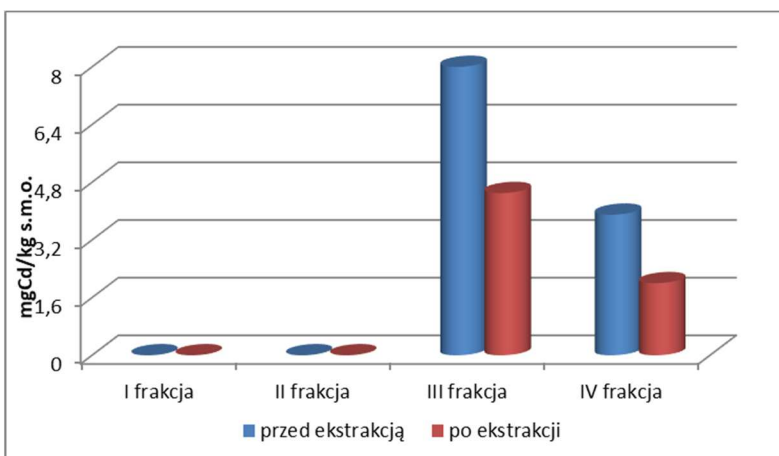
Rys. 23.3. Zawartość niklu we frakcjach osadów ściekowych przed i po ekstrakcji 1 M roztworem kwasu cytrynowego

Ołów w osadzie pobranym z oczyszczalni występował przede wszystkim w związkach praktycznie niemobilnych (56,5%) frakcji IV pozostałościowej oraz w organiczno-siarczkowej (25,2%) (rys. 23.4). Zawartość tego metalu we frakcjach

rozpuszczalnej w kwasach i redukowalnej była znacznie mniejsza i wynosiła odpowiednio: 5,7 i 3,3%. Po procesie ekstrakcji wzbogaceniu w ołów uległa frakcja pozostałościowa osadów. Zawartość Pb w tej frakcji stanowiła 67,1% całkowitej zawartości. Udziały we frakcji organiczno-siarczkowej wynosiły odpowiednio 34,6% oraz 25,2% dla osadów przed i po ekstrakcji kwasem cytrynowym, udziały w dwóch pierwszych frakcjach nie przekraczały 4%. Wysokie powinowactwo tego metalu do frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych osadów potwierdzają również badania innych autorów [6, 13]. Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że ołów występował w analizowanych osadach w postaci niemobilnej, a po procesie ługowania jego zawartość w tych postaciach wzrastała. Zaobserwowano, że usuwany był głównie z frakcji rozpuszczalnej w kwasach (51,4%) oraz utleniającej (46,4%).



Rys. 23.4. Zawartość ołowiu we frakcjach osadów ściekowych przed i po ekstrakcji 1 M roztworem kwasu cytrynowego



Rys. 23.5. Zawartość kadmu we frakcjach osadów ściekowych przed i po ekstrakcji 1 M roztworem kwasu cytrynowego

Zawartość kadmu w badanych osadach była bardzo niska w porównaniu z pozostałymi metalami. Znajdował się on głównie we frakcji III (67,8% przed, 69,2% po ekstrakcji), czyli związków potencjalnie niemobilnych (rys. 23.5). Pozostała część tego pierwiastka występowała we frakcji pozostałościowej, odpowiednio 32,2 oraz 30,8% przed i po procesie wymywania. W pozostałych frakcjach nie zanotowano obecności kadmu. Proces wymywania osadu roztworem kwasu cytrynowego spowodował nieznaczne zmiany rozkładu między chemicznymi frakcjami osadów. Metal ten usuwany był z obu frakcji w podobnym stopniu – 48,7% z trwale unieruchomionej frakcji pozostałościowej oraz 45,1% z frakcji nieco bardziej mobilnej. Oznacza to, podobnie jak w przypadku innych rozpatrywanych metali, zmniejszenie ilości w formach ruchliwych i stwarzających zagrożenie dla środowiska.

Wnioski

Metale ciężkie zawarte w osadach ściekowych stanowią poważne ograniczenie możliwości ich przyrodniczego wykorzystania. Procesy usuwania metali z osadów zmniejszają zagrożenia dla środowiska, nie tylko obniżając całkowitą zawartość metali w osadach, lecz również ilość jonów metali ciężkich we frakcjach mobilnych lub potencjalnie mobilnych, ograniczając niebezpieczeństwo transportu metali pomiędzy różnymi elementami ekosystemu.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- analizowane osady ściekowe zawierały jony metali na zróżnicowanym poziomie,
- metale zawarte w osadach występowały w różnych formach specyficznym odpowiadających różnym stopniom mobilności,
- spośród analizowanych metali największym udziałem we frakcjach ruchliwych charakteryzował się cynk i nikiel, największy udział we frakcjach niemobilnych miały kadm, miedź i ołów,
- roztwór kwasu cytrynowego wymywał jony metali z osadów z różną wydajnością: najskuteczniejszy był w przypadku cynku, niklu i miedzi, a wydajność kwasu cytrynowego w stosunku do kadmu i ołowiu była nieco mniejsza,
- metale usuwane były ze wszystkich frakcji, jednak nie w takim samym stopniu: zmiany udziału cynku, niklu i ołowiu największe były we frakcji I, miedź była ekstrahowana z frakcji II, a kadm z I,
- ekstrakcja metali z osadu z użyciem kwasu cytrynowego wpływa znacząco na zawartość jonów metali we frakcjach mobilnych i potencjalnie mobilnych, usuwając największą część metali związanych z frakcją wymienną i węglanową, a najmniejszy udział w wymywaniu ma w przypadku metali zawartych we frakcji pozostałościowej,
- zmiany mobilności największe były w przypadku niklu, miedzi i cynku.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] del Mundo Dacera D., Babel S., Parkpian P., Potential for land application of contaminated sewage sludge treated with fermented liquid from pineapple wastes, *Journal of Hazardous Material* 2009, 167, 866-872.
- [2] Golterman H.L., Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and a comparison with other methods, *Hydrobiologia* 1996, 335, 87-97.
- [3] Czekala J., Azot i jego frakcje w komunalnych osadach ściekowych, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego* 2013, Nr 152, *Inżynieria Środowiska*, 32, 143-149.
- [4] Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry* 1979, 51, 844-858.
- [5] Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content, *Journal of Environmental Monitoring* 2000, 2, 228-233.
- [6] Dąbrowska L., Speciation of heavy metals in sewage sludge after mesophilic and thermophilic anaerobic digestion, *Chemical Papers* 2012, 66, 6, 598-606.
- [7] Nair A., Juwarkar A.A., Sukumar D., Study of speciation of metals in an industrial sludge and evaluation of metal chelators for their removal, *Journal of Hazardous Material* 2008, 152, 545-553.
- [8] Polettini A., Pomi R., Roll E., The effect of operating variables on chelant – assisted remediation of contaminated dredged sediment, *Chemosphere* 2007, 66, 866-877.
- [9] Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. (red.), *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Wyd. APHA, AWWA, WEF, Washington DC 1998.
- [10] Hermanowicz W., Dojlido J., Kozirowski B., Zerbe J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Wyd. Arkdy, Warszawa 1999.
- [11] Gheju M., Pode R., Manea F., Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids, *Hydrometallurgy* 2011, 108, 115-121.
- [12] Chen M., Li X., Yang Q., Zeng G., Zhang Y., Liao D., Liu J., Hu J., Guo L., Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China, *Journal of Hazardous Material* 2008, 160, 324-329.
- [13] Alonso E., Villar P., Santos A., Aparicio I., Fractionation of heavy metals in sludge from anaerobic wastewater stabilization ponds in southern Spain, *Waste Management* 2006, 26, 1270-1276.

Changes of chemical forms of heavy metals in sewage sludge after extraction with citric acid solution

Abstract: The aim of the study was to establish the influence of 1 M citric acid solution extraction on the forms and distribution of selected heavy metals (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) in sewage sludge. Sewage sludge before and after washing was examined for speciation of mentioned heavy metals using BCR sequential extraction procedure. Metals were removed from all fractions, but in different efficiency. Changes in zinc, nickel and lead fates were the highest in I fraction, copper was extracted mainly from II fraction, cadmium from IV and lead from I and III. Changes in mobility were the most significant in case nickel, copper and zinc.

Keywords: heavy metals, sewage sludge, citric acid extraction, fractionation

