

INNOWACYJNA ZIELONA GOSPODARKA

Część 4

Technologie dla ochrony środowiska w procesach transformacji
– wybrane zagadnienia

Praca zbiorowa pod redakcją
Marcina Głodnioka

Główny Instytut Górnictwa
Katowice 2022



Komitet Kwalifikacyjno-Opiniodawczy: prof. dr hab. Adam Smoliński (przewodniczący), dr hab. inż. Małgorzata Wysocka, prof. GIG (zastępca przewodniczącego), prof. dr hab. Mirosława Bukowska, dr hab. inż. Stanisław Chałupnik, prof. GIG, prof. dr hab. inż. Natalia Howaniec, prof. dr hab. inż. Grzegorz Mutke, dr hab. inż. Marek Rotkegel, prof. GIG, prof. dr hab. inż. Krzysztof Stańczyk

Recenzentka
dr hab. inż. Dorota Burchart, prof. PŚ

Redakcja wydawnicza
Małgorzata Kuśmirek-Zegadło

Korekta
Agnieszka Góralczyk

Skład, łamanie
Krzysztof Gralikowski

ISBN 978-83-65503-35-0 (całość)
ISBN 978-83-65503-47-3 (Cz. 4)

© Copyright by Główny Instytut Górnictwa, Katowice 2022.
Tekst niniejszej publikacji jest dostępny na licencji Creative Commons – Uznanie autorstwa 4.0 Międzynarodowe.
Postanowienia licencji są dostępne pod adresem <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.pl>

Katowice, Główny Instytut Górnictwa, 2022. Ark. wyd. 7,3





AUTORZY

Tomasz Iluk – Instytut Technologii Paliw i Energii; tiluk@itpe.pl

Piotr Kacorzyk – Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja w Krakowie – Wydział Rolno-Ekonomiczny – Katedra Agroekologii i Produkcji Rolniczej; p.kacorzyk@urk.edu.pl

Paweł Kaszycki – Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja w Krakowie – Wydział Biotechnologii i Ogrodnictwa – Katedra Biologii Roślin i Biotechnologii; pawel.kaszycki@urk.edu.pl

Robert Mazur – Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie – Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska – Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska; mazur@agh.edu.pl

Marek Nowicki – Nowicki Consulting Sp. z o.o.; marek@nowickiconsulting.com

Magdalena Osiał – Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk; mosial@ippt.pan.pl

Paulina Pietrzyk – Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk; ppietrz@ippt.pan.pl

Agnieszka Pręgowska – Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk; aprego@ippt.pan.pl

Edyta Sierka – Uniwersytet Śląski – Wydział Nauk Przyrodniczych – Instytut Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska; edyta.sierka@us.edu.pl

Katarzyna Starzec – Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja w Krakowie – Wydział Biotechnologii i Ogrodnictwa – Katedra Biologii Roślin i Biotechnologii; k.starzec@urk.edu.pl

Paulina Supel – Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja w Krakowie – Wydział Biotechnologii i Ogrodnictwa – Katedra Biologii Roślin i Biotechnologii; p.supel@urk.edu.pl

Piotr Surma – REMEA Sp. z o.o.; psurma@remea.pl

Łukasz Trzcíński – Politechnika Częstochowska – Wydział Infrastruktury i Środowiska;

Michał Turski – Politechnika Częstochowska – Wydział Infrastruktury i Środowiska; michal.turski@is.pcz.pl

Weronika Urbńska – Politechnika Wrocławska – Wydział Inżynierii Środowiska; weronika.urbanska@pwr.edu.pl

Marek Wąsowski – Politechnika Wrocławska; marek.wasowski@pwr.edu.pl

Anna Wieczorek – Alumero Metal Components/Systems Sp. z o.o.; wieczorekannaw@gmail.com





Spis treści

Słowo wstępne	5
Marek Nowicki	
Ekonomiczne determinanty niskiego stopnia komercjalizacji wyników prac B + R z zakresu zielonych technologii w sektorze prywatnym w Polsce	9
Paweł Kaszycki, Katarzyna Starzec, Robert Mazur, Piotr Surma	
Bioremediacja wód zanieczyszczonych fenolami i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi z wykorzystaniem specjalistycznego konsorcjum autochtonicznych drobnoustrojów	21
Paulina Pietrzyk, Agnieszka Pręgowska, Weronika Urbańska, Magdalena Osiał	
Oczyszczanie wody ze związków organicznych, szczególnie hormonów, za pomocą nanostruktur	39
Edyta Sierka, Tomasz Iluk, Anna Wieczorek	
Porównanie właściwości biomasy roślin z terenów miejsko-przemysłowych z wybranymi surowcami biomasowymi pod kątem ich przydatności dla energetyki	55
Agnieszka Pręgowska, Paulina Pietrzyk, Weronika Urbańska, Magdalena Osiał	
Sorbenty na bazie biomasy i nanocząstek magnetycznych do wyłapywania zanieczyszczeń z wody	68
Paulina Supel, Paweł Kaszycki, Piotr Kacorzuk	
Stabilność mikrobioty środowiska glebowego podczas nawożenia użytków zielonych przeznaczonych na paszę	84
Łukasz Trzciński, Michał Turski	
Zmniejszenie emisji zanieczyszczeń przez zastosowanie systemu off-grid z magazynowaniem energii	96
Marek Wąsowski	
Korzyści i zagrożenia związane z zakupem energii z OZE – studium przypadku Akademickiej Grupy Zakupowej Energii Elektrycznej	108



Słowo wstępne

Transformacja jest procesem niezwykle istotnym i złożonym z punktu widzenia gospodarczego, środowiskowego, urbanistycznego czy społecznego. Proces transformacji toczy się w wymiarze ideowo-planistycznym, badawczym i wdrożeniowym. Jego skuteczna realizacja wymaga rozwinięcia metod i narzędzi, które zapewnią transformowanym obszarom szansę na zrównoważony rozwój. Jednym z kluczowych czynników są w tym wypadku technologie środowiskowe, które umożliwiają osiągnięcie celów związanych ze stanem i jakością wód, gleb oraz potencjałem ekologicznym przekształcanych obszarów. Dlatego też, dla skutecznej realizacji procesów transformacji, potrzebne są nowatorskie rozwiązania i technologie. Często są one dziełem przypadku, więc trzeba je uchwycić i dalej rozwijać.

Doskonałym przykładem potwierdzającym postawioną tezę jest wdrożenie biologicznej metody oczyszczania ścieków. Pierwszymi naukowcami, którzy zaobserwowali wzrost stężenia osadu, powtarzając kilkakrotnie proces napowietrzania ścieków, byli w 1914 r. Edward Arden i William T. Lockett. Udało im się to osiągnąć przez sedymentację osadu, powstającego po napowietrzaniu przez kilka godzin ścieków w szklanym naczyniu i oddzieleniu powstałego osadu od wody i ponownym zmieszaniu go ze ściekami. Po przeprowadzeniu serii eksperymentów laboratoryjnych w Wielkiej Brytanii i USA zbudowano instalacje pilotażowe do badania procesu oczyszczania ścieków (Mohajeri, 2002 za Haworth, 1922). Pierwsza oczyszczalnia ścieków, wykorzystująca na skalę techniczną osad czynny, została zbudowana w Sheffield w Wielkiej Brytanii w 1920 r. (Haworth, 1922). Technologia ta na zawsze zmieniła oblicze gospodarki wodno-ściekowej i przyczyniła się do niewyobrażalnej poprawy stanu środowiska wodno-gruntowego dotkniętego zanieczyszczeniami będącymi wynikiem intensywnego rozwoju przemysłu.

W niniejszej monografii poruszono, istotne z punktu widzenia transformacji, kwestie dotyczące wykorzystania, rozwijania i promowania nowych technologii środowiskowych. Zagadnienia takie, jak bioremediacja wód przy zastosowaniu biotechnologii mikroorganizmów, oczyszczanie z mikrozanieczyszczeń z wykorzystaniem rozwiązań opartych na nanostrukturach lub nanocząsteczkach magnetycznych, stanowią istotny krok w kierunku przywracania dobrej jakości środowiska wodnego. Prace nad technologiami zwiększającymi mikrobiotę glebową, to istotny element gospodarki terenami zanieczyszczonymi i przywracania ich do obiegu gospodarczego. Nie bez znaczenia są również kwestie związane z rozwiązaniami umożliwiającymi poszanowanie energii, takie jak systemy off-grid czy modele prowadzące do efektywniejszego zakupu energii.

Środowisko naukowe, działające na rzecz poprawy jakości środowiska, pragnie mieć swój udział w procesie transformacji, za sprawą opracowywanych rozwiązań, przytaczanych w przedstawianej Państwu publikacji.





Monografia jest wynikiem II Konferencji pt. „Inteligentna Zielona Transformacja” z cyklu Innowacyjna Zielona Gospodarka, zorganizowanej w ramach Sieci Regionalnych Obserwatoriów Specjalistycznych w Procesie Przedsiębiorczego Odkrywania w województwie śląskim (SO RIS w PPO – II). Stanowi ona zbiór, istotnych z punktu widzenia praktyki, przykładów wdrażanych i realizowanych technologii środowiskowych, które mogą bezpośrednio wpłynąć na powodzenie procesu zielonej transformacji.

Marcin Głodniok



Publikacja sfinansowana w ramach projektu Sieć Regionalnych Obserwatoriów Specjalistycznych w Procesie Przedsiębiorczego Odkrywania w województwie śląskim (SORIS w PPO – II) realizowanego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Śląskiego na lata 2014–2020.

Marek Nowicki

Ekonomiczne determinanty niskiego stopnia
komercjalizacji wyników prac B + R z zakresu
zielonych technologii w sektorze prywatnym
w Polsce





Marek Nowicki
Nowicki Consulting Sp. z o.o.

Ekonomiczne determinanty niskiego stopnia komercjalizacji wyników prac B + R z zakresu zielonych technologii w sektorze prywatnym w Polsce

1. WPROWADZENIE

Podstawową miarą ekonomiczną rozwoju gospodarczego każdego kraju jest wzrost gospodarczy, mierzony za pomocą produktu krajowego brutto (PKB), a ten determinowany jest postępem technicznym (Begg, Fischer i Dornbush, 1996). Istnieją dwa motory napędowe postępu technicznego: wynalazki i innowacje stanowiące zastosowanie nowej wiedzy w procesie produkcji. Skala dokonywanych wynalazków i innowacji bezpośrednio uzależniona jest od ilości zasobów (finansowych, informacyjnych, osobowych, sprzętowych itp.) przeznaczanych na prace badawczo-rozwojowe, a te określane są przez rachunek opłacalności, a więc relację koszt-efekt. Zewnętrznym efektem wprowadzanych innowacji staje się zysk korzyści płynących z zastosowania novum przez społeczeństwo. Wychodząc naprzeciw wymaganiom współczesnego świata w zakresie zagrożeń klimatycznych, Unia Europejska i kraje członkowskie rozpoczęły proces wprowadzania idei tzw. zielonej gospodarki (ang. *green ecology*), której głównym celem staje się ekologiczna transformacja gospodarek krajów członkowskich. Zewnętrznym efektem prowadzonej polityki ma być redukcja zanieczyszczenia środowiska. Jednym z kluczowych mechanizmów kształtujących tempo przemian w zakresie innowacyjności są prace badawczo-rozwojowe, które stają się priorytetem w kolejnych programach finansowania UE (Ziętek-Kwaśniewska, 2020).

Sztuką ekonomii jest badanie nie tylko bezpośrednich konsekwencji proponowanego kierunku polityki, programów oraz działań podejmowanych na szczeblach strategicznych instytucji państwowych i międzynarodowych, ale również na dalsze i pośrednie konsekwencje mające istotny wpływ na wszystkie grupy społeczne (Hazlitt, 2012). Jednak, jak wskazują ekonomiści, problemy związane ze zmianami klimatycznymi oraz z zanieczyszczeniem środowiska, to wyzwanie wykraczające poza dotychczasowe ramy gospodarek (Kołodko, 2008). Zwraca się uwagę na konieczność włączenia rachunku ekonomicznego do opracowywania mechanizmów, które pozwoliłyby na sterowanie postawami proekologicznymi, za pomocą rozwiązań rynkowych oraz systemu podatkowego (Stern, 2010), jednocześnie kwestionując pojęcie likwidacji zanieczyszczeń (Friedman i Friedman, 2009).

Wynikiem rosnących wyzwań jest wprowadzenie pojęcia zielonej gospodarki, a więc kierunku zainicjowanego przez kraje Europy już w 1972 r., podczas spotkania Rady Europejskiej w Paryżu.





Polska, od 2004 r., kiedy przystąpiła do Unii Europejskiej, systematycznie deklaruje przeprowadzenie transformacji gospodarki na zielone technologie. Jednak, mimo rosnących nakładów na prace badawczo-rozwojowe, w rankingu ekoinnowacyjności nadal zajmuje ostatnie miejsce.

Rosnąca presja ze strony UE oraz niestabilność geopolityczna i gospodarcza, zwłaszcza w kontekście rynku paliw kopalnych, wymaga zwrócenia uwagi na problem niskiego stopnia komercjalizacji wyników prac B + R z zakresu zielonych technologii w Polsce. W niniejszym rozdziale przedstawiono przyczyny tego problemu w ujęciu prakseologiczno-ekonomicznym z punktu widzenia strony popytowej, co może wzbogacić dotychczasową literaturę przedmiotu i wskazać kierunki dalszych badań w celu wypracowania narzędzi zwiększających tempo zielonej transformacji w Polsce.

W rozdziale 1 przedstawiono zarys problemu badawczego, wskazując na rosnące zapotrzebowanie na zieloną transformację polskiej gospodarki. W rozdziale 2 opisano zastosowane metody i dane wyselekcjonowane do przeprowadzenia badań empirycznych oraz analizy prakseologicznej zjawiska. Rozdział 3 ma charakter empiryczny i prezentuje wyniki analizy statystycznej danych obejmującej nakłady finansowe na badania i rozwój sektora prywatnego BERD (ang. *Business Expenditures on Research and Development*) w odniesieniu do PKB wybranych krajów członkowskich będących liderami w zakresie ekoinnowacyjności w UE. Przedstawiono proces decyzyjny w oparciu o aksjomat prakseologiczno-ekonomiczny z uwzględnieniem czterowymiarowej mapy decyzyjnej przedsiębiorcy. W rozdziale 4 rozpatrzono otrzymane wyniki w ujęciu prakseologiczno-ekonomicznym.

Część teoretyczną oparto na przeglądzie literatury przedmiotu. Głównym źródłem wykorzystanych danych były dane EUROSTATU – do analizy wykorzystano najnowsze dostępne dane.

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. Dane

2.1.1. Eco-Innovation Index

Punktem odniesienia i bazą do przeprowadzenia analizy statystycznej został indeks ekoinnowacyjności (ang. *Eco-Innovation Index*), opracowany przez Obserwatorium Ekoinnowacji (EIO), będący zagregowanym wynikiem obejmującym dane dotyczące 16 wskaźników usystematyzowanych w pięciu obszarach:

- Nakłady na innowacje (ang. *eco-innovation input*) – wskaźniki: środki rządowe i nakłady na badania i rozwój w zakresie środowiska i energii, całkowita liczba personelu B + R, wartość zielonych inwestycji na wczesnym etapie *per capita*.





- Działania w zakresie eko-innowacji (ang. *eco-innovation activities*) – wskaźniki: przedsiębiorstwa, które wprowadziły innowacje z korzyściami środowiskowymi uzyskanymi przez użytkownika końcowego, liczba wydanych certyfikatów ISO 14001.
- Wyniki eko-innowacji (ang. *eco-innovation outputs*) – wskaźniki: patenty związane z eko-innowacjami, publikacje naukowe dotyczące eko-innowacji, relacje w mediach dotyczące eko-innowacji.
- Wskaźniki wyników zasobooszczędności (ang. *resource efficiency outcomes*) – wskaźniki: produktywność materiałów, produktywność wody, produktywność energii, intensywność emisji GHG (ang. *greenhouse gases*).
- Skutki społeczno-gospodarcze (ang. *socio-economic outcomes*) – wskaźniki: eksport produktów z ekoprzemysłu, zatrudnienie w ekoprzemysłu, obrót w ekoprzemysłu.

Indeks eko-innowacyjności obrazuje sytuację członka Unii Europejskiej pod względem eko-innowacji na tle średniej UE (średnia UE = 100).

Zakres przestrzenny badań objął sześć krajów członkowskich UE – pięć z nich to kraje o najwyższym wskaźniku eko-innowacji – jako komparator oraz Polskę – jako gospodarkę porównywaną. Horyzont czasowy prezentowanych danych objął lata 2012–2021.

2.1.2. GERD i BERD

Government expenditures on research and development (GERD) jest wartością wydatków całkowitych w danym kraju na prace B + R. Są to dane wyrażone w mln EUR i publikowane przez EUROSTAT.

Business expenditures on research and development (BERD) jest wartością wydatków przedsiębiorstw w danym kraju na prace B + R. Dane wyrażone są w mln EUR i publikowane przez EUROSTAT.

W celu zaprezentowania intensywności wydatków posłużono się wynikami PKB, które porównano z wydatkami na prace B + R, opublikowanymi przez EUROSTAT.

W badaniach wykorzystano dane dotyczące wydatkowania środków publicznych na prace B + R, które zostały wyselekcjonowane w wyniku różnicy między GERD a BERD, ponieważ wydatki przedsiębiorstw są częścią wydatków całkowitych GERD.

Badaniem objęto sześć krajów członkowskich UE, horyzont czasowy prezentowanych danych to lata 2012–2020.

2.2. Metody

2.2.1. Analiza statystyczna danych

W celu porównania wybranych gospodarek i ich wydatków na prace badawczo-rozwojowe posłużono się miarą poziomu wartości zmiennej, jaką jest średnia arytmetyczna (1). Ma ona zastoso-





wanie, w szczególności do zbiorowości jednorodnych i jest miarą przeciętnego poziomu badanych zjawisk (Sobczyk, 2002). Do przeprowadzenia właściwych obliczeń posłużono się wzorem:

(1)

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{N} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{1}{N}$$

gdzie:

$\bar{x}$ – średnia arytmetyczna,

x_i – warianty cechy mierzalnej,

N – liczebność badanej zbiorowości.

W celu dokonania pomiaru dynamiki badanego zjawiska posłużono się miarą średniego (przeciętnego) tempa zmian zjawiska w badanym okresie, dokonując obliczeń na podstawie wzoru (Sobczyk, 2002):

(2)

$$\bar{y}_g = \sqrt[n-1]{\prod_{i=2}^n \frac{y_i}{y_{i-1}}}$$

gdzie:

n – wielkości absolutne,

y_i – absolutny poziom zjawiska.

Procedura badawcza została przeprowadzona w następujących etapach:

- Analiza porównawcza i ocena różnicy w rankingu ekoinnowacyjności dla wybranych krajów Unii Europejskiej w latach 2012–2021, dokonana za pomocą wskaźników opisowych oraz wizualizacji w postaci wykresu.
- Analiza porównawcza i ocena różnicy udziału nakładów finansowych na badania i rozwój z podziałem na wydatki GERD, BERD oraz publiczne w odniesieniu do PKB dla wybranych krajów Unii Europejskiej.
- Analiza przeciętnego poziomu ekoinnowacyjności i dokonanie pomiaru średniego tempa zmian w wydatkach sektora prywatnego na badania i rozwój.



2.2.2. Metoda prakseologiczna

Prakseologia jest nauką o sprawnym działaniu, a jej celem jest poszukiwanie najszerszych uogólnień odnoszących się do wszelkich form świadomego i celowego działania. Pierwszy raz pojęcie prakseologii zostało użyte przez Louisa Bourdau'a (1882) i Alfreda Espinasa (1897). Pszczółowski (1976, s. 10-11) określił przedmiot prakseologii jako *działanie celowe, świadome i dowolne zachowanie ludzkie*. Zatem przedmiotem badań prakseologii są wszelkie działania indywidualne i zachowania organizacji. Prakseologia będąca nauką teoretyczną i systematyczną o charakterze formalnym i ogólnym za punkt wyjścia przyjmuje refleksję na temat istoty działania (von Mises, 2011). Prakseologia jest oparta na zasadzie indywidualizmu metodologicznego, a więc wskazuje, że za każdym działaniem stoi jednostka. Miara sprawnego działania, jak podaje Kotarbiński (1975), jest stosunek wyników uzyskanych rzeczywiście, do wyników uznanych jako najbardziej korzystne, jakie można było uzyskać w danych warunkach. Wyróżnia się trzy szczegółowe kryteria sprawności działania (Kotarbiński, 2003):

- ekonomiczność – rozumiana jako stosunek wyniku użytecznego do kosztu,
- skuteczność – rozumiana jako osiągnięcie zamierzonych celów,
- korzystność – rozumiana jako działanie, przy którym wynik użyteczny będzie większy od poniesionych kosztów działania.

Procedura badawcza została przeprowadzona w następujących etapach:

- określenie założeń wstępnych (dane wejściowe),
- analiza procesu decyzyjnego w oparciu o metodę wnioskowania dedukcyjnego na podstawie literatury przedmiotu,
- ujęcie procesu decyzyjnego dotyczącego komercjalizacji wyników prac B + R przez przedsiębiorcę.

3. REZULTATY

3.1. Eco-Innovation Index

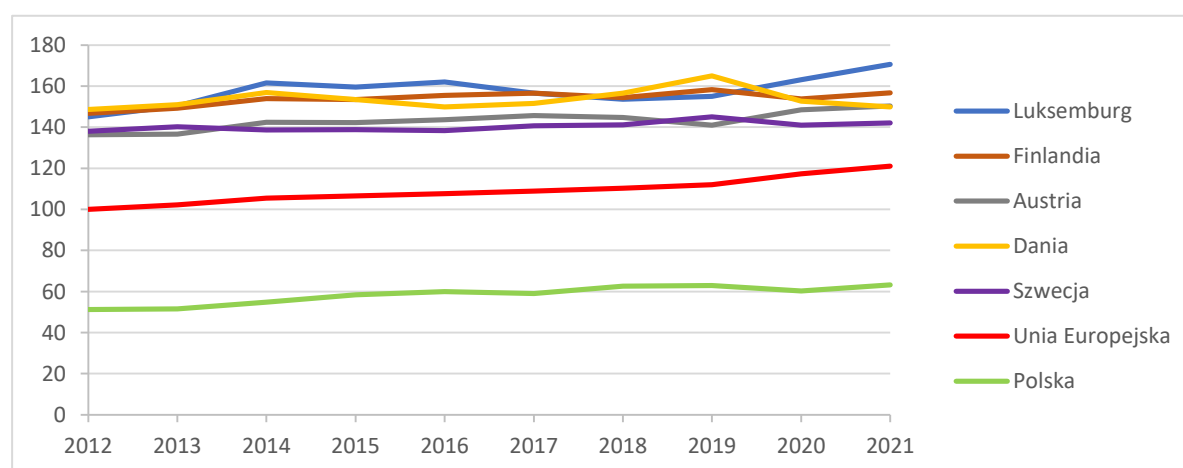
W tabeli 1 przedstawiono wyniki rankingu ekoinnowacyjności dla sześciu wybranych gospodarek krajów członkowskich UE, w tym Polski. Tabela zawiera również dane dotyczące średniej wartości dla wszystkich 27 krajów członkowskich. Dane dotyczą lat 2012–2021. Kraje znajdujące się w czołówce pięciu gospodarek o najwyższym wskaźniku ekoinnowacyjności to: Luksemburg, Finlandia, Austria, Dania oraz Szwecja. Liderem rankingu od 2013 r. jest Luksemburg. Tylko w 2012 r. i 2019 r. Finlandia uzyskała wyższy poziom, otrzymując odpowiednio 145 punktów

i 163 punkty. Najwyższy przeciętny poziom ekoinnowacyjności w badanym okresie uzyskał Luksemburg – 157,9, drugi Finlandia – 153,8, trzeci Dania – 153,7. Średnia arytmetyczna (1) dla badanego okresu dla Polski wyniosła 58,4 punktów.

Tabela 1. Wskaźnik ekoinnowacyjności wybranych krajów członkowskich

Państwo	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	$\bar{x}$
Luksemburg	145	150	162	160	162	157	154	155	163	171	157,9
Finlandia	147	149	154	153	155	157	154	158	154	157	153,8
Austria	136	137	142	142	144	146	145	141	148	150	143,1
Dania	149	151	157	153	150	152	157	165	153	150	153,7
Szwecja	138	140	139	139	138	141	141	145	141	142	140,4
Unia Europejska	100	102	105	106	108	109	110	112	117	121	–
Polska	51	52	55	58	60	59	63	63	60	63	58,4

Dane zaprezentowane w tabeli 1 zostały przedstawione w postaci wykresu (rys. 1).



Rys. 1. Eco-Innovation Index

3.2. Wydatki publiczne (GERD-BERD)

W tabeli 2 przedstawiono wydatki GERD, pomniejszone o BERD, a więc wydatki z wyłączeniem sektora prywatnego wraz z miarą przeciętnych wydatków w badanym okresie.

Tabela 2. Wydatki sektora nieprywatnego na prace B + R

Państwo	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	$\bar{x}$
	mln EUR									
Luksemburg	251,00	287,83	298,40	320,50	317,10	318,70	329,40	337,00	335,20	310,57
Finlandia	2 136,89	2 081,70	2 102,60	2 023,60	2 024,40	2 144,90	2 210,80	2 307,20	2 288,40	2 146,72
Austria	2 747,38	2 792,86	2 950,50	3 000,66	3 320,51	3 401,34	3 588,75	3 692,09	3 724,67	3 246,52
Dania	2 612,97	2 817,55	2 805,84	3 046,51	3 058,75	3 162,42	3 306,90	3 409,28	3 724,48	3 104,96
Szwecja	4 474,67	4 473,33	4 486,12	4 444,33	4 605,71	4 628,81	4 540,71	4 571,59	4 637,00	4 540,25
Unia Europejska	86 365,24	87 257,57	88 918,93	91 482,96	91 597,40	94 747,48	99 156,09	104 001,75	106 319,08	–
Polska	2 153,51	1 937,49	2 063,93	2 306,18	1 411,92	1 716,37	2 040,82	2 618,65	2 710,56	2 106,60

Polska w badanym okresie 2012–2020 przeciętnie wydawała 2106,60 mln EUR ze środków publicznych na badania i rozwój, natomiast Finlandia 2146,72 mln EUR rocznie. Najwięcej środków publicznych rocznie wydawała Szwecja, średnio 4540,25 mln EUR. Najniższe nakłady na prace badawczo-rozwojowe przeznaczal Luksemburg, średnio 310,57 mln EUR rocznie.

3.3. BERD

W tabeli 3 przedstawiono wydatki sektora prywatnego na prace badawczo-rozwojowe i kalkulację średniej za badany okres.

Tabela 3. Business expenditures on research and development

Państwo	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	$\bar{x}$
	mln EUR									
Luksemburg	310,40	317,90	331,90	357,50	395,00	402,00	375,10	400,80	389,60	364,46
Finlandia	4 695,00	4 602,40	4 409,50	4 047,30	3 901,70	4 028,30	4 226,90	4 407,90	4 644,20	4 329,24
Austria	6 540,46	6 778,42	7 324,68	7 498,49	7 824,51	7 888,44	8 323,10	8 749,14	8 418,44	7 705,07
Dania	4 976,63	4 868,35	4 938,43	5 294,09	5 697,36	5 479,12	5 660,25	5 698,42	5 736,10	5 372,08
Szwecja	9 416,60	9 932,84	9 125,79	10 218,21	10 535,65	11 513,43	11 090,63	11 582,76	12 132,52	10 616,49
Unia Europejska	150 309,72	154 234,18	159 631,49	167 262,86	174 106,98	186 689,92	196 586,83	207 889,75	204 830,50	177 949,13
Polska	1 276,34	1 498,80	1 800,09	2 010,33	2 700,43	3 117,67	3 977,67	4 428,26	4 582,29	2 821,32

Średniorocznie najwięcej wydatków ponoszonych przez sektor prywatny na prace badawczo-rozwojowe przeznaczała Szwecja – 10 616,49 mln EUR, następnie Austria – 7705,07 mln EUR. Sektor prywatny w Polsce przeznaczał 2821,32 mln EUR. Najniższe wydatki wykazał Luksemburg, uzyskując średnią na poziomie 364,46 mln EUR.

W tabeli 4 przedstawiono nakłady sektora prywatnego na prace badawczo-rozwojowe w relacji do PKB poszczególnych gospodarek.

Tabela 4. Wydatki BERD w relacji do PKB

Państwo	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	y_g [%]
	Udział BERD w relacji do PKB [%]									
Luksemburg	0,67	0,65	0,64	0,66	0,70	0,69	0,62	0,64	0,61	−1,17
Finlandia	2,34	2,25	2,13	1,91	1,79	1,78	1,81	1,84	1,95	−2,25
Austria	2,05	2,09	2,20	2,18	2,19	2,14	2,16	2,20	2,22	1,00
Dania	1,95	1,88	1,86	1,94	2,01	1,86	1,87	1,84	1,84	−0,72
Szwecja	2,19	2,25	2,08	2,24	2,26	2,40	2,36	2,43	2,55	1,92
Unia Europejska	1,32	1,34	1,35	1,37	1,39	1,43	1,45	1,48	1,53	1,86
Polska	0,33	0,38	0,44	0,47	0,63	0,67	0,8	0,83	0,87	12,88

Najwyższy wynik przeciętnego wzrostu rocznego w badanym okresie uzyskała Polska – 12,88%. Trzy spośród badanych krajów zanotowały spadek dynamiki (2) wydatków BERD w relacji do PKB, były to kolejno Finlandia – 2,25%, Luksemburg – 1,17% i Dania – 0,72%.



Tabela 5 zawiera wyniki zastosowanych miar średnich z podziałem na wydatki sektora prywatnego w relacji do PKB, średniego tempa wydatków oraz średniego poziomu wyników w rankingu ekoinnowacyjności.

Tabela 5. Miary średnie BERD i ekoinnowacyjności dla wybranych krajów UE

Państwo	Ekoinnowacyjność $\bar{x}$ [pkt.]	BERD $\bar{x}$ [mln EUR]	Tempo wzrostu nakładów BERD do PKB y_g [%]
Luksemburg	157,9	364,46	-1,17
Finlandia	153,8	4 329,24	-2,25
Austria	143,1	7 705,07	1,00
Dania	153,7	5 372,08	-0,72
Szwecja	140,4	10 616,49	1,92
Unia Europejska	–	177 949,13	1,86
Polska	58,4	2 821,32	12,88

Polska, mimo wysokiego tempa wzrostu nakładów sektora prywatnego na badania i rozwój – 12,88% rocznie, uzyskiwała w badanym okresie średnio 58,4 punktów rocznie w rankingu ekoinnowacyjności. Najniższe tempo wzrostu nakładów zaobserwowano w Finlandii i Luksemburgu, które jednocześnie osiągnęły najlepsze średnie wyniki w rankingu ekoinnowacyjności.

3.4. Prakseologiczno-ekonomiczny wymiar podejmowania decyzji inwestycyjnych

3.4.1. Założenia ujęcia prakseologiczno-ekonomicznego

Przyjęto następujące założenia wstępne:

- Omawiany proces komercjalizacji wyników badań i rozwoju dotyczy sektora badań stosowanych (ang. *applied research*), które w sposób bezpośredni mogą stanowić bazę do wprowadzania innowacji (Szopik-Depczyńska, 2009).
- Analiza została przeprowadzona w oparciu o sektor prywatny w ujęciu popytowym rynku B + R, a więc z perspektywy organizacji lub ich wydzielonych części, korzystających z usług badawczo-rozwojowych.
- Przedmiotem analizy jest osoba decyzyjna lub komitet decyzyjny podejmujący działanie w procesie komercjalizacji, dla potrzeb analizy zwany przedsiębiorcą.

3.4.2. Ujęcie prakseologiczno-ekonomiczne procesu decyzyjnego w zakresie komercjalizacji wyników prac B + R z zakresu zielonych technologii

Zasada indywidualizmu metodologicznego wskazuje na fakt, że działanie jest domeną jedynie pojedynczych osób, które kierują się swoimi indywidualnymi celami. W przypadku każdego podejmowanego działania mamy więc do czynienia z mechanizmem przypisywanym jedynie jednostce, a nie organizacjom, państwom czy społecznościom (Rothbard, 2017). Działanie prowadzi



zatem do określonego rezultatu, który określa się celem. Indywidualność celu ma charakter subiektywny i dla każdego człowieka może być on inny. Aby zrealizować cele zamierzone jako wynik działania, potrzebne są środki, dzięki którym można je osiągnąć (von Mises, 2011), a to wiąże się z procesem alokacji zasobów. Podejmując działanie, człowiek jest zmuszony dokonać wyboru spośród dostępnych możliwości i celów. Może osiągnąć jeden cel kosztem realizacji pozostałych, co wiąże się z rzadkością środków (Rothbard, 2017). Działanie może mieć charakter zarówno aktywny – podjęcie decyzji, jak i pasywny – brak podjęcia decyzji – obie sytuacje są formą działania i mieszczą się w kategorii decyzji inwestycyjnych. Czas potrzebny do podjęcia decyzji jest uwarunkowany indywidualnie, może być krótki i podyktowany bodźcem emocjonalnym, a także dłuższy, podyktowany głębszymi rozważaniami. Z działaniem nieodłącznie związana jest również niepewność dotycząca przyszłości. Gdyby przyszłość była znana, działanie byłoby bezzasadne ze względu na brak sprawczości, będący jego motywem (de Soto, 2011).

Decyzja w zakresie komercjalizacji wyników prac B + R z zakresu zielonych technologii jest formą działania, a więc kształtowana jest w oparciu o cztery czynniki i dylematy prakseologiczne (tab. 6).

Tabela 6. Determinanty prakseologiczne procesu decyzyjnego

Determinanty	Opis
Cel	Czy komercjalizacja przybliży moją organizację do realizacji celu nadrzędnego?
Środki	Czy posiadam wystarczające środki, aby dokonać komercjalizacji?
Hierarchia wartości	Czy istnieją inne, alternatywne projekty, które mogą zbliżyć mnie do realizacji celów?
Poczucie niepewności	Jakie ryzyko wiąże się z komercjalizacją?

Rynek prac badawczo-rozwojowych, podobnie jak wszystkie rynki, dzieli się na stronę popytową – firmy i organizacje, które potrzebują usług badawczo-rozwojowych oraz stronę podażową, a więc organizacje i instytucje prowadzące prace badawczo-rozwojowe na rzecz strony popytowej. Przedmiotem badawczym w ujęciu prakseologicznym został wybrany przedsiębiorca stojący przed dylematem komercjalizacji wyników prac B + R z zakresu zielonych technologii, jako osoba decyzyjna z podmiotu rynkowego, w którym zastosowanie wybranej technologii przyspiesza proces zielonej transformacji.

Nadrzędnym celem przedsiębiorcy jest maksymalizacja zysku, coraz częściej określana mianem rentowności, która realizowana jest przez dwie funkcje: zwiększenie zysków lub zmniejszenie kosztów działalności (Drucker, 2005). Spełnienie jednego z tych czynników zwiększa atrakcyjność inwestycji w odniesieniu do wdrożenia danej technologii. Nadrzędny cel przedsiębiorcy jest ograniczony przez dostępne środki, sposoby wykorzystania dostępnych i potrzebnych zasobów: ludzkich, rzeczowych, kapitałowych, informacyjnych oraz naturalnych. Przedsiębiorca ma dylemat związany z dostępnością i zaangażowaniem wybranych środków, wszakże zaangażowanie





zasobów w jeden projekt, uniemożliwia ich zaangażowanie w inne projekty. Takie działanie bezpośrednio wiąże się z procesem wartościowania poszczególnych inwestycji, a więc dokonywania wyborów i analiz konkurencyjności poszczególnych projektów, które rywalizują ze sobą w obszarze oczekiwanych przez przedsiębiorcę korzyści płynących z ich wdrożenia. Właściwa predykcja i analiza ryzyka pozwala na zwiększenie prawdopodobieństwa podjęcia działań w kierunku, który umożliwi rozpoczęcie fazy wdrożeniowej inwestycji o wyższym stopniu atrakcyjności.

Komercjalizacja wyników prac B + R z zakresu zielonych technologii jest uzależniona od działania, którym jest decyzja o jej rozpoczęciu. Aby decyzja mogła zostać powzięta wymagane jest spełnienie zasady sprawnego działania, jaką jest relacja podjętych nakładów do oczekiwanych efektów. Jeżeli ekoinnovazione, która ma zostać wdrożona, spełnia warunki zbliżenia przedsiębiorcy do celu nadrzędnego, środki na jej uruchomienie są lub mogą być dostępne, a korzyści płynące z jej wdrożenia mają wymiar ekonomiczny i konkurencyjny w stosunku do innych prowadzonych projektów inwestycyjnych, uruchomienie procesu jest bardziej prawdopodobne, ponieważ ogranicza ryzyko działania w poczuciu niepewności co do przyszłych zdarzeń.

4. PODSUMOWANIE

Wykazano, że mimo rosnących nakładów sektora prywatnego na prace B + R, w dalszym ciągu w rankingu ekoinnovazione Polska znajduje się daleko poza średnią UE. Rosnący udział wydatków w PKB nie zwiększa znacząco tempa ekoinnovazione naszej gospodarki. Wydaje się, że przyczyny tkwią w braku zrozumienia procesu decyzyjnego i atrakcyjności ekonomicznej leżącej u podstaw komercjalizacji projektów. Zielona technologia, będąca wynikiem procesu badawczo-rozwojowego, musi się opłacać przedsiębiorcy, a jej ocena może zostać dokonana w oparciu o wnioskowanie przedstawione w ujęciu prakseologiczno-ekonomicznym. Przedsiębiorca rozumiejący jakie efekty przyniesie wdrożenie danego rozwiązania, będzie mógł podjąć skuteczne działania w kierunku zastosowania właściwych środków do ich realizacji.

Dokonano porównania stopnia ekoinnovazione w Polsce z krajami będącymi europejskimi liderami. Ujęcie prakseologiczno-ekonomiczne w tych krajach jest domeną w strategiach i programach finansowania projektów B + R, ze szczególnym uwzględnieniem ekonomiczności prowadzonych projektów (Szopik-Depczyńska, 2009).

Finlandia, przodująca w rankingu ekoinnovazione posiada rozbudowany system wspierania prac badawczo-rozwojowych. System jest oparty na silnych relacjach między stroną popytową a podażową, opartych z kolei na tworzeniu klastrów technologicznych wspierających transfer wiedzy i zastosowanie jej w gospodarce (Szopik-Depczyńska, 2009). To właśnie pragmatyczne podej-





ście sprawia, że Finlandia może być przykładem państwa, które skutecznie wykorzystuje potencjał naukowo-badawczy w kooperacji z biznesem, tworząc jedną z najbardziej eko innowacyjnych gospodarek w UE.

Uwzględnianie podczas projektowania prac B + R wskazanych czynników ekonomicznych pozwoli na spełnienie warunku sprawnego działania, a więc zachowania zasady nakład-efekt. Wzrost stopnia komercjalizacji wyników prac B + R w sektorze prywatnym jest możliwy nie przez zwiększanie nakładów inwestycyjnych, ale przez opłacalność i rentowność oczekiwanych efektów.

Celem UE i gospodarek światowych jest redukcja oddziaływania na środowisko i zmniejszenie wytwarzania zanieczyszczeń. Odpowiedzią na zaistniały stan rzeczy jest przeprowadzenie tzw. zielonej transformacji gospodarek krajów członkowskich, a zatem bezpośrednio wiąże się z wprowadzaniem innowacji ekologicznych, będących motorem napędowym przemian. W tym celu kraje członkowskie przeznaczają, wraz z sektorem prywatnym, znaczne środki finansowe na prace badawczo-rozwojowe w zakresie zielonych technologii, lecz to komercjalizacja tych wyników, motywowana ujęciem prakseologiczno-ekonomicznym strony popytowej, może być gwarantem faktycznej transformacji gospodarki, a nie jedynie pozornej przemiany.

LITERATURA

- Begg D., Fischer S., Dornbush R. (1996): *Ekonomia. Makroekonomia*. Wyd. 2. Warszawa, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne.
- de Soto J. (2011): *Socjalizm, rachunek ekonomiczny i funkcja przedsiębiorcza*. Warszawa, Instytut Ludwiga von Misesa.
- Drucker P. F. (2005): *Praktyka zarządzania*. Warszawa, MT Biznes.
- Friedman M., Friedman R. (2009): *Wolny wybór*. Sosnowiec, Aspekt.
- Hazlitt H. (2012): *Ekonomia w jednej lekcji*. Wyd. 3 uzup. i popr. Warszawa, Instytut Ludwiga von Misesa.
- Kołodko G. W. (2008): *Wędrujący świat*. Warszawa, Prószyński i S-ka.
- Kotarbiński T. (1975): *Traktat o dobrej robocie*. Wyd. 6. Wrocław, Zakład Narodowy im. Ossolińskich.
- Kotarbiński T. (2003): *Prakseologia*. Cz. 2. Wrocław, Zakład Narodowy im. Ossolińskich.
- Pszczolowski T. (1976): *Zasady sprawnego działania*. Wyd. 5 rozsz. Warszawa, Wiedza Powszechna.
- Rothbard M. N. (2017): *Ekonomia wolnego rynku*. Warszawa, Fijorr Publishing.
- Sobczyk S. (2002): *Statystyka*. Wyd. 4 zm. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Stern N. (2010): *Globalny ład. Zmiany klimatu a powstanie nowej epoki postępu i dostatku*. Warszawa, Wydawnictwo Krytyki Politycznej.
- Szopik-Depczyńska K. (2009): *Sfera B + R w działalności przedsiębiorstw*. W: W. Janasz (Red.), *Innowacje w strategii rozwoju organizacji w Unii Europejskiej* (s. 150-191). Warszawa, Centrum Doradztwa i Informacji Difin.
- von Mises L. (2011): *Ludzkie działanie. Traktat o ekonomii*. Wyd. 2. Warszawa, Instytut Ludwiga von Misesa.
- Ziętek-Kwaśniewska K. (2020): *Nakłady na działalność badawczo-rozwojową w Polsce na tle państw Unii Europejskiej*. *Studia BAS*, nr 1(61), 9-25.



Paweł Kaszycki, Katarzyna Starzec, Robert Mazur, Piotr Surma

Bioremediacja wód zanieczyszczonych fenolami
i wielopierścieniowymi węglowodorami
aromatycznymi z wykorzystaniem specjalistycznego
konsorcjum autochtonicznych drobnoustrojów





Paweł Kaszycki¹, Katarzyna Starzec¹, Robert Mazur², Piotr Surma³

¹Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja w Krakowie – Wydział Biotechnologii i Ogrodnictwa
– Katedra Biologii Roślin i Biotechnologii

²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie – Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii
Środowiska – Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska

³REMEA Sp. z o.o.

Bioremediacja wód zanieczyszczonych fenolami i wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi z wykorzystaniem specjalistycznego konsorcjum autochtonicznych drobnoustrojów

1. WPROWADZENIE

Postępująca degradacja i zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego są konsekwencją rozwoju cywilizacyjnego – industrializacji, urbanizacji, intensywnej gospodarki rolnej, nadmiernej eksploatacji surowców oraz presji ludnościowej (Karlen i Rice, 2015; Ripple i in., 2017; Bradshaw i in., 2021). Potrzeba ochrony i odnowy ekosystemów, rewitalizacji i renaturyzacji zniszczonych antropogenicznie obszarów oraz likwidacji bądź unieszkodliwiania skażenia chemicznego, stanowi ogromne wyzwanie dla współczesnej nauki. Pogorszenie stanu środowiska obejmuje wszystkie jego elementy: biosferę, litosferę (w tym gleby – pedosferę), atmosferę i klimat, a w szczególności hydrosferę – ogół dostępnych wód (GIOŚ, 2017, 2018). Pod względem wielkości zasoby wodne Polski należą do najmniejszych wśród krajów europejskich (Kleczkowski, 2001; Mioduszewski i Dembek, 2009) i są szczególnie narażone na niekorzystny wpływ działalności człowieka. Wzrastające zużycie wód i zmiany klimatyczne skutkują pogarszającym się bilansem wodnym. Jakość wszystkich rodzajów wód: powierzchniowych, opadowych, gruntowych i podziemnych, w tym źródeł wody pitnej, także systematycznie obniża się na skutek eutrofizacji substancjami biogennymi, skażenia mikrobiologicznego, kumulacji przemysłowych zanieczyszczeń chemicznych – związków organicznych i metali ciężkich (Mioduszewski i Dembek, 2009; GIOŚ, 2018; Ruszczyk, 2021).

Dramatyczną kondycję hydrosfery w Polsce pokazuje szereg opracowań monitoringowych (GIOŚ, 2018; Panek i Ciećko, 2019; Rączka, Skąpski i Tyc, 2021). Obowiązujące kryteria, zgodne z zapisami Ramowej Dyrektywy Wodnej (Dyrektywa, 2000), określają stan wód jako wypadkową stanu ekologicznego (właściwości fizykochemicznych wraz z komponentą biologiczną) oraz chemicznego (stężenia substancji szkodliwych). Według danych za 2019 r. (Panek i Ciećko, 2019; Rączka, Skąpski i Tyc, 2021) zły stan wód występował w 91,5%, 88,1% i 100% jednolitych części wód odpowiednio powierzchniowych (j.c.w.p., patrz: Ustawa, 2017) rzecznych, jeziornych oraz



prześciowych i przybrzeżnych. W przypadku wód podziemnych zanieczyszczenia chemiczne stwierdzano powszechnie na głębokościach do 15 m, miejscowo nawet na głębokościach 60–80 m (Kleczkowski, 2001; Panek i Ciećko, 2019).

Opisana sytuacja uzasadnia potrzebę podejmowania działań zmierzających do przywrócenia w wodach warunków odpowiednich dla życia biologicznego (bioty), przede wszystkim przez eliminację zanieczyszczeń. Aktywne oczyszczanie powinno przy tym obejmować zarówno wody występujące naturalnie, jak i wszelkiego rodzaju ścieki odprowadzane przez zakłady produkcyjne i powstające na obszarach zurbanizowanych tak, aby umożliwić odzyskanie części zasobów i przywrócić je środowisku (Kowal i Świdarska-Bróż, 2009; Mioduszewski i Dembek, 2009).

Zanieczyszczone wody podlegają spontanicznym procesom samooczyszczania, czyli tzw. atenuacji naturalnej (Mioduszewski i Dembek, 2009; EPA Manual, 2017), przebiegającej z udziałem rodzimej, czyli autochtonicznej mikrobioty i flory (bioatenuacja), jak również postępującej wskutek rozlicznych reakcji fizykochemicznych (procesy abiotyczne) (McAllister i Chiang, 1994; Agathos i Reineke, 2003; Chiu i in., 2013; Waraczewska, Niewiadomska i Grzyb, 2018). Samooczyszczanie wód, zwłaszcza stojących i podziemnych, postępuje jednak bardzo powoli, a w przypadku obecności chemicznie złożonych i toksycznych skażeń praktycznie ustaje (Kaszycki i in., 2013). Rozwiązaniem problemu jest wdrażanie metod aktywnej remediacji, wśród których wyróżnia się technologie fizykochemiczne i biologiczne (Klimiuk i Łebkowska, 2003; EPA Manual, 2017). Najczęściej stosowane metody fizyczne i chemiczne obejmują: usuwanie osadów dennych, sztuczne natlenianie warstw przydennych i przepłukiwanie jezior, koagulację zanieczyszczeń, filtrację, sedymentację i flotację cząstek i zawiesin, wykorzystanie procesów membranowych i wymiany jonowej, reakcji utleniania, a także inaktywację fosforu, usuwanie żelaza i manganu oraz wiele innych (Kowal i Świdarska-Bróż, 2009; Kostecki, 2014; Chmist i Hämmerling, 2016). Metody biologiczne z kolei okazują się być bardzo atrakcyjną alternatywą ze względu na ich stosunkowo wysoką efektywność środowiskową, mniejsze wymagania finansowe, krótszy czas prowadzonego bioprocessu, ekologiczną przyjazność i niewielką inwazyjność; prowadzone są bowiem w oparciu o procesy naturalne i nie przyczyniają się do powstawania toksycznych produktów ubocznych czy dodatkowych odpadów (Klimiuk i Łebkowska, 2003; Augustynowicz, Hanus-Fajerska i Kaszycki, 2013; Kaszycki i in., 2013; Błaszczyk, 2019; Gajewska, Obarska-Pempkowiak i Wojciechowska, 2010). Bioremediacja, podstawowa biologiczna metoda likwidacji zanieczyszczeń, jest najczęściej definiowana jako proces usuwania różnych skażeń środowiska (ksenobiotyków, biogenów, metali ciężkich) lub ich przekształcenia w mniej toksyczne formy z użyciem mikroorganizmów (Karlen i Rice, 2015; Luka, Highina i Zubairu, 2018; da Silva i in., 2020). Przebiega na drodze reakcji biochemicznych, transformacji zanieczyszczeń, ich enzyma-





tycznego rozkładu – biodegradacji, wykorzystania jako źródła węgla i energii – asymilacji, a w przypadku toksycznych jonów metali, również pobierania, strącania, tworzenia kompleksów i reakcji redoks (Kołoczek i Kaszycki, 2006; Kaszycki i in., 2013). Większą intensywność bioremediacji uzyskuje się zazwyczaj przez stosowanie zabiegów biostymulacji i/lub bioaugmentacji (Waraczewska, Niewiadomska i Grzyb, 2018). Biostymulacja polega na pobudzaniu wzrostu drobnoustrojów autochtonicznych, czyli tych naturalnie występujących w zanieczyszczonym miejscu, przez suplementację czynników stwarzających korzystne warunki rozwoju i wspomagających aktywność metaboliczną tak, aby zwiększyć tempo prowadzonej biodegradacji (Kaszycki i in., 2013; Qin, Gong i Fan, 2013; Supel, Petryszak i Kaszycki, 2013; EPA Manual, 2017). Bioaugmentacja, czyli biologiczne wspomaganie, jest natomiast stosowana wówczas, gdy bakterie rodzime nie występują w toksycznym środowisku lub też nie są aktywne na skutek ograniczenia potencjału życiowego przez warunki panujące w otoczeniu (Kolwzan, 2005). Konieczne jest wówczas wprowadzenie, przez zaszczepienie (inokulację), wyselekcjonowanych wcześniej i wyhodowanych drobnoustrojów allochtonicznych, tolerujących i aktywnie metabolizujących skażenia (van Hamme, Singh i Ward, 2003; Kaszycki i in., 2011; Brzeszcz i in., 2016; Dellaghezze i in., 2016; da Silva i in., 2020). Dotychczas, za pomocą zaawansowanych technik mikrobiologicznych, z zanieczyszczonych antropogenicznie środowisk pozyskano, a następnie wyselekcjonowano, adaptowano do obecności ksenobiotyków i scharakteryzowano, wiele przydatnych biotechnologicznie szczepów przemysłowych, wykazujących potencjał biochemiczny bioremediacji zanieczyszczeń węglowodorowych (Kolwzan, 2005; Kołoczek i Kaszycki, 2006; Kaszycki i in., 2013; Brzeszcz i in., 2016; Waraczewska, Niewiadomska i Grzyb, 2018). W pracach cytowanych autorów podkreśla się korzyści wynikające z zastosowania różnych aktywnych szczepów hodowanych wspólnie w celu utworzenia wielogatunkowych konsorcjów drobnoustrojów. W przeciwieństwie do monokultur, bioróżnorodne zespoły wzajemnie zintegrowanych mikroorganizmów, wykazują zdolności do synergistycznego działania umożliwiającego likwidację szerokiego spektrum zanieczyszczeń, często silnie toksycznych i występujących w wysokim stężeniu. Konsorcja przeznacza się do aplikacji na stanowiskach oczyszczania jako tzw. szczepionki mikrobiologiczne (ang. *inocula*). Muszą one jednak wcześniej zostać poddane szczegółowej charakterystyce, a następnie atestacji sanitarno-higienicznej i certyfikacji jako specjalistyczne biopreparaty do bioremediacji środowisk zanieczyszczonych (Augustynowicz, Hanus-Fajerska i Kaszycki, 2013; Kaszycki i in., 2013). Biooczyszczanie wód prowadzi się w warunkach aktywnego napowietrzania, zapewniającego bakteriom warunki tlenowe wymagane dla intensywnego metabolizmu. Tlen jest bowiem najkorzystniejszym, końcowym akceptorem elektronów w procesach transformacji i biodegradacji ksenobiotyków (Leahy i Colwell, 1990; van Hamme, Singh i Ward, 2003; Kołoczek i Kaszycki, 2006).





Należy jednak mieć na uwadze, że heterogeniczne zanieczyszczenia organiczne cechują się zróżnicowaną podatnością na biodegradację. I tak, można je uszeregować zgodnie z malejącą tendencją do biologicznego utlenienia oraz wzrastającą liczbą poszczególnych etapów enzymatycznych transformacji: n-alkany > alkany rozgałęzione > cykloalkany > związki aromatyczne niskocząsteczkowe (monoaromatyczne z grupy BTEX – benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny, a także proste fenole) > wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) > związki aromatyczne kompleksowe, podstawione chlorowcami oraz inne pochodne WWA (van Hamme, Singh i Ward, 2003; Supel, Petryszak i Kaszycki, 2013).

Przystępując do bioremediacji należy każdorazowo uwzględnić specyfikę oczyszczanego stanowiska, a także: charakter chemiczny zanieczyszczeń, ekotoksyczność, heterogeniczność, stężenie, rozpuszczalność oraz biodostępność. Bardzo korzystna jest możliwość pozyskiwania drobnoustrojów autochtonicznych, adaptowanych do konkretnego skażenia środowiska. W przypadku braku takich szczepów niezbędne jest staranne dobranie aktywnych mikroorganizmów allochtonicznych. Optymalizacja parametrów bioprocesu prowadzona jest zazwyczaj w układach laboratoryjnych, po czym testy bioremediacji podlegają skalowaniu do warunków semitechnicznych tak, aby zapewnić wysoką efektywność opracowanej biotechnologii w warunkach prac środowiskowych.

Wśród wielu udokumentowanych dotąd przypadków zastosowania wyspecjalizowanych konsorcjów do bioremediacji zanieczyszczeń w wodach i ściekach, przeważają technologie mieszane, w których bioaugmentację konsorcjami drobnoustrojów połączono z biostymulacją bakterii autochtonicznych. W wybranych źródłach bibliograficznych można znaleźć opisy przeprowadzonych konkretnych prac bioremediacyjnych (Trojanowicz i in., 2001; Kaszycki i in., 2003a, 2003b; Krawczyk i in., 2007; Kaszycki, Petryszak i Kołoczek, 2008; Kaszycki, Supel i Petryszak, 2014; Dellagnezze i in., 2016). Poniżej omówiono wyniki najnowszych badań, które pozwoliły na przedstawienie propozycji innowacyjnego rozwiązania problemu likwidacji szczególnie uciążliwych środowiskowo, toksycznych zanieczyszczeń organicznych, zwłaszcza fenoli i wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w wodach stawu położonego na terenie przemysłowym.

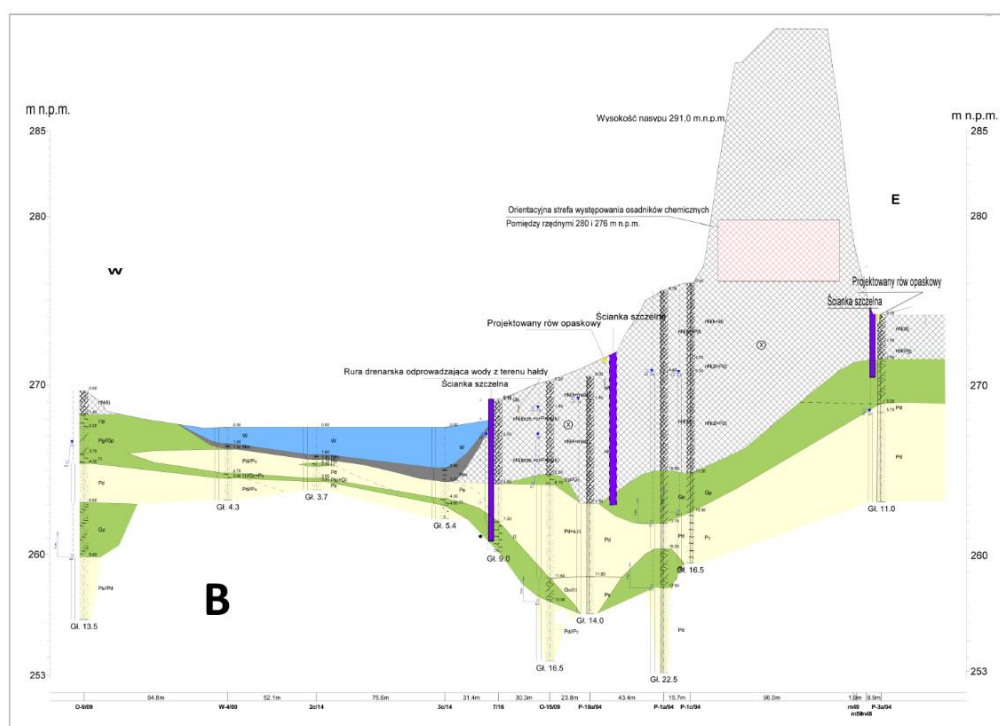
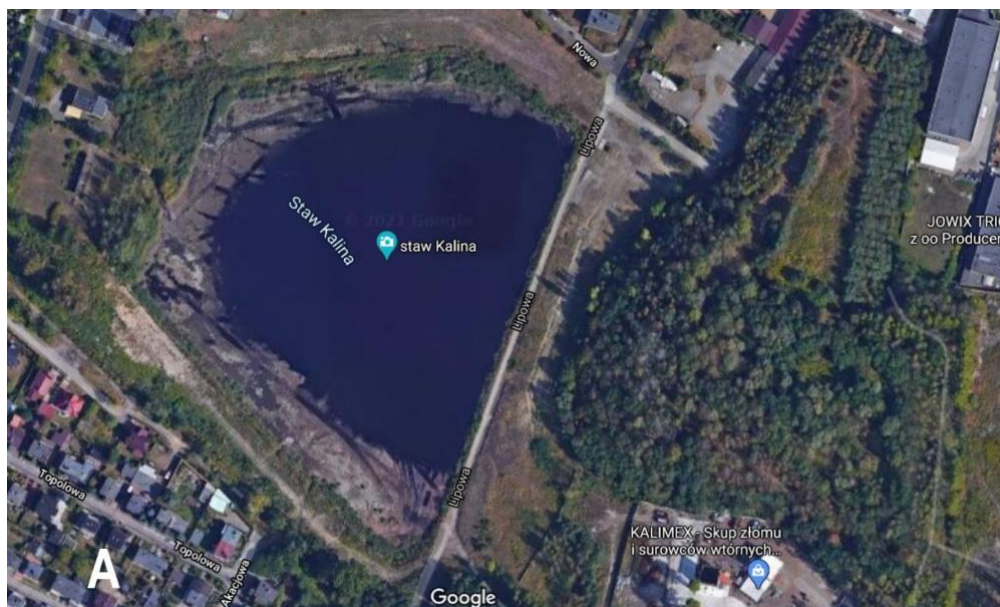
2. STAW KALINA W ŚWIĘTOCHŁOWICACH – PROBLEMATYKA ODNOWY WÓD EKSTREMALNIE ZANIECZYSZCZONYCH

Staw Kalina jest zbiornikiem antropogenicznym o powierzchni 5,3 ha, powstałym przed pierwszą wojną światową w wyniku działań górniczych. Położony jest w południowo-wschodniej części Świętochłowic (50°16'47,4"N 18°55'39,5"E) (rys. 1A). Woda do niecki dostała się z nieistniejącego już dopływu Rawy i z wód opadowych. Od strony wschodniej przylega do niego składowisko odpadów (Grzegorzewska, Sidel i Honk-Pożyczka, 2010; Pinkosz, Szuba i Olszak,





2016). Od lat 70. XX w. staw był zanieczyszczany odpadami poprodukcyjnymi powstałymi w wyniku działalności Zakładu Chemicznego Hajduki (Grzegorzewska, Sidel i Honk-Požyczka, 2010; Pasieczna i Bojakowska, 2016). Przedsiębiorstwo od 1888 r. pełniło rolę wysokotemperaturowej destylarni smoły, produkując m.in. benzol, naftalen, antracen oraz oleje myjące i impregnujące. Przetwarzano w nim też związki fenolowe pozyskiwane z zanieczyszczonych fenolem wód. Do 1990 r. odpady technologiczne i żużel piecowy były składowane na przylegającym do stawu zwałowisku (Tkaczyk, Pietrzak i Kołak, 2005) (rys. 1B). Co roku w tym miejscu deponowano około 25 000 Mg odpadów toksycznych: szlamu wapiennego z produkcji kaustyzacji węgla sodu i wytwarzania żywicy, kwasów porafinacyjnych benzenu i naftalenu oraz odpadów z czyszczenia maszyn i zbiorników po smole. Rosnąca hałda zajęła 5,1 ha i osiągnęła 25 m wysokości. Zgromadzone tam związki węgla (głównie fenole) w postaci odcieków toksycznych skażyły znajdujące się płytko pod ziemią wody gruntowe (Tkaczyk, Pietrzak i Kołak, 2005), które następnie grawitacyjnie spłynęły do zbiornika, zanieczyszczając po kolei także przyległe grunty (Durka-Kamińska, 2016). Obecnie akwen, wraz z terenem do niego przylegającym, jest jednym z bardziej zanieczyszczonych obszarów w Polsce. Woda w stawie Kalina nie zawiera tlenu, a jej odczyn jest silnie zasadowy. Głębokość zbiornika waha się od 1,5 m przy pompowni do 3,4 m w pobliżu hałdy zanieczyszczeń (Grzegorzewska, Sidel i Honk-Požyczka, 2010). Na dnie uformowało się od 20 do 40 cm gęstego osadu (rys. 1B) zawierającego do kilku tysięcy miligramów na decymetr sześcienny lotnych fenoli. Wskaźnik ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu) dla osadu wynosi ponad 10 000 mg O₂/dm³ (Tkaczyk, Pietrzak i Kołak, 2005). Do czasu podjęcia prac rekultywacyjnych koncentracja zanieczyszczeń chemicznych w wodzie i osadach wykazywała tendencję rosnącą (Majewska-Dujrasz i Durka-Kamińska, 2016). Złożona struktura hydrogeologiczna obszaru (rys. 1B) powoduje, że zanieczyszczenia przedostają się do warstw gruntu pod hałdą i pod osadami, obecnie zalegają również w znajdujących się tam piaskach i glinach. Samo usunięcie osadów dennych nie wyeliminuje zatem problemu utrzymującego się zagrożenia czystości wody w stawie na skutek wtórnego skażenia spowodowanego migracją ksenobiotyków z podłoża (REMEA – informacja własna). Oznacza to potrzebę uwzględnienia długofalowych prac bioremediacyjnych, prowadzonych systematycznie w celu minimalizacji ryzyka wystąpienia ponownego, toksycznego efektu w rewitalizowanym zbiorniku.



Rys. 1. Charakterystyka stawu Kalina: A – zdjęcie satelitarne stawu z widoczną po prawej stronie, obecnie zadrzewioną, haldą zanieczyszczeń przemysłowych (Google Maps); B – ogólny przekrój hydrogeologiczny przez staw i haldę – składowisko odpadów; szarym zakresowanym deseniem oznaczono nasypy pochodzące z ZCh Hajduki, kolorem niebieskim – akwen, ciemnoszarym – zanieczyszczone osady dno, żółtym – nośną warstwę piasków średnich z pojedynczymi ziarnami żwiru, zielonym – spoiste, twardeplastyczne gliny piaszczyste i gliny zwałowe o różnej miąższości (Majewska-Duriasz, 2016)

W osadach dennych, w wodzie, w powietrzu nad wodą oraz w otaczających staw gruntach, zidentyfikowano wiele toksycznych zanieczyszczeń, wśród których dominują: fenole oraz ich pochodne, cyjanki, monoaromatyczne węglowodory z grupy BTEX, styren, a także liczne WWA, m.in. naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, benzoantracen, chryzen i benzopiren (Durka-





-Kamińska, 2016; Siwek, 2015). W dokumentacji REMEA zgromadzono bogatą bazę danych monitoringowych, wskazujących na wielokrotne przekroczenia norm środowiskowych dla wszystkich wymienionych ksenobiotyków. W licznych przypadkach oznaczeń punktowych w osadach wykazano stężenia 10–30 tys. razy powyżej dopuszczalnych norm dla WWA (Kubiak, 2013; Włodarczyk-Makula, 2014) i fenoli (Michałowski, 2011). Szkodliwość dla zdrowia i zagrożenia środowiskowe obu wymienionych grup związków zostały udokumentowane w wielu publikacjach, m.in.: Kubiaka (2013), Rusin i Marchwińskiej-Wyrwał (2014), Gamiego i in. (2014), Bukowskiej i Kowalskiej (2003), Meeny, Banda i Sharmy (2015) oraz Michałowskiego (2011).

W 1990 r. działalność składowiska odpadów została wstrzymana, a od 1995 r. podjęto działania ograniczające dalszą degradację środowiska (Tkaczyk, Pietrzak i Kołak, 2005). Pierwsze próby rewitalizacji terenu i unieszkodliwienia osadów dennych podejmowane w 2010 r. były nieudane (NIK, 2016). W 2016 r. powstał nowy plan rekultywacji, w którym przewidziano przeprowadzenie prac obejmujących: zabezpieczenie barierą przed dalszą propagacją zanieczyszczeń, usunięcie osadu dennego wraz z bioremediacją wody oraz eliminację zanieczyszczeń z gruntów metodą *in situ* z wykorzystaniem technik bio- i fitoremediacji (Majewska-Durjasz i Durka-Kamińska, 2016). W 2020 r. między miastem Świętochłowice a REMEA Sp z o.o. w Warszawie oraz Menard Polska Sp. z o.o. w Warszawie i Remea societe par actions simplifiee a associe unique w Nanterre (Francja) została podpisana umowa dotycząca kompleksowej remediacji akwenu. Wieloetapowe prace przewidziane na 43 miesiące zostały ujęte w programie badawczo-wdrożeniowym POIS (Projekt, 2020). Jest to jak dotąd największy program kompleksowej remediacji obszarów zdegradowanych w Polsce (REMEA i Menard, 2020). W ramach projektu została nawiązana współpraca naukowo-badawcza z Uniwersytetem Rolniczym w Krakowie i Akademią Górniczo-Hutniczą w Krakowie. Współpraca zaowocowała opracowaniem wydajnej metody bioremediacji wody z wykorzystaniem unikatowego konsorcjum powstałego na bazie bakterii autochtonicznych, wyizolowanych z zanieczyszczonego obszaru.

3. MATERIAŁY I METODY

3.1. Próbkki zanieczyszczonego materiału

W badaniach wykorzystano następujące próbki:

- wody pobrane bezpośrednio ze stawu Kalina, z obszaru silnie zanieczyszczonego, znajdującego się w pobliżu rekultywowanej haldy,
- gleby – reprezentatywne, uśrednione próbki pochodzące z haldy przylegającej do stawu Kalina,





- osadu – smolista substancja o drażniącym zapachu substancji fenolowych, pobrana z dna stawu Kalina, z obszaru jak wyżej,
- Mix – przygotowany według metodyki REMEA modelowy, zanieczyszczony materiał testowy: mieszanina wody pobranej ze stawu Kalina, domieszkowana wzruszonymi osadami dennymi, według proporcji obj. 4:1; charakterystyka: trudno klarująca się, gęsta, ciemnobrunatna zawiesina o intensywnym, drażniącym zapachu substancji smolistych i związków fenolowych wraz z odorami gnilnymi, typowymi dla zgniłych substancji organicznych w wodzie silnie zdegradowanej.

3.2. Testy toksyczności

Badania ekotoksykologiczne materiału Mix w różnych wariantach rozcieńczeń przeprowadzono z wykorzystaniem allochtonicznych mikroorganizmów pro- i eukariotycznych (bakterii i drożdży) oraz biotestów obejmujących: analizy toksyczności ostrej z użyciem bioindykatorów: *Daphnia magna* (rozwielitka wielka, skorupiak), *Lemna minor* (rzęsa drobna, makrofit pływający), *Pistia stratiotes* L. (pistia rozetkowa – makrofit pływający, wynurzony) oraz organizmu tolerancyjnego – *Anopheles* sp. (larwa komara widliszka).

Toksyczność wobec bakterii określano z wykorzystaniem Biopreparatu ZB-01 – konsorcjum szczepów saprofitycznych, szeroko stosowanego dotąd w praktyce środowiskowej bioremediacji zanieczyszczeń ropopochodnych (Kaszycki, Szumilas i Koloczek, 2001; Augustynowicz, Hanus-Fajerska i Kaszycki, 2013; Supel, Petryszak i Kaszycki, 2013). Drożdże (łącznie osiem gatunków, w większości wyizolowane szczepy środowiskowe) pochodziły z kolekcji mikroorganizmów Zespołu Biochemii Katedry Biologii Roślin i Biotechnologii Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie. Standardowo drobnoustroje hodowano w optymalnych warunkach, aż do uzyskania gęstej zawiesiny o liczebności rzędu 10^8 – 10^9 jtk/cm³ (jtk – jednostki tworzące kolonie). Następnie hodowle wirowano, a otrzymane peletki biomasy zawieszano w odcieku Mix, podczas inkubacji analizowano zmiany liczebności drobnoustrojów (pkt 3.3).

Pozostałe biotesty prowadzono z zastosowaniem procedur standardowych (Nałęcz-Jawecki, 2000; Adomas i Murawa, 2006; Traczewska, 2011; Walker i in., 2012). W teście na *D. magna* i *Anopheles* sp. określano letalność osobników testowych, w przypadku *L. minor* miarą toksyczności były efekty letalne oraz komputerowo obliczany przyrost pola powierzchni rzęsy, a w obserwacjach *P. stratiotes* analizowano morfologię roślin i zamieranie pędów.





3.3. Hodowla i analiza mikrobiologiczna

W badaniach stosowano standardowe laboratoryjne techniki mikrobiologiczne, opisane w pracach Kaszyckiego, Petryszaka i Kołoczka (2008), Kaszyckiego i in. (2011), Kaszyckiego, Supel i Petryszaka (2014), Brzeszcz i in. (2016). Oznaczenia liczebności bakterii i drożdży wykonywano za pomocą metody seryjnych rozcieńczeń płytkowych według Kocha, na podłożach zestalonych agarem bakteriologicznym. Po 72 h inkubacji szalek w temperaturze 22°C zliczano liczbę wytworzonych kolonii (jtk) i przeliczano na jednostkę objętości lub masy próbki wyjściowej. W celu izolacji drobnoustrojów autochtonicznych z wody i osadów wykonywano posiewy mikrobiologiczne bezpośrednio z próbek. W przypadku gleb do kolb pobierano 5 g materiału, dodawano 45 cm³ jałowej wody destylowanej, wytrząsano przez 4 h, a po odstaniu i rozdzieleniu faz, w fazie wodnej, oznaczano liczebność mikroorganizmów i charakteryzowano wytworzone morfotypy kolonii. Hodowlę specjalistycznych monokultur i konsorcjów drobnoustrojów prowadzono według opracowanych autorskich zoptymalizowanych procedur, obejmujących odpowiednio dobrane warunki inkubacji i napowietrzania oraz suplementację czynnikami selekcyjnymi, aktywatorami i niezbędnymi nutrientami.

3.4. Obserwacje bioremediacji

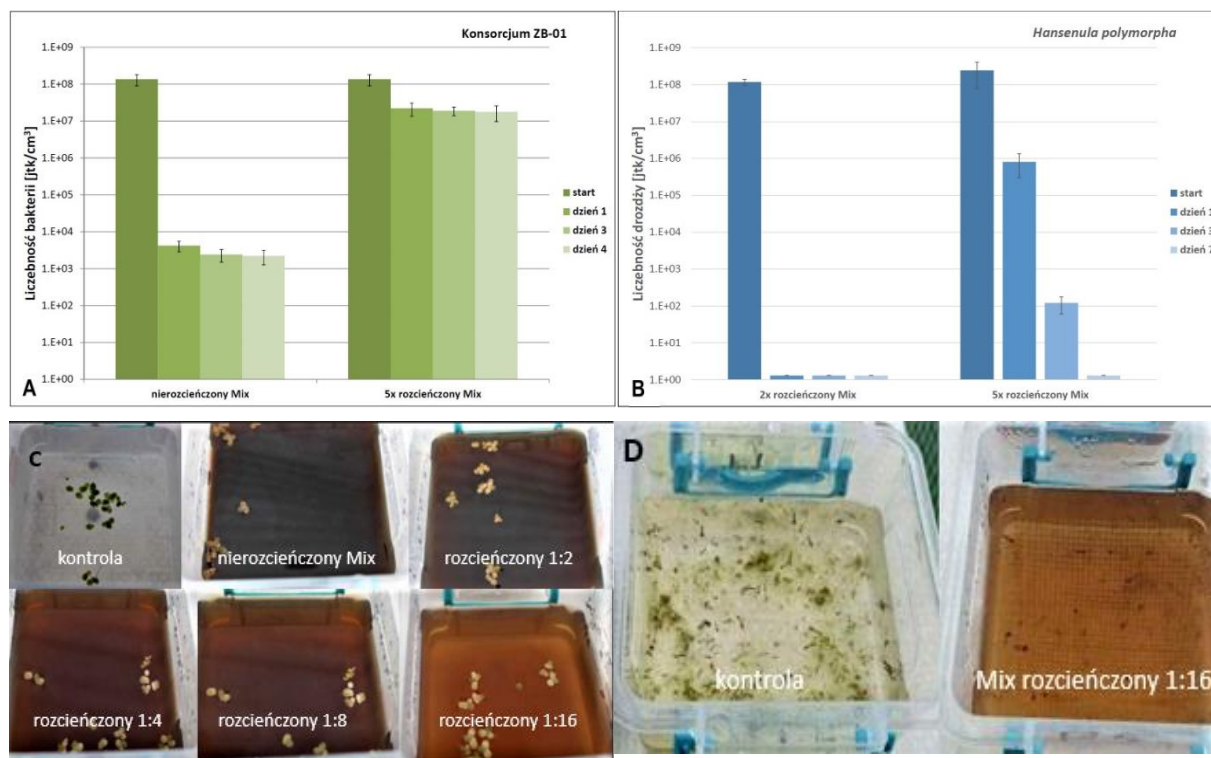
Konsorcja przeznaczone do zaszczepiania (inokulacji) odcieku Mix hodowano w kontrolowanych, sterylnych warunkach pracowni mikrobiologicznej. Testy bioremediacji prowadzono w skali laboratoryjnej oraz w warunkach semitechnicznych, w skonstruowanych modelowych instalacjach pilotowych. Podstawą oceny skuteczności bioprocesu było określenie przeżywalności bakterii i wzrostu gęstości biomasy (analiza dynamiki populacji), jak również obserwacje biodegradacji ksenobiotyków. Potencjał biodegradacyjny określano przez oznaczanie zmian ogólnego ładunku zanieczyszczeń (ChZT) oraz zawartości poszczególnych grup zanieczyszczeń (WWA, indeks fenolowy). Badania jakościowe i ilościowe próbek wykonywano na zlecenie REMEA w certyfikowanych laboratoriach analitycznych.

4. WYNIKI

Analiza ekotoksyczności potwierdziła ogromne zagrożenia środowiskowe wynikające z nagromadzenia zanieczyszczeń w wodzie i osadach stawu Kalina. Wybrane wyniki pokazano na rysunku 2. Nierozcieńczona próbka Mix była środowiskiem silnie toksycznym dla testowanych bakterii środowiskowych, obniżając już po 1 dobie liczebność drobnoustrojów Biopreparatu ZB-01 o pięć rzędów wielkości (rys. 2A). Efekt hamujący biomasy był znacznie mniejszy po pięciokrotnym rozcieńczeniu odcieku, przy czym dłuższy czas inkubacji nie powodował już dalszych zmian



żywności. W przypadku drożdży (rys. 2B – inkubacja przykładowego szczepu *Hansenula polymorpha*) Mix dwukrotnie rozcieńczony był zabójczy dla badanych szczepów. Pozostałe biotesty dowodzą letalnego działania zarówno na zastosowane, wrażliwe organizmy wskaźnikowe (rys. 2C), jak i te tolerujące zanieczyszczenia (rys. 2D). Efekt toksyczny (100-procentowa śmiertelność *D. magna* i juwenilnych form *Anopheles* sp. oraz chloroza i całkowite obumieranie tkanek w przypadku roślin) obserwowano we wszystkich badanych rozcieńczeniach Mix (nawet 16-krotnym), po bardzo krótkich czasach inkubacji (od 5 min do 24 h).

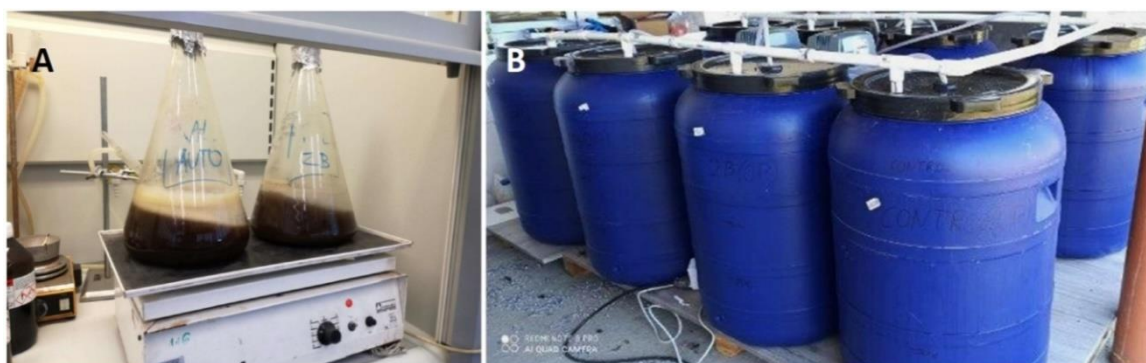


Rys. 2. Testy toksyczności odcieku Mix: A – przeżywalność konsorcjum bakterii allochtonicznych ZB-01, B – przeżywalność drożdży niekonwencjonalnych *Hansenula polymorpha*, biotest toksyczności ostrej wobec *Lemma minor* L. – C, i larw *Anopheles* sp. – D

Stwierdzono, że wszystkie badane zanieczyszczone próbki środowiskowe były bogato kolonizowane przez drobnoustroje autochtoniczne. W kontekście wcześniejszych danych jest to odkrycie nieoczekiwane, ale bardzo wartościowe; mikroorganizmy te mogą bowiem być przydatne biotechnologicznie ze względu na długotrwałą adaptację do często ekstremalnych poziomów skażenia. I tak z wody, gleby z haldy oraz z osadu wyodrębniono łącznie 18 szczepów, a ich sumaryczna liczebność wynosiła $6,68 \times 10^5$ jtk/cm³ (dwa szczepy), $8,51 \times 10^5$ jtk/g s.m. (dziewięć szczepów) oraz $6,40 \times 10^3$ jtk/g osadu (siedem szczepów).

Wszystkie izolaty, wyhodowane w postaci monokultur, połączono w celu wytworzenia bioróżnorodnego konsorcjum tolerującego ksenobiotyki występujące w stawie Kalina. Bakterie inkubowano, suplementując wzrastającymi dawkami odcieku Mix, uzyskując po 14 dniach stabilną

liczebność $9,04 \times 10^8$ jtk/cm³ (fot. 1A). Tak przygotowaną biocenozę drobnoustrojów wykorzystano jako *inoculum* modelowego układu do prowadzenia testu bioremediacji. Do tego celu wykonano eksperymentalną instalację ułamkowo-techniczną, składającą się z: zestawu ośmiu pojemników (beczek PP) o pojemności 160 dm³ każda, wyposażonych w układ napowietrzania drobnopęcherzykowego (dyfuzory talerzowe), zestawu króćców, złączy pneumatycznych, węży transportujących powietrze, rotametrów oraz systemu odpowietrzającego, otworów inspekcyjnych do kontroli parametrów procesowych i pobierania próbek (fot. 1B). Beczki napelniono odciekami Mix rozcieńczonym dwukrotnie i zaszczepiono zawiesiną o początkowej gęstości biomasy $5,0 \times 10^7$ jtk/cm³. W każdym z pojemników testowych zaobserwowano gwałtowny rozwój gęstwy bakteryjnej, uzyskując po trzech dniach liczebność w zakresie $0,21 \times 10^9$ – $1,45 \times 10^9$ jtk/cm³. Po 10 dniach biologicznego oczyszczania wykonano oznaczenia ChZT (spadek z początkowej wartości 10 418 mg O₂/dm³ do 2565 mg O₂/dm³) oraz zawartości poszczególnych zanieczyszczeń organicznych. W raportach analitycznych REMEA udokumentowano spektakularne obniżenie się poziomu wszystkich zanieczyszczeń, w tym 99,9% w przypadku indeksu fenolowego, co wskazuje na wydajną biodegradację.



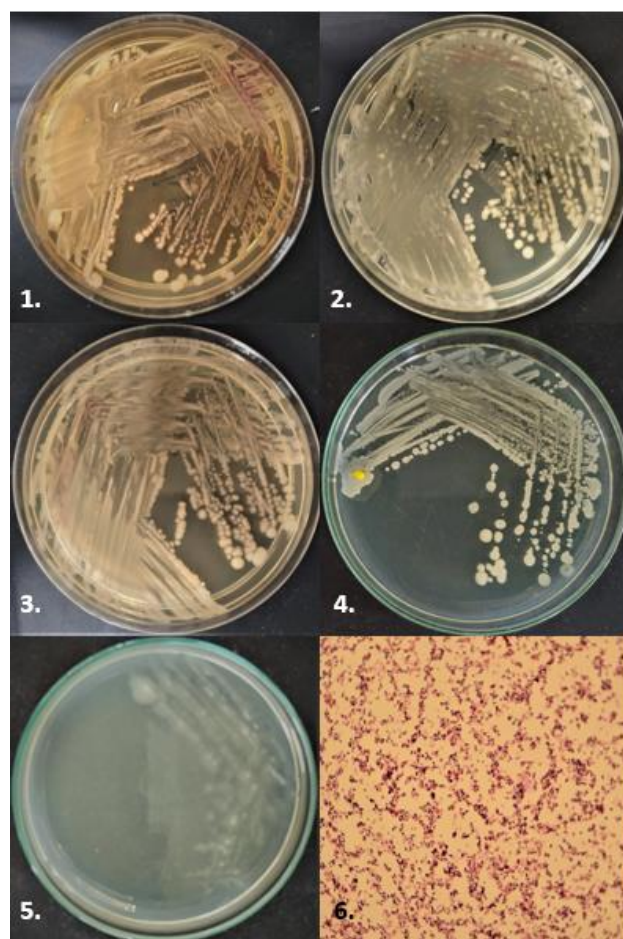
Fot. 1. Test bioremediacji odcieku Mix ze stawu Kalina: A – laboratoryjne hodowle biocenz drobnoustrojów autochtonicznych (KAL-AUTO) w warunkach presji selekcyjnej, B – praca semitechnicznej instalacji eksperymentalnej dwa dni po zaszczepieniu konsorcjami drobnoustrojów

Po zakończeniu doświadczenia, konsorcjum drobnoustrojów zawierające najaktywniejsze szczepy bakterii, w pełni zaadaptowane i najlepiej dostosowane do środowiska konkretnych ksenobiotyków stawu Kalina, poddano analizom diagnostycznym w pracowni Centrum Badań Mikrobiologicznych i Autoszczepionek im. dr. Jana Bobra w Krakowie. Za pomocą testów biochemicznych i molekularnych oznaczono skład gatunkowy i liczebność mikroorganizmów. Zidentyfikowano pięć szczepów (tab. 1), specjalistyczne analizy wykluczyły jednocześnie obecność drobnoustrojów chorobotwórczych i potencjalnie patogennych. Następnie dokonano atestacji konsorcjum (Atest, 2021), uzyskując certyfikat dopuszczający do zastosowań w warunkach środowiskowych pod nazwą Biopreparat REMEA-K1. Otrzymany produkt, według opisu, przeznaczony jest

do wspomagania procesów bioremediacji ścieków, osadów i gruntów zanieczyszczonych substancjami organicznymi, w tym związkami fenolowymi oraz ich pochodnymi. Biopreparat REMEA-K1 i wyosobnione monokultury bakterii zostały zdeponowane w banku – kolekcji przemysłowych drobnoustrojów środowiskowych i są przechowywane w warunkach głębokiego zamrożenia (-80°C). Charakterystyczne morfotypy poszczególnych szczepów na szalkach Petriego przedstawiono na fotografii 2.

Tabela 1. Skład gatunkowy i liczebność bakterii wchodzących w skład Biopreparatu REMEA-K1

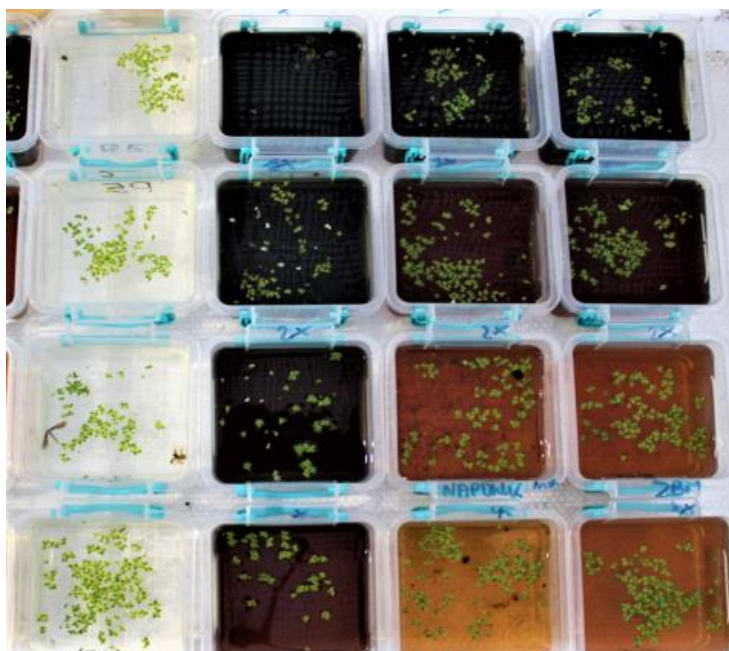
Nazwa gatunkowa	Liczebność w zawiesinie [jtk/cm ³]
<i>Bacillus clausii</i>	$6,0 \times 10^{11}$
<i>Bacillus pumilus</i>	$5,0 \times 10^{10}$
<i>Oceanobacillus profundus</i>	$1,0 \times 10^{10}$
<i>Arthrobacter grandavensis</i>	$2,0 \times 10^9$
<i>Bacillus fordii</i>	$1,0 \times 10^9$



Fot. 2. Mikrobiologiczna charakterystyka Biopreparatu REMEA-K1: kolonie bakterii na podłożu zestalonym baktogarem: 1 – *Bacillus clausii*, 2 – *Bacillus pumilus*, 3 – *Bacillus fordii*, 4 – *Oceanobacillus profundus*, 5 – *Arthrobacter grandavensis*, 6 – przykładowe barwienie metodą Grama, *Bacillus clausii*, preparat mikroskopowy, powiększenie 1000×

Obecnie trwają badania (pod kierunkiem dr inż. Emilii Stańkowskiej) skuteczności aplikacji Biopreparatu REMEA-K1 w warunkach instalacji modelowych REMEA na rewitalizowanym terenie w Świętochłowicach. Wykazano dotąd wysoką efektywność bioprocessową po zaszczepieniu zanieczyszczonej wody aktywnym konsorcjum. Podczas 21-dniowego testu bioremediacji uzyskano 98,8-procentową wydajność obniżenia indeksu fenolowego (z 145,0 do 1,8 mg/dm³) i 95,4-procentową wydajność usuwania sumy WWA (z 4100,0 do 187,0 µg/dm³).

Istotny jest również fakt utraty toksycznych właściwości odcieku Mix po bioremediacji. Wykazały to stosowne testy mikrobiologiczne i ekotoksykologiczne, w tym zwłaszcza test na *P. stratiotes*, w którym nie stwierdzono zmian w morfologii roślin oraz biotest na *Lemna minor* (fot. 3), w którym we wszystkich wariantach inkubacji otrzymano zdrowe rośliny.



Fot. 3. Biotest w odcieku Mix po zakończeniu bioremediacji względem *Lemna minor*; po lewej: warunki kontrolne; po prawej: różne warianty rozcieńczeń Mix – widoczne zielone kolonie członów pędowych wskazują na brak toksyczności

5. PODSUMOWANIE

Silnie zanieczyszczony staw Kalina stanowi poważne zagrożenie środowiskowe, wykluczające spontaniczny powrót życia biologicznego. Identyfikacja mikrobioty autochtonicznej w wodzie, osadach oraz glebie okolicznej haldy, stwarza jednak możliwość podjęcia skutecznej bioremediacji zanieczyszczeń. Bioróżnorodne konsorcja mikrobiologiczne, wyhodowane w oparciu o wyizolowane, ekstremofilne szczepy rodzimych bakterii, przejawiają największy potencjał degradacyjny wobec uciążliwych związków chemicznych, zwłaszcza WWA i fenoli. W warunkach presji selekcyjnej opracowano i wyhodowano specjalistyczny biopreparat, który po zaszczepieniu do zanieczyszczonych odcieków prowadził do proliferacji biomasy bakteryjnej, kosztem degradowanych



związków organicznych. Wykazana wysoka wydajność eliminacji ksenobiotyków i utrata toksyczności w oczyszczonym odcieku stanowi podstawę proponowanej biotechnologii remediacyjnej jako biologicznego elementu kompleksowych działań prowadzących do rewitalizacji i renaturyzacji zdegradowanego obszaru przemysłowego. Uzyskane wyniki wskazują na duże prawdopodobieństwo osiągnięcia najważniejszego kamienia milowego projektu – ekologicznego sukcesu prac remediacyjnych, polegającego na likwidacji zanieczyszczeń i odtworzeniu sprzyjających warunków biotycznych w akwencie.

LITERATURA

- Adomas B., Murawa D. (2006): Ćwiczenia z toksykologii środowiska. Olsztyn, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego.
- Agathos S., Reineke W., Red. (2003): *Biotechnology for the Environment: Soil Remediation*. Dordrecht, Springer.
- Atest (2021): Atest Higieniczny B-BK-60213-0341/21: Biopreparat REMEA-K1, 19 maja 2021 r. Warszawa: Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny.
- Augustynowicz J., Hanus-Fajerska E., Kaszycki P. (2013): Rekultywacja skażonej ziemi i wód metodami fito- i bioremediacji. *Aura*, nr 6, 18-22.
- Błaszczak M. K. (2019): *Biologiczne aspekty oczyszczania ścieków*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Bradshaw C. J. A., Ehrlich P. R., Beattie A., Ceballos G., Crist E., Diamond J., Dirzo R., Ehrlich A. H., Harte J., Harte M. E., Pyke G., Raven P. H., Ripple W. J., Saltré F., Turnbull C., Wackernagel M., Blumstein D. T. (2021): Underestimating the Challenges of Avoiding a Ghastly Future. *Frontiers in Conservation Science*, Vol. 1, 615419.
- Brzeszcz J., Steliga T., Kapusta P., Turkiewicz A., Kaszycki P. (2016): R-Strategist Versus K-Strategist for the Application in Bioremediation of Hydrocarbon-Contaminated Soils. *International Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 106, 41-52.
- Bukowska B., Kowalska S. (2003): The Presence and Toxicity of Phenol Derivatives – Their Effect on Human Erythrocytes. *Current Topics in Biophysics*, Vol. 27(1–2), 43-51.
- Chiu H. Y., Hong A., Lin S. L., Surampalli R. Y., Kao C. M. (2013): Application of Natural Attenuation for the Control of Petroleum Hydrocarbon Plume: Mechanisms and Effectiveness Evaluation. *Journal of Hydrology*, Vol. 505, 126-137.
- Chmst J., Hämmerling M. (2016): Wybór najskuteczniejszej metody rekultywacji zbiorników wodnych z wykorzystaniem metody AHP. *Acta Scientiarum Polonorum. Formatio Circumietus*, Vol. 15(2), 27-39.
- da Silva I. G. S., de Almeida F. C. G., da Rocha e Silva N. M. P., Casazza A. A., Converti A., Sarubbo L. A. (2020): Soil Bioremediation: Overview of Technologies and Trends. *Energies*, Vol. 13(18), 4664.
- Dellagnezze B. M., Vasconcellos S. P., Angelim A. L., Melo V. M. M., Santisi S., Cappello S., Oliveira V. M. (2016): Bioaugmentation Strategy Employing a Microbial Consortium Immobilized in Chitosan Beads for Oil Degradation in Mesocosm Scale. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 107(1), 107-117.
- Durka-Kamińska N. (2016): Analiza zdrowotna pod kątem oddziaływania zanieczyszczeń podłoża gruntowego, osadu dennego oraz zanieczyszczeń wód powierzchniowych na zdrowie ludzi do projektu planu remediacji środowiska gruntowo-wodnego w rejonie stawu Kalina położonego w Świętochłowicach. Ekspertyza naukowo-techniczna. Katowice, EKOID.
- Dyrektywa (2000): Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- EPA Manual (2017): *How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers* (EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007; EPA 510-R-04-002; EPA 510-B-16-005; EPA 510-B-17-003). Washington, D.C., United States Environmental Protection Agency.





- Gajewska M., Obarska-Pempkowiak H., Wojciechowska E. (2010): *Hydrofitowe oczyszczanie wód i ścieków*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Gami A. A., Shukor M. Y., Khalil K. A., Dahalan F. A., Khalid A., Ahmad S. A. (2014): Phenol and Its Toxicity. *Journal of Environmental Microbiology and Toxicology*, Vol. 2(1), 11-23.
- GIOS (2017): *Stan środowiska w Polsce. Sygnały 2016*. Warszawa, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.
- GIOS (2018): *Stan środowiska w Polsce. Raport 2018*. Warszawa, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.
- Grzegorzewska I., Sidel G., Hong-Pożyczka K. (2010): Projekt prac geologicznych na wykonanie trzech studni głębinowych w rejonie stawu Kalina w Świętochłowicach. Kielce, Przedsiębiorstwo Geologiczne.
- Karlen D. L., Rice C. W. (2015): Soil Degradation: Will Humankind Ever Learn? *Sustainability*, Vol. 7(9), 12490-12501.
- Kaszycki P., Czechowska K., Petryszak P., Kołoczek H. (2003b): Konstrukcja efektywnych biocenoz degradujących formaldehyd i jego pochodne w uciążliwych ściekach przemysłowych. *Acta Scientiarum Polonorum Biotechnologia*, T. 2(1-2), 91-103.
- Kaszycki P., Kołoczek H., Wójcik D., Bogacz E., Lubański R. (2003a): Intensywne oczyszczanie ścieków po akcji gaśniczej w zakładach rafineryjnych. *Inżynieria Ekologiczna*, nr 8, 51-58.
- Kaszycki P., Petryszak P., Kołoczek H. (2008): Biological Treatment of Wastewaters Generated by Furniture Industry. 2. Construction of a Specialized Activated Sludge and Optimization of Bioprocess Parameters in Semi-Technical Tests. *Ecological Chemistry and Engineering A*, Vol. 15(11), 1257-1272.
- Kaszycki P., Petryszak P., Pawlik M., Kołoczek H. (2011): Ex Situ Bioremediation of Soil Polluted with Only Waste: The Use of Specialized Microbial Consortia for Process Bioaugmentation. *Ecological Chemistry and Engineering S*, Vol. 18(1), 83-92.
- Kaszycki P., Petryszak P., Przepióra T., Supel P. (2013): Bioremediacja gleby zanieczyszczonej ksenobiotykami z wykorzystaniem autochtonicznych drobnoustrojów glebowych. 1. Podstawy procesu i badania modelowe. *Episteme*, Vol. 20(1), 109-122.
- Kaszycki P., Supel P., Petryszak P. (2014): Bacterial Population Dynamics of Biostimulated Auto- and Allochthonous Microflora in Waste Oily Emulsions from the Metal-Processing Industry. *Journal of Ecological Engineering*, Vol. 15(3), 14-22.
- Kaszycki P., Szumilas P., Kołoczek H. (2001): Biopreparat przeznaczony do likwidacji środowiskowych skażeń węglowodorami i ich pochodnymi. *Inżynieria Ekologiczna*, nr 4, 15-22.
- Kleczkowski A. S. (2001): Ochrona hydrosfery i zasobów wód. W: M. J. Kotarba (Red.), *Przemiany środowiska naturalnego a ekorozwój* (s. 29-47). Kraków, TBPS Geosfera.
- Klimiuk E., Łebkowska M. (2003): *Biotechnologia w ochronie środowiska*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Kołoczek H., Kaszycki P. (2006): Bioremediacja zanieczyszczeń rafineryjnych w środowisku gruntowo-wodnym. W: S. Rychlicki (Red.), *Metody usuwania zanieczyszczeń węglowodorowych ze środowiska gruntowo-wodnego* (s. 119-148). Kraków, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne.
- Kolwzan B. (2005): Bioremediacja gleb skażonych produktami naftowymi wraz z oceną ekotoksykologiczną. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- Kostecki M. (2014): Rekultywacja antropogenicznego zbiornika wodnego Pławniowice metodą usuwania hypolimnionu – studium limnologiczne. *Prace i Studia*, nr 84. Zabrze, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk.
- Kowal A. L., Świdarska-Bróz M. (2009): *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Wyd. 6. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Krawczyk A., Malinowska A., Kaszycki P., Sala A., Petryszak P., Kołoczek H. (2007): In situ Bioremediation of Toxic Organic Water Pollution in the Area of a Fuel Base Using Optimized Microbial Consortia. *Acta Biochimica Polonica*, Vol. 54 S1, 79.
- Kubiak M. S. (2013): Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i żywności. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, Vol. 94(1), 31-36.
- Leahy J. G., Colwell R. R. (1990): Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment. *Microbiological Reviews*, Vol. 54(3), 305-315.





- Luka Y., Highina B. K., Zubairu A. (2018): Bioremediation: A Solution to Environmental Pollution – A Review. *American Journal of Engineering Research*, Vol. 7(2), 101-109.
- Majewska-Durjasz I. (2016): Opinia geotechniczna dla projektu remediacji środowiska gruntowo-wodnego w rejonie stawu Kalina w Świętochłowicach. Ekspertyza przemysłowo-badawcza. Katowice, EKOID.
- Majewska-Durjasz I., Durka-Kamińska N. (2016): Projekt planu remediacji środowiska gruntowo-wodnego w rejonie stawu Kalina w Świętochłowicach. Ekspertyza naukowo-techniczna. Katowice, EKOID.
- McAllister P. M., Chiang C. Y. (1994): A Practical Approach to Evaluating Natural Attenuation of Contaminants in Ground Water. *Groundwater Monitoring and Remediation*, Vol. 14(2), 161-173.
- Meena M. C., Band R., Sharma G. (2015): Phenol and Its Toxicity: A Case Report. *Iranian Journal of Toxicology*, Vol. 8(27), 1222-1224.
- Michałowski M. (2011): Analiza zanieczyszczeń związkami fenolowymi górnego dorzecza Raby i Dunajca oraz ustalenie źródeł emisji tych związków. *Inżynieria Mineralna*, R. 12(1), 19-26.
- Mioduszeński W., Dembek W., Red. nauk. (2009): Woda na obszarach wiejskich. Warszawa, Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi.
- Nałęcz-Jawecki G. (2000): Bioindykacja. Biologiczne metody badania toksyczności środowiska. Warszawa, Wydawnictwo Akademii Medycznej.
- NIK (2016): Tytuł kontroli: Realizacja projektu Oczyszczenie i zabezpieczenie przed wtórną degradacją stawu Kalina oraz rewitalizacja terenu przyległego przez Gminę Świętochłowice. Wystąpienie pokontrolne NIK z 10.06.2016 r., nr LKA 411.013.01/2015 S/15/008. Delegatura w Katowicach, Najwyższa Izba Kontroli.
- Panek P., Ciećko P. (2019): Zanieczyszczenia wód w Polsce – stan śródlądowych wód powierzchniowych i podziemnych. W: M. Gromiec, L. Pawłowski (Red.), *Zanieczyszczenia wód w Polsce. Stan, przyczyny, skutki. Raport. Monografie* (164, 58-80). Lublin, Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska.
- Pasieczna A., Bojakowska I. (2016): Ocena zanieczyszczenia osadów antropogenicznych zbiorników wodnych w centralnej części Wyżyny Katowickiej. *Przegląd Geologiczny*, Vol. 64(10), 806-813.
- Pinkosz J. I., Szuba M., Olszak M. (2016): Opinia geotechniczna dla projektu remediacji środowiska gruntowo-wodnego w rejonie stawu Kalina w Świętochłowicach. Katowice, EKOID.
- Projekt (2020): Projekt POIS.02.05.00-00-0105/16 pn.: „Poprawa, jakość środowiska miejskiego Gminy Świętochłowice – remediacja terenów zdegradowanych i zanieczyszczonych w rejonie stawu Kalina wraz z przywróceniem jego biologicznej aktywności”, prowadzonego w ramach Programu Operacyjnego Infrastruktura i Środowisko 2014–2020, oś priorytetowa II Ochrona środowiska, w tym adaptacja do zmian klimatu, działanie 2.5.: Poprawa jakości środowiska miejskiego; Budowa: R203001.
- Qin G., Gong D., Fan M. Y. (2013): Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soil by Biostimulation Amended with Biochar. *International Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 85, 150-155.
- Rączka J., Skąpski K., Tyc T. (2021): Zasoby wodne w Polsce – ochrona i wykorzystanie. Warszawa, Fundacja Przyjazny Kraj. http://przyjaznykraj.pl/wp-content/uploads/2021/06/Fundacja_Przyjazny_Kraj_Raport_Zasoby-wodne-w-Polsce_29062021.pdf (dostęp 14.05.2022).
- REMEA, Menard (2020): Remediation of the Kalina Pond, Poland. <https://www.remea-group.com/en/focus/remediation-kalina-pond-poland/> (dostęp: 10.05.2022).
- Ripple W. J., Wolf C., Newsome T. M., Galetti M., Alamgir M., Crist E., Mahmoud M. I., Laurance W. F. (2017): World Scientists' Warning to Humanity: A Second Notice. *BioScience*, Vol. 67(12), 1026-1028.
- Rusin M., Marchwińska-Wyrwał E. (2014): Zagrożenia zdrowotne związane ze środowiskowym narażeniem na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). *Medycyna Środowiskowa – Environmental Medicine*, Vol. 17(3), 7-13.
- Ruszczyk A. (2021): Gospodarcze skutki deficytu wody w Polsce. Niedobór wód w Polsce. Zintegrowana Platforma Edukacyjna. <https://zpe.gov.pl/a/przeczytaj/D88N2aJN> (dostęp: 14.05.2022).
- Siwek A. (2015): Sprawozdanie z badań powietrza w rejonie stawu Kalina w Świętochłowicach. Cz. I, nr 1097/UMŚ/15. Katowice, Laboratorium Badań Środowiskowych.
- Supel P., Petryszak P., Kaszycki P. (2013): Bioremediacja gleby zanieczyszczonej ksenobiotykami z wykorzystaniem autochtonicznych drobnoustrojów glebowych: 2. Przykłady i perspektywy zastosowań. *Episteme*, Vol. 20(1), 201-218.





Tkaczyk A. M., Pietrzak M., Kołak G. (2005): Case of the Environment Reclamation in the Region of Kalina Pond in Świętochłowice. Polish Geological Institute Special Papers, Vol. 17, 77-83.

Traczewska T. M. (2011): Biologiczne metody oceny skażenia środowiska. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.

Trojanowicz K., Dusza P., Kaszycki P., Kubica M., Kołoczek H. (2001): Wykorzystanie preparatu bakteryjnego do konstrukcji wyspecjalizowanego osadu czynnego. Charakterystyka procesu biodegradacji zanieczyszczeń w układzie modelowym oczyszczalni ścieków rafinerii nafty „Glimar” S.A. Inżynieria Ekologiczna, nr 4, 52-57.

Ustawa (2017): Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne. Dz. U. 2017 poz. 1566.

van Hamme J. D., Singh A., Ward O. P. (2003): Recent Advances in Petroleum Microbiology. Microbiology and Molecular Biology Reviews, Vol. 67(4), 503-549.

Walker C. H., Sibly R. M., Hopkin S. P., Peakall D. B. (2012): Principles of Ecotoxicology. Boca Raton, CRC Press.

Waraczewska Z., Niewiadomska A., Grzyb A. (2018): Wybrane metody bioremediacji in situ z wykorzystaniem mikroorganizmów. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, T. 18(3), 65-78.

Włodarczyk-Makula M. (2014): Zakresy analiz WWA w elementach środowiska. LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, R. 19(1), 38-42.



Paulina Pietrzyk, Agnieszka Pręgowska, Weronika Urbańska,
Magdalena Osiał

Oczyszczanie wody ze związków organicznych,
szczególnie hormonów, za pomocą nanostruktur



Paulina Pietrzyk¹, Agnieszka Pręgowska¹, Weronika Urbańska², Magdalena Osiał¹

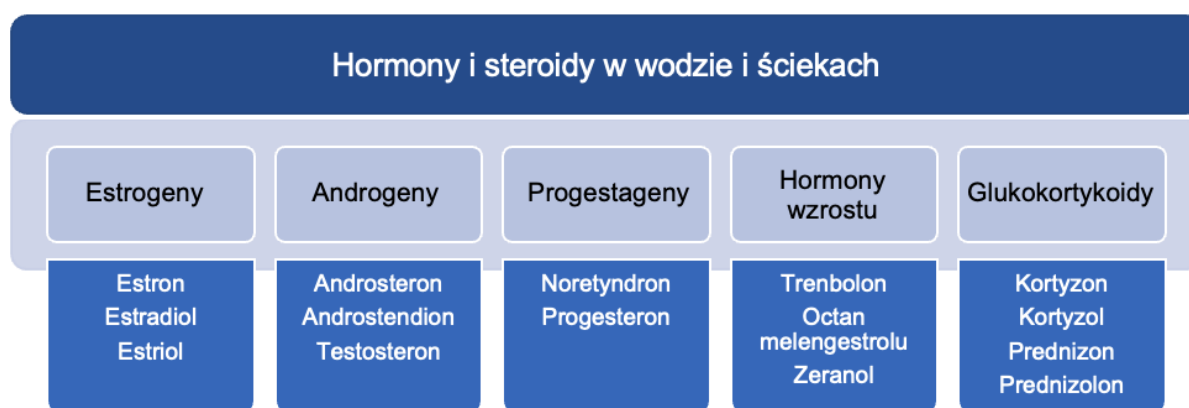
¹Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk

²Politechnika Wrocławska – Wydział Inżynierii Środowiska

Oczyszczanie wody ze związków organicznych, szczególnie hormonów, za pomocą nanostruktur

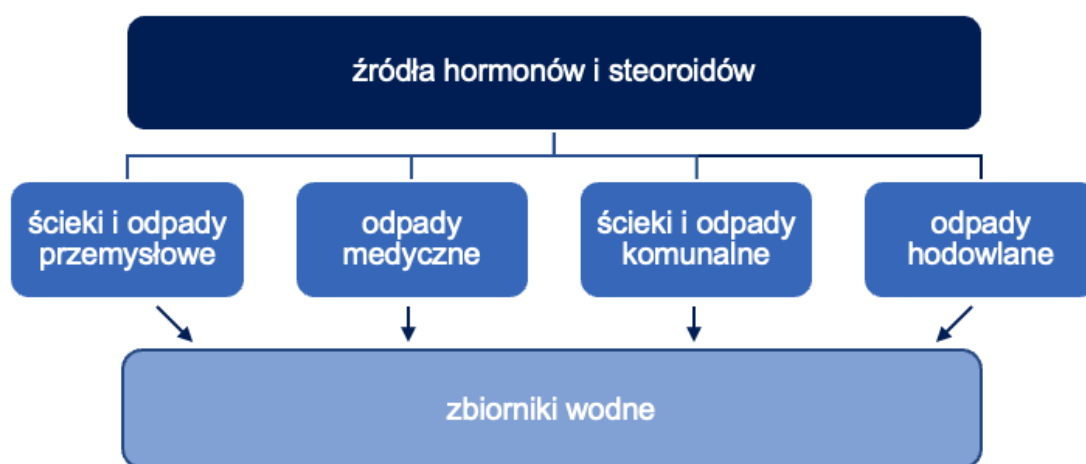
1. WPROWADZENIE

Zanieczyszczenie wody jest jednym z największych wyzwań środowiskowych (Szopińska i in., 2022). Zasoby wody zdanej do picia drastycznie kurczą się, a obecnie stosowane metody jej oczyszczania, choć skuteczne, są nadal niewystarczające. Wśród związków chemicznych stanowiących zanieczyszczenie wody znajdują się m.in. związki pochodzenia farmaceutycznego (Kim i in., 2007; Huerta-Fontela, Galceran i Ventura, 2011), takie jak: antybiotyki, leki przeciwbólowe, antydepresanty, β -blokery, leki nasercowe, leki przeciwhistaminowe, leki psychotropowe, a nawet hormony (Leiviska i Risteela, 2022). Szczególnie ta ostatnia grupa związków, po przedostaniu się do środowiska, może być szkodliwa, powodując zaburzenia gospodarki hormonalnej u ludzi i zwierząt (Gopal i in., 2020; Vieira i in., 2020), w szczególności u organizmów wodnych (Ho i in., 2006; Zhao i in., 2019; Azizi-Lalabadi i Pirsahab, 2021). Wśród najczęściej przyjmowanych hormonów znajdują się m.in. hormony płciowe, tj. estrogen (Dudziak i Luks-Betlej, 2004), estradiol (Newman i in., 2022), progesteron (Bellver i in., 2022), testosteron (Mulrooney, Collins i Darkes, 2021), glukokortykoidy, tj. kortyzon czy kortyzol (Stern i Buttross, 1991), hormony wzrostu, np. trenbolon lub hormony tarczycy, tj. tyroksyna (T₄) i trójjodotyronina (rys. 1). Hormony te różnią się budową chemiczną, lecz w przypadku przedostania się do środowiska, z łatwością przenikają przez błony biologiczne, stanowiąc zanieczyszczenie.



Rys. 1. Rodzaje hormonów, których stężenie wykryto zarówno w ściekach, jak i wodach powierzchniowych i gruntowych

Substancje pochodzenia farmaceutycznego mogą przedostawać się do wody przez m.in. odpady hodowlane, ścieki przemysłowe, odpady komunalne lub wodę z oczyszczalni ścieków (rys. 2), lecz w przypadku hormonów, ich głównym źródłem są metabolity. Długotrwała ekspozycja na działanie tej grupy związków chemicznych prowadzi do negatywnego wpływu na układ hormonalny organizmów żywych, a w konsekwencji w różnym stopniu, do uszkodzenia układu rozrodczego, odpornościowego i nerwowego (Moore i Scott, 1991; Sorensen i Stacey, 1991; Guo i in., 2016). Ich obecność, nawet w małym stężeniu, powoduje przewlekłą toksyczność i zaburzenia endokrynologiczne (Calderon i in., 2021).



Rys. 2. Źródła zanieczyszczenia wody hormonami

Liczne doniesienia literaturowe pokazują, że w zbiornikach wodnych często wykrywane są hormony steroidowe, w szczególności androgeny, estrogeny i hormony kory mózgowej (Szymonik, Lach i Malińska, 2017; Tian i in., 2020). Jednym z najczęściej stosowanych leków steroidowych jest hydrokortyzon (HC), który jest również jednym z kluczowych produktów pośrednich biorących udział w syntezie wielu leków steroidowych (Biju i in., 2012). Hydrokortyzon to również lek glikokortykoidowy, który dzięki swoim właściwościom, takim jak działanie przeciwzapalne, przeciwwirusowe, immunosupresyjne, przeciwwstrząsowe i regulujące (metabolizm glukozy), jest powszechnie stosowany w hodowli zwierząt (Goh, Goh i Lee, 2021). Pozostałości HC znajdują się także w ściekach farmaceutycznych, które zanieczyszczają zbiorniki wodne. Mogą również łatwo przeniknąć do organizmu, powodując otyłość, nadciśnienie, cukrzycę, choroby układu trawiennego i osteoporozę (Liu i in., 2017). Innym związkiem często spotykanym w ściekach, a będącym analogiem hormonu, jest bisfenol A (BPA), który zwiększa ryzyko otyłości, nowotworów, choroby Alzheimera, autyzmu, zmniejszenia płodności oraz powoduje problemy z tarczycą (van der Meer i in., 2021). Z kolei w przypadku organizmów wodnych może wpływać na ich



feminizację (Diamanti-Kandarakis i in., 2009) i rozwój chorób metabolicznych (Nalbone, Cicolella i Laot-Cabon, 2013). Te i inne związki, jako zanieczyszczenie wody, stanowią poważne zagrożenie i konieczne jest ich usuwanie ze środowiska wodnego.

Ze względu na łatwość przenikania przez błony biologiczne i szkodliwość przy długotrwałej ekspozycji na zanieczyszczenia hormonalne w 2015 r. Komisja Europejska wskazała m.in. estriol, 17β -estradiol oraz 17α -etynyloestradiol jako związki wymagające monitorowania w wodzie (Dyrektywa, 2013). Niestety stopień usuwania hormonów z wody nie jest wystarczający i stosowane metody wymagają ulepszenia. W niniejszym rozdziale dokonano przeglądu metod oczyszczania wody z hormonów, z uwzględnieniem stosowania nanomateriałów.

2. USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ

Metody usuwania zanieczyszczeń można podzielić na kilka grup, spośród których najczęściej stosowane są: usuwanie fizyczne, biodegradacja związków oraz wykorzystanie zaawansowanych procesów utleniania chemicznego, do których najczęściej zalicza się (Sires i Brillas, 2012): filtrację, koagulację, chlorowanie i ozonowanie. Oprócz tych technik coraz więcej badań prowadzonych jest w kierunku zastosowania nanomateriałów, takich jak nanomembrany, nanosorbenty (Khansary i in., 2017) i nanofotokatalizatory (Liu i in., 2021), w celu usuwania zanieczyszczeń, nawet przy niskim stężeniu i w różnych warunkach, takich jak zmienne pH, obecność różnych związków chemicznych i różna temperatura (Shah i Rather, 2022).

Jedną z najczęściej stosowanych metod fizycznego usuwania zanieczyszczeń jest filtracja metodą membranową (Nghiem i in., 2004; Roudbari i Rezakazemi, 2018). Membrany są tworzone z substancji o właściwościach filtrujących, takich jak określony ładunek powierzchniowy, wielkość porów i hydrofobowość w kontekście usuwania zawieszonych zanieczyszczeń. Do usuwania hormonów najczęściej stosowana jest mikrofiltracja, która charakteryzuje się wielkością porów w materiale membrany w zakresie od 0,1 do 10 μm i jest zwykle przeprowadzana pod ciśnieniem atmosferycznym. Zmiana ciśnienia podczas filtracji, np. odwrócona osmoza lub wymuszona osmoza, pozwala jednak na usuwanie z wody zanieczyszczeń o innych rozmiarach, dobierając wielkość ciśnienia osmotycznego (Nghiem i Fujioka, 2016). W tym celu najczęściej stosowane są membrany polimerowe (Sivaranjanee i Kumar, 2021). Zapewniają one wysoką porowatość i dużą elastyczność oraz niskie koszty związane z ich stosowaniem. Są jednak bardziej podatne na zanieczyszczenia niż inne rodzaje membran. Wadą tego typu rozwiązania jest również adhezja bakterii na powierzchni membrany, a w konsekwencji, tworzenie się warstwy biofilmu zmniejszającego przepuszczalność membrany i zwiększającego ciśnienie robocze (Mehrabi i in., 2020). W efekcie, z powodu zdolności bakterii, roślin lub glonów do przyczepiania się do mokrych powierzchni pełniących funkcje me-



chaniczne (ang. *biofouling*), pory membrany są częściowo lub całkowicie zablokowane, co zmniejsza przepływ wody, trwałość i wydajność membrany. Alternatywą dla membran polimerowych są membrany kompozytowe łączące polimer z tlenkami metali hamujących rozrost mikroorganizmów na powierzchni membrany (Tagliavini i Schafer, 2018).

Skuteczność filtracji jest zależna od wielkości porów. Usuwanie hormonów steroidowych za pomocą nanofiltracji jest niepełne i zazwyczaj wynosi od 80 do 95% i wymaga zastosowania ciśnienia przepływu wody przez membranę rzędu 10–60 bara (Van Der Bruggen i in., 2004). Z kolei mikrofiltracja i ultrafiltracja wymagają niskich ciśnień, a zakres przepuszczalności od 10 do $> 1000 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ (Masse i in., 2011). Mikrofiltracja i ultrafiltracja nie mogą być używane do adsorpcji hormonów przez wykluczenie sferyczne, ponieważ rozmiar porów membran do mikrofiltracji i ultrafiltracji wynosi 5–200 nm, przez co cząsteczki hormonów z łatwością przenikają przez pory (Semião i Schäfer, 2013). Filtracja jest stosowana do usuwania steroidów, tj. estradiolu, estronu, 17α -etylenonylestradiolu i 17β -estradiolu (Luo i in., 2014) lub kortykosteroidów (Lopez-Fernandez, Martinez i Villaverde, 2012), a jednym z najpopularniejszych sorbentów jest węgiel aktywny (Clouzot i in., 2008; Rivera-Utrilla i in., 2011; Silva, Otero i Esteves, 2012; Patel, Han i Gao, 2015). Materiał ten jest stosowany w postaci granulatu lub filtrów. W zależności od źródła biomasy użytej do przygotowania węgla aktywnego, może on różnić się porowatością i tym samym skutecznością w usuwaniu zanieczyszczeń z wody. Elias i in. (2021) do usuwania estronu i β -estradiolu zastosowali węgiel aktywny otrzymany z łupin orzecha makadamia, uzyskując adsorpcję rzędu $22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Grupa badawcza Esmaeeli porównała węgiel aktywny w postaci granulowanej i sproszkowanej pod względem zdolności do usuwania estradiolu i progesteronu z roztworów wodnych. Wykazano, że maksymalne właściwości adsorpcyjne węgla aktywnego w postaci proszkowej są wyższe ($123,45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) niż dla węgla aktywnego w postaci granulatu ($119,94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) (Esmaeeli, Gorbanian i Moazezi, 2017). Fuerhacker, Dürauer i Jungbauer (2001) donoszą o wylapywaniu 17β -estradiolu również za pomocą węgla aktywnego i usunięciu do 81% zanieczyszczeń z roztworu. Tagliavini i Shafer (2018) zaproponowali filtry kaskadowe, w których jako adsorbent stosowany jest węgiel aktywny, łącząc ultrafiltrację z nanofiltracją. Takie rozwiązanie zapewniło 76-procentową skuteczność w usuwaniu 17β -estradiolu. W innej pracy wskazano, że zastosowanie kolumny wypełnionej węglem aktywnym jest skuteczniejsze niż stosowanie filtra (Lee i in., 2009).

Sorbent może także być modyfikowany, celem zwiększenia jego skuteczności, np. domieszkowanie żelazem jako katalizatorem stosowanym do usuwania estrogeny (Zhang i in., 2019). Alternatywą dla węgla aktywnego jest grafen i jego tlenki. Efektywność usuwania zanieczyszczeń przy ich zastosowaniu, analogicznie do węgla aktywnego, zależy od wielu



parametrów, np. porowatości materiału, ładunku powierzchniowego czy domieszkowania (Kumari i in., 2021). Grafen można z łatwością modyfikować chemicznie, dzięki czemu jest on często wykorzystywany jako składnik kompozytu do oczyszczania wody, np. modyfikacja polietylenodiaminą i fluoroforem do wylapywania: deksametazonu, estronu, noretyndronu, estradiolu, progesteronu, a nawet mieszaniny hormonów (Chergui i in., 2020). W innej pracy z kolei (Nguyen i in., 2021b) wskazano na wysoką skuteczność użycia nanokompozytów na bazie węgla, w tym wielościennych nanorurek węglowych (ang. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs) do usuwania hormonów. Nguyen i in. (2021a) zastosowali jednościenne nanorurki węglowe do ultrafiltracji hormonów z roztworów wodnych i uzyskali wysoką skuteczność nawet rzędu 50–75% przez adsorpcję na powierzchni filtra. Z kolejnych publikacji (Joseph i in., 2011; Zaib i in., 2012) dowiadujemy się także o wysokiej skuteczności stosowania jednościennych nanorurek węglowych zarówno do usuwania hormonów, jak i analogów hormonów, tj. bisfenolu A. Wielościenne nanorurki węglowe także zostały wskazane jako skuteczne sorbenty do wylapywania 17β -estradiolu (Sun i Zhou, 2014). Jiang i in. (2016) oraz Gautam, Singh i Tiwari (2022) opisali skuteczne usuwanie 17β -estradiolu za pomocą płatków z tlenku grafenu, zapewniających wysoką absorpcję hormonu na powierzchni nanomateriału. Materiały węglowe są także modyfikowane powierzchniowo (grupy karboksylowe, grupy aminowe) i innymi nanostrukturami, np. CoFe_2O_4 , który jest ferromagnetykiem, dzięki czemu możliwe jest usuwanie sorbentu z wody za pomocą magnesu (Wang i in., 2015). Nanocząstki magnetyczne mogą być także osadzane na innych związkach, np. polimerach, zapewniając nawet 88-procentową skuteczność w usuwaniu hormonów (Xia, Lai i Örmeci, 2013). Ferreira i współpracownicy zaproponowali nanocząstki magnetyczne na bazie tlenku grafenu (GO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jako sorbentu do ekstrakcji do fazy stałej i wstępnego zateżnienia estrogenów (17β -estradiolu i 17α -etynyloestradiolu) w próbkach wody wodociągowej (Ferreira i in., 2020). Uzyskano odzysk od 83 do 98%. W literaturze można znaleźć także opis zastosowania CuFe_2O_4 i nanowłókien dekorowanych tlenkiem ceru (CeO_2) do adsorpcji z 97,5-procentową skutecznością usuwania 17α -etylenoestradiolu (Sobhanardakani i Zandipak, 2018). Połączenie sorbentu nanocząstkami na bazie tlenku żelaza umożliwia także degradację zanieczyszczeń za pomocą procesu Fentona. Proces ten polega na rozkładzie zanieczyszczeń do prostych związków, takich jak CO_2 i H_2O , za pomocą tworzenia wolnych rodników ($\cdot\text{OH}$), powstających np. w wyniku zastosowania H_2O_2 i/lub promieniowania UV w obecności związków żelaza (Rosenfeldt i Linden, 2004; Frontistis i in., 2011; Pinoargote-Chang i in., 2022). Chatzimarkou i Stalikas (2020) przedstawili skuteczność nanokompozytu łączącego tlenek grafenu z nanocząstkami magnetytu Fe_3O_4 do degradacji estriolu z użyciem H_2O_2 . Wykazano, że tlenek grafenu usuwa nawet 200 mg/g hormonu, natomiast połączenie





materiału węglowego z tlenkiem żelaza katalizuje degradację zanieczyszczenia. Oprócz stosowania związków żelaza, degradację hormonów można indukować promieniowaniem UV przy użyciu nanostrukturalnych tlenków metali – półprzewodników. Jednym z przykładów użycia takiego materiału jest ditlenek tytanu (TiO_2) o wysoko rozwiniętej powierzchni (Aeroxide P-25), który został zastosowany do usunięcia 17β -estradiolu, umożliwiając jego eliminację w 67% (Colina-Marquez, Machuca-Martinez i Li, 2015). Miranda-García i in. (2011) opisali zastosowanie TiO_2 na nośniku szklanym do usuwania m.in. progesteronu. Zhang, Zhou i Ning (2007) również zastosowali TiO_2 do degradacji estronu i 17β -estradiolu w roztworach wodnych, uzyskując przy tym 72-procentowy ubytek estronu i 95-procentowy ubytek 17β -estradiolu w czasie dwóch godzin naświetlania. Arthur, Ahern i Patterson (2018) rekomendują użycie tlenku bizmutu zamiast tlenków tytanu do fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń organicznych w roztworach wodnych. Tesař i in. (2022) opracowali tlenek manganu (IV) jako nośnik mikrosilników, zdolnych do przekształcania energii z zewnętrznego pola magnetycznego lub jego otoczenia w ruch z wykorzystaniem tego mechanizmu do degradacji β -estradiolu. Inny proces zaproponowali Lyubimenko i in. (2021), którzy wykorzystali przepływowy reaktor membranowy pokryty Pd(II)-porfiryką do degradacji 17β -estradiolu, usuwając 98% hormonu. Wang i in. (2018) opracowali kompozyt na bazie CdS/BiOI do degradacji 17α -etynyloestradiolu, uzyskując prawie 100-procentową skuteczność usuwania zanieczyszczenia po zaledwie 12 min naświetlania roztworu. Z kolei Arévalo-Pérez i in. (2020) do degradacji 17α -metylotestosteronu zaproponowali układ fotokatalityczny, składający się z nanostrukturalnych tlenków tytanu domieszkowanych gadolinem i samarem ($\text{TiO}_2\text{-Gd}^{3+}$ i $\text{TiO}_2\text{-Sm}^{3+}$). Autorzy ci dowodzili, że aby usunąć zanieczyszczenie z wody, należy zastosować układ 0,3% Sm i TiO_2 otrzymywany w temperaturze 500°C . W innej pracy wskazano, że alternatywą dla ditlenku tytanu może być nanostrukturalny hydroksyapatyt domieszkowany niklem lub kobaltem, który w obecności promieniowania ultrafioletowego lub nadtlenu wodoru usuwa katalitycznie 17α -metylotestosteron, osiągając skuteczność porównywalną lub lepszą niż z użyciem TiO_2 (Savaris, de Matos i Lindino, 2013). Z kolei Ferreira i in. (2018) zastosowali układ $\text{MnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ w postaci folii do degradacji 17α -etylenoestradiolu, uzyskując prawie 90-procentową skuteczność. Han i in. (2012) porównali zdolności fotokatalityczne ZnO i Aeroxide[®] P25 TiO_2 do usuwania estronu znajdującego się w wodzie. Wykazali, że ZnO znacznie szybciej rozkłada estron w wodzie w porównaniu do TiO_2 . Głównie dzięki swej strukturze i defektom krystalicznym, które mogą stanowić miejsca gromadzenia się fotogenerowanych elektronów podczas wzbudzenia optycznego ZnO i poprawiać separację ładunków. Zastosowanie ZnO do degradacji estronu w wodzie spowodowało usunięcie 95% zanieczyszczenia z roztworu w ciągu 40 min. Inny układ





fotokatalityczny zastosowali Pazoki, Parsa i Farhadpour (2016) do degradacji w środowisku wodnym steroidowego hormonu – deksametazonu. W tym celu wykorzystali TiO_2 , domieszkowany jonami srebra (Ag^+) w obecności nadtlenu wodoru, uzyskując ponad 80-procentową skuteczność usuwania hormonu. De Oliveira i in. (2020) zaproponowali nanorurki otrzymywane ze stopu tytanu i wolframu (W) w stosunku wagowym 0,5% W, do fotodegradacji estronu i 17α -etynyloestradiolu w środowisku wodnym. Zastosowany układ pozwala na usunięcie 66% 17α -etynyloestradiolu i ponad 50% estronu w zaledwie 2 min. Yang i in. (2022) zaproponowali nanocząstki srebra do fotodegradacji estronu i 17β -estradiolu. Nanocząstki otrzymano z ekstraktu z pomarańczy jako środka redukującego Ag^+ do Ag^0 . Wydajność usuwania zanieczyszczeń w procesie wyniosła ponad 52% dla estronu i ponad 35% dla estradiolu. Podobne wyniki uzyskali Weng i in. (2022). Mukherjee i in. (2017) opisali zastosowanie Cu_2O , będącego półprzewodnikiem typu p, do fotodegradacji estronu i 17α -etynyloestradiolu, wskazując wysoką skuteczność procesu w zależności od morfologii użytych nanostruktur – nanodruty były efektywniejsze niż inne nanostruktury w kształcie sześciangu lub oktaedru. W innej publikacji przedstawiono połączenie biowęgla z nanostrukturalnym bizmutem i tlenkiem bizmutu $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ jako kompozytu skutecznie degradującego estron (Zhu i in., 2020).

Metody utleniania i fotoutleniania, choć skuteczne, mają jednak pewne ograniczenia. Jednym z największych jest niejednorodność składu zanieczyszczonej wody i obecność cząstek stałych w ściekach, które blokują przenikanie światła słonecznego lub akumulują zanieczyszczenia (Cheng i in., 2017).

Innymi metodami stosowanymi do usuwania hormonów z wody są metody enzymatyczne. W literaturze wykazano wysoką ich skuteczność, dzięki używaniu peroksydazy chrzanowej, lakazy (Auriol i in., 2008) lub innych enzymów (Suzuki i in., 2003; Mao i in., 2010; Eibes i in., 2011; Salcedo i in., 2015). Blázquez i Guieysse (2008) do usuwania 17β -estradiolu i 17α -etynyloestradiolu zastosowali grzyb *Trametes versicolor*; po 24 godzinach usunięto 97% substancji. Wykazano, że lakaza była odpowiedzialna za rozkład ww. związków. Auriol i in. (2006) do usuwania estrogenu i jego pochodnych wykorzystali peroksydazę chrzanową. W ciągu godziny usunięto od 92 do 100% zanieczyszczeń. Stosowanie enzymów ma jednak ograniczenia związane np. z temperaturą lub pH, dlatego też poszukiwana jest alternatywa. Jest nią np. wykorzystanie porowatych nanostruktur, np. materiałów typu MOF (ang. *metal organic frameworks*) na bazie metali i ich związków oraz związków organicznych. Wang i Chen (2020) zaproponowali zastąpienie peroksydazy chrzanowej związkiem na bazie żelaza, umieszczonym na elastycznej matrycy typu MOF, która podobnie jak enzym katalizuje rozpad hormonów, umożliwiając jej usunięcie z wody.





Innym sposobem usuwania hormonów z wody jest stosowanie metod biologicznych. Są one dość powszechnie wykorzystywaną technologią oczyszczania ścieków hodowlanych ze względu na ich sprawdzoną wytrzymałość, wysoką opłacalność i korzystny wpływ na środowisko naturalne (Cheng i in., 2017). Mechanizmy usuwania hormonów, takie jak biodegradacja, biosorpcja lub fotodegradacja, pozwalają na usuwanie nawet śladowych ilości zanieczyszczeń organicznych. Biodegradacja i biosorpcja są stosowane głównie do oczyszczania ścieków pochodzących z hodowli trzody chlewnej, jednak metody te są czasochłonne (Laurent, Casellas i Dagot, 2010). W celu usuwania hormonów z roztworów wodnych zastosowanie znalazły mikroglony, dzięki ich zdolności do pochłaniania zanieczyszczeń (Wang i in., 2019). Ruksrithong i Phattarapattamawong (2017) zbadały zdolności adsorpcji estronu i 17β -estradiolu przez szczepy glonów: *Chlorella vulgaris* i *Scenedesmus obliquus*. Ten drugi szczep glonów początkowe stężenie estronu obniżył o 91%, a 17β -estradiolu o 99%, *Chlorella vulgaris* natomiast odpowiednio o 51% i o 99%. Bano, Malik i Ahammad (2021) użyli mikroglonów do usuwania estradiolu w połączeniu z antybiotykami. Dowodzili, że glony usuwają 91% estradiolu, bez bezpośredniego negatywnego wpływu na wzrost mikroglonów. Liu i in. (2018) do degradacji dietylostybestrolu i 17β -estradiolu użyli szczepu *Raphidocelis subcapitata*, w mieszaninie procent usuwania hormonów wynosił od 51 do 89% w zależności od początkowej zawartości substancji. Inny przykład usuwania hormonów z roztworów wodnych zaproponowali Buarque i in. (2020), którzy opracowali ekstrakcję progesteronu, 17β -estradiolu, estriolu i 17α -etynyloestradiolu. Rozdział polegał na użyciu układów dwufazowych na bazie acetonitrylu i podwójnych cieczy protonowych. Zaletami stosowania cieczy jonowych są: wysoka zdolność solwatacji, wysoka stabilność chemiczna i termiczna, wysoka selektywność, szeroki zakres temperatur cieczy, wysoka przewodność jonowa. Wadą stosowania cieczy jonowych do oczyszczania roztworów jest przede wszystkim wysoki koszt ich produkcji i mała skala zastosowania. W literaturze wskazano ponadto na: zastosowanie metod elektrochemicznych do usuwania lub oznaczania hormonów, np. elektrootlenienie 17β -estradiolu (Yoshihara i Murugananthan, 2009) i estriolu na elektrodzie diamentowej modyfikowanej borem (Santos i in., 2010), utlenianie progesteronu połączonego z traktowaniem roztworu ultradźwiękami oraz promieniowaniem ultrafioletowym (Vidales i in., 2014), utlenianie 17β -estradiolu na elektrodzie platynowej z węgla szklanego lub diamentowej domieszkowanej borem (Brocenschi i in., 2016). Podobnie jak w przypadku cieczy jonowych, stosowanie metod elektrochemicznych jest zwykle kosztowne, co przekłada się na ich niską opłacalność i małą skalę wykorzystania.





3. PODSUMOWANIE

Zanieczyszczenia farmaceutyczne mogą wpływać na jakość oraz właściwości fizyczne i chemiczne wody, stwarzając jednocześnie znaczne zagrożenie dla zdrowia człowieka, zwierząt i stanu całego środowiska. Degradacja substancji, takich jak hormony, może zachodzić w trojaki sposób: (I) całkowita mineralizacja, w rezultacie której powstaje woda i ditlenek węgla, (II) zatrzymanie na powierzchni zastosowanego sorbentu/filtra lub innego ciała stałego lub (III) przekształcenie w inne związki chemiczne pod wpływem częściowej degradacji.

Fizyczne oddzielenie substancji szkodliwych przez chemiczne wytrącanie lub adsorpcję na materiale porowatym, np. filtry na bazie materiałów węglowych, jest stosunkowo proste, ale wiąże się z powstawaniem odpadu wymagającego utylizacji. Degradacja chemiczna może przekształcić zanieczyszczenia w mniej szkodliwe produkty lub doprowadzić do ich całkowitego rozłożenia na wodę i ditlenek węgla. Metody te są jednak bardziej kosztowne niż fizyczne i często wymagają stosowania dodatkowych związków chemicznych. Metody wykorzystujące bakterie lub inne mikroorganizmy wymagają z kolei ściśle kontrolowanych warunków pracy, proces ten charakteryzuje się też wolną kinetyką. Choć każda z metod posiada zalety, nadal poszukiwane są nowe, ekonomiczne i uniwersalne metody umożliwiające oczyszczenie wody, szczególnie powierzchniowej, która zwykle jest bardziej zanieczyszczona niż wody gruntowe.

W podejściu opartym na nanotechnologii wykorzystano nanoadsorbenty, nanokatalizatory i nanofilmy jako nowe produkty do usuwania zanieczyszczeń organicznych. Adsorbujące nanomateriały charakteryzują się dużą powierzchnią, niskimi kosztami, są przyjazne dla środowiska i mają wysokie powinowactwo do cząsteczek nieorganicznych i organicznych. W rozdziale przedstawiono krytyczny przegląd metod usuwania środków farmaceutycznych, w szczególności hormonów, zarówno ze ścieków, jak i zbiorników wodnych, opartych w dużej mierze na nanotechnologii. Wiele z przedstawionych sposobów wymaga optymalizacji do skali przemysłowej.

Technologia membranowa jest ostatnio coraz częściej stosowana do oczyszczania wody, odsalania wody, przetwarzania ścieków, a także ponownego wykorzystania wody. Szeroko stosowane są membrany polimerowe, mimo wad, takich jak *biofouling*. Rozwiązaniem tego problemu może być pokrywanie membran polimerowych nanomateriałami, w szczególności na bazie tlenków metali, np. Ag, Cu, Au, Zn, Cu czy Ti. Ta grupa tlenków wykazuje dodatkowo wysoko toksyczne i antybakteryjne działanie na drobnoustroje (Shaikh i in., 2019). Okazało się również, że proces utleniania Fentona umożliwia osiągnięcie pełnej mineralizacji większości rodzajów zanieczyszczeń, co w rezultacie prowadzi do zredukowania ich do pólproduktów.



Istotnymi wadami tego rozwiązania są m.in. konieczność zapewniania długoterminowej stabilizacji katalizatora i skuteczna regeneracja katod. Innymi metodami biologicznymi stosowanymi do usuwania antybiotyków i hormonów z wody, są biosorpcja i biodegradacja. Pozostałości w oczyszczonych ściekach, a także szlamie konwencjonalnego osadu czynnego i procesów fermentacji beztlenowej mogą nadal stanowić zagrożenie dla środowiska. Wydajność usuwania zanieczyszczeń w przypadku procesów beztlenowych była niższa niż w przypadku procesów tlenowych.

Usuwanie adsorpcyjne zanieczyszczeń farmaceutycznych jest możliwe w skali laboratoryjnej i w przypadku wdrożeń na małą skalę. Tradycyjne metody oczyszczania wody, choć uniwersalne, nie są skuteczne w przypadku zanieczyszczeń hormonalnych. Połączenie filtracji, przy wykorzystaniu membran z zaawansowanymi procesami utleniania, adsorpcji i obróbki biologicznej, wydaje się być jednak właściwym rozwiązaniem dla efektywnego usuwania substancji pochodzenia farmaceutycznego z wody, w szczególności antybiotyków i hormonów. Z problematyką usuwania zanieczyszczeń organicznych wiążą się także nowe wyzwania, którymi są: opracowanie metodologii dokładnego oznaczania i detekcji zanieczyszczeń farmaceutycznych w ekosystemie, formułowanie ścisłych regulacji dotyczących uwalniania zanieczyszczeń farmaceutycznych do środowiska naturalnego oraz przeskalowanie istniejących rozwiązań.

LITERATURA

- Arévalo-Pérez J. C., de la Cruz-Romero D., Cordero-García A., Lobato-García C. E., Aguilar-Elguezabal A., Torres--Torres J. G. (2020): Photodegradation of 17 α -Methyltestosterone Using $\text{TiO}_2\text{-Gd}^{3+}$ and $\text{TiO}_2\text{-Sm}^{3+}$ Photocatalysts and Simulated Solar Radiation as an Activation Source. *Chemosphere*, Vol. 249, 126497.
- Arthur R. B., Ahern J. C., Patterson H. H. (2018): Application of BiOX Photocatalysts in Remediation of Persistent Organic Pollutants. *Catalysts*, Vol. 8(12), 604.
- Auriol M., Filali-Meknassi Y., Adams C. D., Tyagi R. D. (2006): Natural and Synthetic Hormone Removal Using the Horseradish Peroxidase Enzyme: Temperature and pH Effects. *Water Research*, Vol. 40(15), 2847-2856.
- Auriol M., Filali-Meknassi Y., Adams C. D., Tyagi R. D., Noguerol T-N., Piña B. (2008): Removal of Estrogenic Activity of Natural and Synthetic Hormones from a Municipal Wastewater: Efficiency of Horseradish Peroxidase and Laccase from *Trametes Versicolor*. *Chemosphere*, Vol. 70(3), 445-452.
- Azizi-Lalabadi M., Pirsahab M. (2021): Investigation of Steroid Hormone Residues in Fish: A Systematic Review. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 152, 14-24.
- Bano F., Malik A., Ahammad S. Z. (2021): Removal of Estradiol, Diclofenac, and Triclosan by Naturally Occurring Microalgal Consortium Obtained from Wastewater. *Sustainability*, Vol. 13(14), 7690.
- Bellver J., Rodriguez-Varela C., Brandao P., Labarta E. (2022) Serum Progesterone Concentrations Are Reduced in Obese Women on the Day of embryo transfer. *RBMO Reproductive Biomedicine Online*, Vol 45(4), 679-687.
- Biju P., Wang H., Anthes J., McCormick K., Aslanian R., Berlin M., Bitar R., Lim Y.H., Lee Y. J., Prelusky D., Mcleod R., Jia Y., Fernandez X., Lieber G., Jimenez J., Eckel S., House A., Chapman R., Phillips J. (2012): Steroidal C-21 Heteroaryl Thioethers. Part 3: Pregn-4-Eno-[3,2-C]Pyrazole Fused A Ring Modified Steroids as Selective Glucocorticoid Receptor Modulators (Dissociated Steroids). *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, Vol. 22, 3291-3295.
- Blanquez P., Guieysse B. (2008): Continuous Biodegradation of 17 β -Estradiol and 17 α -Ethinylestradiol by *Trametes Versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 150(2), 459-462.





- Brocenschi R. F., Rocha-Filho R. C., Bocchi N., Biaggio S. R. (2016): Electrochemical Degradation of Estrone Using a Boron-Doped Diamond Anode in a Filter-Press Reactor. *Electrochimica Acta*, Vol. 197, 186-193.
- Buarque F. S., Barreto V. S., Soares C. M. F., Souza R. L., Pereira M. M., Lima A. S. (2020): Selective Extraction of Female Hormones Using Aqueous Two-Phase System Composed of Double Protic Ionic Liquid + Acetonitrile. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 508, 112443.
- Calderon A. G., Duan H., Seo K. Y., Macintosh C., Astals S., Li K., Wan J., Li H., Maulani N., Lim Z. K., Yuan Z., Hu S. (2021): The Origin of Waste Activated Sludge Affects the Enhancement of Anaerobic Digestion by Free Nitrous Acid Pre-Treatment. *Science of The Total Environment*, Vol. 795, 148831.
- Chatzimarkou A., Stalikas C. (2020): Adsorptive Removal of Estriol from Water Using Graphene-Based Materials and Their Magnetite Composites: Heterogeneous Fenton-Like Non-toxic Degradation on Magnetite/Graphene Oxide. *International Journal of Environmental Research*, Vol. 14, 269-287.
- Cheng D., Ngo H., Guo W., Liu Y., Zhou J., Chang S., Nguyen D., Bui X., Zhang X. (2017): Bioprocessing for Elimination Antibiotics and from Swine Wastewater. *Science of the Total Environment*, Vol. 621, 1664-1682.
- Chergui S., Rhili K., Poorahong S., Sij M. (2020): Graphene Oxide Membrane Immobilized Aptamer as a Highly Selective Hormone Removal. *Membranes*, Vol. 10, 229.
- Clouzot L., Marrot B., Doumenq P., Roche N. (2008): 17 α -Ethinylestradiol: An Endocrine Disrupter of Great Concern. *Analytical Methods and Removal Processes Applied to Water Purification. A review. Environmental Progress*, Vol. 27, 383-396.
- Colina-Marquez J., Machuca-Martinez F., Li G. (2015): Modeling the Photocatalytic Mineralization in Water of Commercial Formulation of Estrogens 17- β ; Estradiol (E2) and Norgestrel Acetate in Contraceptive Pills in a Solar Powered Compound Parabolic Collector. *Molecules*, Vol. 20(7), 13354-13373.
- de Oliveira M. E., Barroso B. L., de Almeida J., Moraes M. L. L., de Arruda Rodrigues C. (2020): Photoelectrocatalytic Degradation of 17 α -Ethinylestradiol and Estrone under UV and Visible Light Using Nanotubular Oxide Arrays Grown on Ti-0.5wt%W. *Environmental Research*, Vol. 191, 110044.
- Diamanti-Kandarakis E., Bourguignon J. P., Giudice L. C., Hauser R., Prins G. S., Soto A. M., Zoeller R. T., Gore A. C. (2009): Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews*, Vol. 30(4), 293-342.
- Dudziak M., Luks-Betlej K. (2004): Ocena obecności estrogenów – steroidowych hormonów płciowych – w wybranych wodach rzecznych w Polsce. *Ochrona Środowiska*, T. 26(1), 21-24.
- Dyrektywa (2013): Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej. L 226/1.
- Eibes G., Debernardi G., Feijoo G., Moreira M. T., Lema, J. (2011): Oxidation of Pharmaceutically Active Compounds by a Ligninolytic Fungal Peroxidase. *Biodegradation*, Vol. 22(3), 539-550.
- Elias K. D., Ejidike I. P., Mtunzi F. M., Pakade V. E. (2021): Endocrine Disruptors-(Estrone and β -estradiol) Removal from Water by Nutshell Activated Carbon: Kinetic, Isotherms and Thermodynamic studies. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, Vol. 3–4, 100013.
- Esmaceli F., Gorbanian S. A., Moazezi N. (2017): Removal of Estradiol Valerate and Progesterone using Powdered and Granular Activated Carbon from Aqueous Solutions. *International Journal of Environmental Research*, Vol. 11, 695-705.
- Ferreira F. N., Benevides A. P., Cesar D. V., Luna A. S., de Gois J. S. (2020): Magnetic Solid-Phase Extraction and Pre-Concentration of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol in Tap Water Using Maghemite-Graphene Oxide Nanoparticles and Determination via HPLC with a Fluorescence Detector. *Microchemical Journal*, Vol. 157, 104947.
- Ferreira, T. L. B., Garcia L. M. P., Gurgel G. H. M., Nascimento R. M., Godinho M. J., Rodrigues M. H. M., Bomio M. R. D., Motta F. V. (2018): Effects of MnO₂/In₂O₃ Thin Films on Photocatalytic Degradation 17 Alpha-Ethinylestradiol and Methylene Blue in Water. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, 12278-12287.
- Frontistis Z., Xekoukoulotakis N. P., Hapeshi E., Venieri D., Fatta-Kassinou D., Mantzavinos D. (2011): Fast Degradation of Estrogen Hormones in Environmental Matrices by Photo-Fenton Oxidation under Simulated Solar Radiation. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 178, 175-182.
- Fuerhacker M., Dürauer A., Jungbauer A. (2001) Adsorption Isotherms of 17 β -Estradiol on Granular Activated Carbon (GAC). *Chemosphere*, Vol. 44, 1573-1579.





- Gautam R. K., Singh A. K., Tiwari I. (2020): Nanoscale Layered Double Hydroxide Modified Hybrid Nanomaterials for Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 350, 118505.
- Goh S. X. L., Goh E. X. Y., Lee H. K. (2021): Sodium Dodecyl Sulfate-Multi-Walled Carbon Nanotubes-Coated-Membrane Solid Phase Extraction of Glucocorticoids in Aqueous Matrices. *Talanta*, Vol. 221, 121624.
- Gopal G., Sankar H., Natarajan C., Mukherjee A. (2020): Tetracycline Removal Using Green Synthesized Bimetallic nZVI-Cu and Bentonite Supported Green nZVI-Cu Nanocomposite: A Comparative Study. *Journal of Environmental Management*, Vol. 254, 109812-109823.
- Guo P., Xu X., Xian L., Ge Y., Luo Z., Du W., Jing W., Zeng A., Chang C., Fu Q. (2016): Development of Molecularly Imprinted Column-On Line-Two Dimensional Liquid Chromatography for Rapidly and Selectively Monitoring Estradiol in Cosmetics. *Talanta*, Vol. 161, 830-837.
- Han J., Liu Y., Singhal N., Wang L., Gao W. (2012): Comparative Photocatalytic Degradation of Estrone in Water by ZnO and TiO₂ under Artificial UVA and Solar Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 213, 150-162.
- Ho S. M., Tang W. Y., Frausto J. B. D., Prins G. S. (2006): Developmental Exposure to Estradiol and Bisphenol a Increases Susceptibility to Prostate Carcinogenesis and Epigenetically Regulates Phosphodiesterase Type 4 Variant 4. *Cancer Research*, Vol. 66(11), 5624-5632.
- Huerta-Fontela M., Galceran M. T., Ventura F. (2011): Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Hormones Through Drinking Water Treatment. *Water Research*, Vol. 45(3), 1432-1442.
- Jiang L., Liu Y., Zeng G., Xiao F., Hu X., Hu X., Wang H., Li T., Zhou L., Tan X. (2016): Removal of 17 β -estradiol by Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets from Aqueous Solutions: External Influence and Adsorption Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 284, 93-102.
- Joseph L., Heo J. Y., Park Y. G., Joseph R. V. F., Yoon Y. (2011): Adsorption of Bisphenol A and 17 α -ethinyl Estradiol on Single Walled Carbon Nanotubes from Seawater and Brackish Water. *Desalination*, Vol. 28, 68-74.
- Khansary M. A., Mellat M., Saadat S. H., Fasihi-Ramandi M., Kamali M., Taheri R. A. (2017): An Enquiry on Appropriate Selection of Polymers for Preparation of Polymeric Nanosorbents and Nanofiltration/Ultrafiltration Membranes for Hormone Micropollutants Removal from Water Effluents. *Chemosphere*, Vol. 168, 91-99.
- Kim S. D., Cho J., Kim I. S., Vanderford B. J., Snyder S. A. (2007): Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in South Korean Surface, Drinking, and Waste Waters. *Water Research*, Vol. 41(5), 1013-1021.
- Kumari P., Tripathi K. M., Jangir L. K., Gupta R., Awasthi K. (2021): Recent Advances in Application of the Graphene-Based Membrane for Water Purification. *Materials Today Chemistry*, Vol. 22, 100597.
- Laurent J., Casellas M., Dagot C. (2010): Heavy Metals Biosorption on Disintegrated Activated Sludge: Description of a New Equilibrium Model. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 164(1), 63-69.
- Lee S., Lee J. W., Kim S., Park P. K., Kim J. H., Lee C. H. (2009): Removal of 17 β -estradiol by Powdered Activated Carbon – Microfiltration Hybrid Process: The Effect of PAC Deposition on Membrane Surface. *Journal of Membrane Science*, Vol. 326(1), 84-91.
- Leiviska T., Risteela S. (2022): Analysis of Pharmaceuticals, Hormones and Bacterial Communities in a Municipal Wastewater Treatment Plant – Comparison of Parallel Full-Scale Membrane Bioreactor and Activated Sludge Systems. *Environmental Pollution*, Vol. 292(B), 118433.
- Liu L., Chen Z., Zhang J., Shan D., Wu Y., Bai L., Wang B. (2021): Treatment of Industrial Dye Wastewater and Pharmaceutical Residue Wastewater by Advanced Oxidation Processes and Its Combination with Nanocatalysts: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 42, 102122.
- Liu M., Li X., Li J., Wu Z., Wang F., Liu L., Tan X., Lei F. (2017): Selective Separation and Determination of Glucocorticoids in Cosmetics Using Dual-Template Magnetic Molecularly Imprinted Polymers and HPLC. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 504, 124-133.
- Liu W., Chen Q., He N., Sun K., Sun D., Wu X., Duan S. (2018): Removal and Biodegradation of 17 β -Estradiol and Diethylstilbestrol by the Freshwater Microalgae *Raphidocelis Subcapitata*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol. 15(3), 452.
- López-Fernández R., Martínez L., Villaverde S. (2012): Membrane Bioreactor for the Treatment of Pharmaceutical Wastewater Containing Corticosteroids. *Desalination*, Vol. 300, 19-23.





- Luo Y., Guo W., Ngo H. H., Nghiem L. D., Hai F. I., Zhang J., Liang S., Wang X. C. (2014): A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal During Wastewater Treatment. *Science of the Total Environment*, Vol. 473–474, 619–641.
- Lyubimenko R., Cardenas O. I. G., Turshatov A., Richards B. S., Schäfer A. I. (2021): Photodegradation of Steroid-Hormone Micropollutants in a Flow-Through Membrane Reactor Coated with Pd(II)-Porphyrin. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 291, 120097.
- Mao L., Lu J., Gao S., Huang Q. (2010): Transformation of 17 β -Estradiol Mediated by Lignin Peroxidase: The Role of Veratryl Alcohol. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 59(1), 13–19.
- Massé A., Thi H. N., Legentilhomme P., Jaouen P. (2011): Dead-End and Tangential Ultrafiltration of Natural Salted Water: Influence of Operating Parameters on Specific Energy Consumption. *Journal of Membrane Science*, Vol. 380(1–2), 192–198.
- Mehrabi Z., Taheri-Kafrani A., Asadnia M., Razmjou A. (2020): Biezymatic modification of Polymeric Membranes to Mitigate Biofouling. *Separation and Purification Technology*, Vol. 237, 116464.
- Miranda-García N., Suárez S., Sánchez B., Coronado J. M., Malato S., Maldonado M. I. (2011): Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents Using Immobilized TiO₂ in a Solar Pilot Plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 103(3–4), 294–301.
- Moore A., Scott A. P. (1991): Testosterone is a Potent Odorant in Precocious Male Atlantic Salmon (*Salmo Salar* L.) Parr. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, Vol. 332, 241–244.
- Mukherjee I., Mishra A., Saha R., Chatterjee S. (2017): Efficient Degradation of Endocrine Disruptors Using 1D and 3D Copper (I) Oxide Nanostructures. *Chemistry Select*, Vol. 2(22), 6388–6398.
- Mulrooney K. J. D., Collins R., Darkes J. (2021): Testosterone, Identity and the Body: Exploring Cultural Definitions of Disorder. *International Journal of Drug Policy*, Vol. 95, 103366.
- Nalbone G., Cicolella A., Laot-Cabon S. (2013): Endocrine Disruptors and Metabolic Diseases: A Major Public Health Challenge. *Sante Publique*, Vol. 25(1), 45–49.
- Newman M. S., Curran D. A., Mayfield B. P., Saltiel D., Stanczyk F. Z. (2022): Assessment of Estrogen Exposure from Transdermal Estradiol Gel Therapy with a Dried Urine Assay. *Steroids*, Vol. 184, 109038.
- Nghiem L. D., Fujioka T. (2016): Removal of Emerging Contaminants for Water Reuse by Membrane Technology. W: N. P. Hankins, R. Singh (Red.), *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment* (s. 217–247). Amsterdam, Elsevier.
- Nghiem L. D., Manis A., Soldenhoff K., Schäfer A. I. (2004): Estrogenic Hormone Removal from Wastewater Using NF/RO Membranes. *Journal of Membrane Science*, Vol. 242(1–2), 37–45.
- Nguyen M. N., Trinh P. B., Burkhardt C. J., Schäfer A. I. (2021a): Incorporation of Single-Walled Carbon Nanotubes in Ultrafiltration Support Structure for the Removal of Steroid Hormone Micropollutants. *Separation and Purification Technology*, Vol. 264, 118405.
- Nguyen M. N., Weidler P. G., Schwaiger R., Schäfer A. I. (2021b): Interactions Between Carbon-Based Nanoparticles and Steroid Hormone Micropollutants in Water. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 402, 122929.
- Patel S., Han J., Gao W. (2015): Sorption of 17 β -estradiol from Aqueous Solutions on to Bone Char Derived from Waste Cattle Bones: Kinetics and Isotherms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, 1562–1569.
- Pazoki M., Parsa M., Farhadpour R. (2016): Removal of the Hormones Dexamethasone (DXM) by Ag Doped on TiO₂ Photocatalysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4(4), 4426–4434.
- Pinoargote-Chang M. H., Fernández-Andrade A., Zambrano-Intriago L. A., Quiroz-Fernández L. S., Villanueva-Ramos G., Montenegro M. C. B. S. M., Rodríguez-Díaz J. M. (2022): Photo-Fenton Process for the Degradation of Blue 1 Dye and Estradiol Benzoate Hormone in Binary System: Application of Sunlight and UV-C Radiation. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, Vol. 6, 100226.
- Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Gómez-Serrano V., Álvarez P. M., Alvim-Ferraz M. C. M., Dias J. M. (2011): Activated Carbon Modifications to Enhance its Water Treatment Applications: An Overview. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 187(1–3), 1–23.
- Rosenfeldt E. J., Linden K. G. (2004): Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science and Technology*, Vol. 38(20), 5476–5483.





- Roudbari A., Rezakazemi M. (2018): Hormones Removal from Municipal Wastewater Using Ultrasound. *AMB Express*, Vol. 8, 91.
- Ruksrithong C., Phattarapattamawong S. (2019): Removals of Estrone and 17 β -Estradiol by Microalgae Cultivation: Kinetics and Removal Mechanisms. *Environmental Technology*, Vol. 40(2), 163-170.
- Salcedo K., Torres-Ramírez E., Haces I., Ayala M. (2015): Halogenation of β -Estradiol by a Rationally Designed Mesoporous Biocatalyst Based on Chloroperoxidase. *Biocatalysis*, Vol. 1(1), 33-43.
- Santos K. D., Braga O. C., Vieira I. C., Spinelli A. (2010): Electroanalytical Determination of Estriol Hormone Using a Boron-Doped Diamond Electrode. *Talanta*, Vol. 80(5), 1999-2006.
- Savaris D. L., de Matos R., Lindino C. A. (2018): Degradation of 17 α -Methyltestosterone by Hydroxyapatite Catalyst. *Ambiente and Agua*, Vol. 13(1), 2103.
- Semião A. J. C., Schäfer A. I. (2013): Removal of Adsorbing Estrogenic Micropollutants by Nanofiltration Membranes. Part A – Experimental Evidence. *Journal of Membrane Science*, Vol. 431, 244-256.
- Shah A. H., Rather M. A. (2022): Nanoremediation: Role of New Generation Nanomaterials for the Effective Removal of Pharmaceutical Contaminants from Wastewater. W: S. Hameed, S. Rehman (Red.), *Nanotechnology for Infectious Diseases* (s. 419-436). Singapu, Springer.
- Shaikh S., Nazam N., Rizvi S. M. D., Ahmad K., Baig M. H., Lee E. J., Choi I. (2019): Mechanistic Insights into the Antimicrobial Actions of Metallic Nanoparticles and Their Implications for Multidrug Resistance. *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 20(10), 2468.
- Silva C. P., Otero M., Esteves V. (2012): Processes for the Elimination of Estrogenic Steroid Hormones from Water: A Review. *Environmental Pollution*, Vol. 165, 38-58.
- Sirés I., Brillas E. (2012): Remediation of Water Pollution Caused by Pharmaceutical Residues Based on Electrochemical Separation and Degradation Technologies: A review. *Environment International*, Vol. 40, 212-229.
- Sivaranjane R., Kumar P. S. (2021): A Review on Remedial Measures for Effective Separation of Emerging Contaminants from Wastewater. *Environmental Technology and Innovation*, Vol. 23, 101741.
- Sobhanardakani S., Zandipak R. (2018): Cerium Dioxide Nanoparticles Decorated on CuFe₂O₄ Nanofibers as an Effective Adsorbent for Removal of Estrogenic Contaminants (Bisphenol A and 17- α Ethinylestradiol) from Water. *Separation Science and Technology*, Vol. 53, 2339-2351.
- Sorensen P. W., Stacey N. E. (1999): Evolution and Specialization of Fish Hormonal Pheromones. W: R. E. Johnston, D. Muller-Schwartz, P. W. Sorensen (Red.), *Advances in Chemical Signals in Vertebrates* (s. 15-47). New York, USA, Kluwer Academic/Plenum.
- Stern G. A., Buttross M. (1991): Use of Corticosteroids in Combination with Antimicrobial Drugs in the Treatment of Infectious Corneal Disease. *Ophthalmology*, Vol. 98(6), 847-853.
- Sun W., Zhou K. (2014): Adsorption of 17 β -estradiol by Multi-Walled Carbon Nanotubes in Natural Waters With or Without Aquatic Colloids. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 258, 185-193.
- Suzuki K., Hirai H., Murata H., Nishida T. (2003): Removal of Estrogenic Activities of 17 β -Estradiol and Ethinylestradiol by Ligninolytic Enzymes from White Rot Fungi. *Water Research*, Vol. 37(8), 1972-1975.
- Szopińska M., Potapowicz J., Jankowska K., Luczkiewicz A., Svahn O., Bjorklund E., Nannou C., Lambropoulou D., Polkowska Ż. (2022): Pharmaceuticals and Other Contaminants of Emerging Concern in Admiralty Bay as a Result of Untreated Wastewater Discharge: Status and Possible Environmental Consequences. *Science of The Total Environment*, Vol. 835, 155400.
- Szymonik A., Lach J., Malińska K. (2017): Fate and Removal of Pharmaceuticals and Illegal Drugs Present in Drinking Water and Wastewater. *Ecological Chemistry and Engineering S*, Vol. 24(1), 65-85.
- Tagliavini M., Schäfer A. I. (2018): Removal of Steroid Micropollutants by Polymer-Based Spherical Activated Carbon (PBSAC) Assisted Membrane Filtration. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 353, 514-521.
- Tesar J., Ussia M., Alduhaish O., Pumera M. (2022): Autonomous Self-Propelled MnO₂ Micromotors for Hormones Removal and Degradation. *Applied Materials Today*, Vol. 26, 101312.
- Tian X., Song H., Wang Y., Tian X., Tang Y., Gao R., Zhang C. (2020): Hydrophilic Magnetic Molecularly Imprinted Nanobeads for Efficient Enrichment and Highperformance Liquid Chromatographic Detection of 17 β -Estradiol in Environmental Water Samples. *Talanta*, Vol. 220, 121367.





- van der Bruggen B., Vandecasteele C., van Gestel T., Doyen W., Leysen R. (2003): A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production. *Environmental Progress*, Vol. 22(1), 46-56.
- van der Meer T. P., Chung M. K., van Faassen M., Makris K. C., van Beek A. P., Kema I. P., Wolffenbuttel B. H. R., van Vliet-Ostaptchouk J. V., Patel C. J. (2021): Temporal Exposure and Consistency of Endocrine Disrupting Chemicals in a Longitudinal Study of Individuals with Impaired Fasting Glucose. *Environmental Research*, Vol. 197, 110901.
- Vidales M. J. M., Barba S., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M. A. (2014): Coupling Ultraviolet Light and Ultrasound Irradiation with Conductive-Diamond Electrochemical Oxidation for the Removal of Progesterone. *Electrochimica Acta*, Vol. 140, 20-26.
- Vieira W. T., de Farias M. B., Spaoloni M. P., da Silva M. G. C., Vieira M. G. A. (2020): Removal of Endocrine Disruptors in Waters by Adsorption, Membrane Filtration and Biodegradation. A Review. *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 18(4), 1113-1143.
- Wang F., Sun W., Pan W., Xu N. (2015): Adsorption of Sulfamethoxazole and 17 β -estradiol by Carbon Nanotubes/CoFe₂O₄ Composites. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 274, 17-29.
- Wang L., Chen Y. (2020): Luminescence-Sensing Tb-MOF Nanozyme for the Detection and Degradation of Estrogen Endocrine Disruptors. *ACS Applied Materials Interfaces*, Vol. 12(7), 8351-8358.
- Wang L., Xiao H., He N., Sun D., Duan S. (2019): Biosorption and Biodegradation of the Environmental Hormone Nonylphenol By Four Marine Microalgae. *Scientific Reports*, Vol. 9, 5277.
- Wang S., Chen Y., Li L., Long Y., Shi Y., Zhang Y., Jiang F. (2018): Preparation and Characterization of CdS/BiOI Composites with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of 17 α -Ethinyl Estradiol. *Materials Research Bulletin*, Vol. 99, 444-452.
- Weng X., Yang K., Owens G., Chen Z. (2022): Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Three Different Fruit Extracts: Characterization, Formation Mechanism and Estrogen Removal. *Journal of Environmental Management*, Vol. 316, 115224.
- Xia X., Lai E. P. C., Örmeci B. (2013): Duo-Molecularly Imprinted Polymer-Coated Magnetic Particles for Class-Selective Removal of Endocrine-Disrupting Compounds from Aqueous Environment. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 20(5), 3331-3339.
- Yang K., Liu M., Weng X., Owens G., Chen Z. (2022): Fenton-Like Oxidation for the Simultaneous Removal of Estrone and β -Estradiol from Wastewater Using Biosynthesized Silver Nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, Vol. 285, 120304.
- Yoshihara S., Murugananthan M. (2009): Decomposition of Various Endocrine-Disrupting Chemicals at Boron-Doped Diamond Electrode. *Electrochimica Acta*, Vol. 54(7), 2031-2038.
- Zaib Q., Khan I. A., Saleh N. B., Flora J. R. V., Park Y.-G., Yoon Y. (2012): Removal of Bisphenol A and 17 β -Estradiol by Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution: Adsorption and Molecular Modeling. *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 223, 3281-3293.
- Zhang P., Tan X., Liu S., Liu Y., Zeng G., Ye S., Yin Z., Hu X., Liu N. (2019): Catalytic Degradation of Estrogen by Persulfate Activated with Iron-Doped Graphitic Biochar: Process Variables Effects and Matrix Effects. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 378, 122141.
- Zhang Y., Zhou J. L., Ning B. (2007): Photodegradation of Estrone and 17 β -Estradiol in Water. *Water Research*, Vol. 41(1), 19-26.
- Zhao X. M., Grimes K. L., Colosi L. M., Lung W. S. (2019): Attenuation, Transport, and Management of Estrogens: A Review. *Chemosphere*, Vol. 230, 462-478.
- Zhu N., Li C., Bu L., Tang C., Wang S., Duan P., Yao L., Tang J., Dionysiou D. D., Wu Y. (2020): Bismuth Impregnated Biochar for Efficient Estrone Degradation: The Synergistic Effect Between Biochar and Bi/Bi₂O₃ for a High Photocatalytic Performance. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 384, 121258.



Edyta Sierka, Tomasz Iluk, Anna Wieczorek

Porównanie właściwości biomasy roślin z terenów
miejsko-przemysłowych z wybranymi surowcami
biomasowymi pod kątem ich przydatności
dla energetyki





Edyta Sierka¹, Tomasz Iluk², Anna Wieczorek³

¹Uniwersytet Śląski – Wydział Nauk Przyrodniczych – Instytut Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska

²Instytut Technologii Paliw i Energii

³Alumero Metal Components/Systems Sp. z o.o.

Porównanie właściwości biomasy roślin z terenów miejsko-przemysłowych z wybranymi surowcami biomasowymi pod kątem ich przydatności dla energetyki

1. WPROWADZENIE

Postępujące obciążanie środowiska procesami wydobywania i spalania paliw kopalnych, a także deklaracje państw Europy o odchodzeniu od ich wykorzystywania do wytwarzania energii, na rzecz surowców ze źródeł odnawialnych (Dyrektywa, 2018), w tym z biomasy, wymaga poszukiwania jej źródeł i technologii przetwarzania. W przyrodzie biomasa jest najstarszym znanym źródłem energii, wytwarzanym i wykorzystywanym przez organizmy żywe. Biomasa produkowana przez rośliny jest najczęściej wykorzystywana miejscowo, np. w procesach życiowych samych producentów biomasy, głównie roślin, a także przez ich konsumentów. Wykorzystywanie w transformacji gospodarki rozwiązań oparych na procesach zachodzących w przyrodzie (ang. *nature based-solutions*, NBS) tworzy szansę na korzystanie z lokalnych zasobów biomasy do wytwarzania energii niejako „w miejscu” jej powstania (fotosynteza). W skali globu dostępność biomasy jest duża, co potwierdzają przeprowadzone szacunki jej potencjału bioenergetycznego na poziomie globalnym (Offermann i in., 2011), regionalnym, np. w UE (Bentsen i Felby, 2012), a także krajowym (Roberts i in., 2015). Podjęto również próby, wprowadzić nieliczne, oceny ilości biomasy na poziomie lokalnym, określanym też jako miejski (Kraxner, 2016). Ocenia się, że nie ma specjalnych ograniczeń dla występowania biomasy, która jest najmniej kapitałochłonnym źródłem energii odnawialnej i najbardziej perspektywicznym źródłem zielonej energii. W strukturze energetycznego wykorzystania biomasy w UE jest ona najczęściej źródłem ciepła procesowego dla przemysłu i tzw. ciepła niskotemperaturowego (LTH), (Sun i in., 2014).

Biomasa jest zasobem powstającym naturalnie (Fournel i in., 2015) lub jako pozostałość, np. produkcji rolniczej czy gospodarki leśnej, albo odpadem bytowym wytwarzanym przez człowieka (np. oczyszczalnie ścieków i odpady komunalne) (Jiang i in., 2017). Dla potrzeb związanych z wytwarzaniem energii tworzone są monogatunkowe plantacje roślin, np. kukurydzy (*Zea mays* L.) będącej substratem do produkcji biogazu. Rośliny energetyczne uprawiane są na terenach, gdzie występują gorsze jakościowo gleby niż te, na których uprawia się rośliny do produkcji żywności. Z etycznego punktu widzenia uprawa roślin energetycznych nie powinna być przedkładana nad



uprawę roślin przeznaczonych do produkcji żywności, czy innych gatunków roślin, sadzonych dla zachowania bioróżnorodności (Fisher i in., 2014; Mockshell i Kamanda, 2018), co jest celem zrównoważonego rozwoju według ONZ (Report, 2019).

Uprawa roślin dla potrzeb energetyki stwarza wiele problemów środowiskowych, takich jak: erozja, utrata różnorodności biologicznej, wzrost niektórych populacji zwierząt, np. dzików czy zmniejszenie różnorodności krajobrazu. Z uwagi na wymienione zagrożenia, w ostatnich 10 latach znaczenia nabrała koncepcja uprawy mieszanek wieloletnich dzikich roślin (WPM) (von Cossel, 2020). Choć wymagają one zabiegów agrarnych, to wyraźnie przewyższają uprawę kukurydzy pod względem ekonomicznym, np. wydajności produkcji metanu. Jako źródło biomasy, choć w ograniczonym zakresie, rozważa się także wykorzystanie tzw. dzikiej zieleni porastającej tereny nieużytkowane czy miejskie. W województwie śląskim tereny przemysłowe¹ zajmują 22 438 ha (Raport, 2021), przy czym nie na wszystkich istnieją warunki odpowiednie dla porostu roślinności spontanicznej.

Wydaje się, że w ramach rozwoju inteligentnej zielonej gospodarki wykorzystanie biomasy to jeden z kroków wartych rozważenia, bo terenom mogą być nadane nowe funkcje, np. wspierające wytwarzanie energii. W rozdziale przedstawiono właściwości biomasy roślin porastających spontanicznie tereny przemysłowe w porównaniu z biomasą roślin uprawianych w celach energetycznych oraz możliwości jej wykorzystania.

2. CHARAKTERYSTYKA BADANEGO GATUNKU

Jako gatunek modelowy do badania właściwości biomasy roślin porastających spontanicznie tereny przemysłowe i nieużytkowane wybrano trzcinnik piaskowy [*Calamagrostis epigejos* (L.) Roth]. Jest to trawa występująca pospolicie na nieużytkach, odlogach, zrębach czy terenach wilgotnych, ale otwartych. Charakteryzuje się szeroką skalą ekologiczną, dzięki czemu może przystosować się do skrajnych warunków siedliskowych wchodzących w skład różnych zbiorowisk roślinnych (Prach i Wade, 1992). Trzcinnik piaskowy należy do rodziny wiechlinowatych *Poaceae*. Osiąga wysokość 2,0 m i posiada rozbudowane podziemne rozłogi. Płaskie liście tego gatunku mają sze-

¹ Tereny przemysłowe rozumiane (zgodnie z załącznikiem nr 1 do rozporządzenia Ministra Rozwoju, Pracy i Technologii z dnia 27 lipca 2021 r. poz. 1390), jako grunty: 1) zajęte pod budynki przemysłowe lub magazynowe oraz związane z tymi budynkami budowle i urządzenia, w szczególności: wiaty, kotłownie, zbiorniki, przewody naziemne, place składowe, place postojowe i manewrowe, ogrodzenia, śmietniki, składowiska odpadów; 2) położone między budynkami, budowlami i urządzeniami, o których mowa w pkt 1, lub w bezpośrednim sąsiedztwie tych budynków i urządzeń i niewykorzystywane do innego celu, który uzasadniałby zaliczenie ich do innej grupy użytków gruntonych, w tym zajęte pod rabaty i kwietniki; 3) zajęte pod bazy transportowe i remontowe, stacje transformatorowe, naziemne rurociągi, kolektory i wodociągi, hałdy i wysypiska śmieci, ujęcia wody i oczyszczalnie ścieków.



rokość do 1 cm, a kwiatostany postać dużych prostych wiech z 2–4 szorstkimi węzłami u podstawy, niekiedy zabarwionymi na fioletowo (Rebele i Lehmann, 2001). Trzcinnik piaskowy kwitnie od lipca do września. Do wzrostu nie wymaga nawożenia, lecz wykazuje szybsze tempo w zajmowaniu terenu w miejscach, w których gleba ma zasadowe pH. Zauważono, że trawa ta ma tendencję do wykształcania się na terenach przesuszonych (Fijałkowski, Pietras i Urban, 1998) oraz przy stanowiskach występowania ażurowych koron sosen (Patrzalek i in., 2011).

Najkorzystniejszą technologią zbioru wydaje się być ścięcie pędu i rozdrabnianie na miejscu zbioru, co wynika z podatności rośliny na zginanie (Lisowski, 2010). Trzcinnik piaskowy ma bardzo szeroki zakres tolerancji warunków siedliskowych. Masowo występuje na terenach przemysłowych (Rostański i Woźniak, 2007; Woźniak i Cohn, 2007; Stalmachová i Sierka, 2014). Jest to roślina uznawana za chwast w leśnictwie (Sierka i Chmura, 2005) i łąkarstwie (często usuwana mechanicznie).

3. MATERIAŁ I ZASTOSOWANE METODY BADAŃ

3.1. Miejsce pozyskania biomasy

Biomasę trzcinnika piaskowego pozyskano z terenów trzech zwałowisk skały płonnej w centralnej części Wyżyny Katowickiej, zlokalizowanych w Katowicach-Murckach, Mysłowicach-Wesołej i Zabrze – zwałowisko Sośnica (tab. 1) (Pelka-Gościński, 2015).

Tabela 1. Charakterystyka obiektów badań

Lp.	Nazwa obiektu/ lokalizacja: miasto	Kopalnia składująca/ typ składowanego materiału	Rok zakończenia składowania skały płonnej/rekultywacja
1	Zwałowisko Murcki/ Katowice	Murcki	1995/rekultywacja
2	Zwałowisko Wesoła/ Mysłowice	Wesoła/piaskowce, lupki i muły z drobinami węgla	1994/rekultywacja
3	Zwałowisko Sośnica/ Zabrze	Makoszowy i inne	czynne/częściowa rekultywacja

Części nadziemne badanego gatunku zbierano na terenie każdego obiektu, na 10 powierzchniach 1 m × 1 m, które porastał on w przynajmniej 60%. Całość zebranej nadziemnej biomasy trzcinnika na miejscu mieszano i rozdrabniano. Następnie pobierano próbkę o wadze około 1 kg. Próbkę reprezentatywną była wyznaczana w oparciu o metodę kwartowania, zgodnie z normą PN-EN ISO 18135:2017-06 (PN-EN ISO, 2017a).





3.2. Analizy laboratoryjne

Zawartość wilgoci w stanie roboczym oznaczono z wykorzystaniem metody wagowej jako ubytek wagi po umieszczeniu biomasy w suszarce w temperaturze do 105°C. Ciepło spalania i wartość opałową oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 18125:2017-07 (PN-EN ISO, 2017b), a zawartość popiołu i części lotnych w próbce analitycznej zgodnie z PN-EN ISO 18123:2016-01 (PN-EN ISO, 2016) z wykorzystaniem metody termogravimetrycznej (ang. *thermogravimetric analysis*, TGA). Zawartość popiołu w biomase trzcinnika określono po całkowitym spaleniu próbki w atmosferze tlenu i wyprażeniu pozostałego popiołu do stałej masy w temperaturze $550 \pm 5^\circ\text{C}$.

Zawartość wilgoci całkowitej i popiołu w próbce analitycznej, po wysuszeniu do stałej masy w temperaturze $105 \pm 5^\circ\text{C}$, określono na podstawie wagowego ubytku masy.

Do oznaczania składu chemicznego popiołu wykorzystano procedurę badawczą Q/LP/56/B:2016. Jakościową i ilościową identyfikację pierwiastków obecnych w popiele w postaci tlenków uzyskano za pomocą techniki ICP-OES. Zawartość azotu całkowitego określono po wysokotemperaturowym (950°C) spaleniu próbki w czystym tlenie i redukcji NO_x na złożu miedzi detektorem TC. Oznaczenia zawartości węgla całkowitego, wodoru i siarki dokonano po spaleniu próbki (950°C – w przypadku węgla i wodoru, i 1350°C – w przypadku siarki) w czystym tlenie z zastosowaniem detektora podczerwieni IR. Zawartość chloru identyfikowano potencjometrycznie w kalorymetrze z mieszaniną Eschki.

Analiza właściwości fizykochemicznych biomasy badanego gatunku, istotna z punktu widzenia jej wykorzystania w energetyce, została wykonana w akredytowanym Laboratorium Paliw i Węgla Aktywnych Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze.

3.3. Analizy porównawcze

Porównanie właściwości biomasy *Calamagrostis epigejos* i innych surowców biomasowych objęło właściwości istotne z punktu widzenia procesów technologicznych i ilości uzyskiwanej energii (McKendry, 2002), tj.:

- wilgotność,
- ciepło spalania i wartość opałowa,
- zawartość popiołu, jego skład chemiczny i topliwość,
- proporcja węgla związanego i substancji lotnych,
- zawartość metali alkalicznych,
- zawartość wodoru i chloru.



Wartości parametrów *Calamagrostis epigejos* wskazano w oparciu o przeprowadzoną analizę parametrów biomasy. Dla pozostałych surowców, tj. zrębka drzewna, słoma szara, biomasa: wierzby wiciowej *Salix viminalis*, miskanta *Miscantus* spp., spartyny grzebieniastej *Spartina pectinata*, ślazuca pensylwańskiego *Sida hermaphrodita*, mozgi trzcinowatej *Phalaris arudinacea*, rdestowca sachalińskiego *Reynoutria sachalinensis*, dane uzyskano z dostępnych prac publikowanych, notowanych w bazie Scopus i bazie ECN (2013). Dane dla biomasy *Calamagrostis epigejos* pozyskiwanej z siedlisk łąkowych zestawiono w oparciu o informacje zawarte w dostępnych publikacjach. Istotność różnic między parametrami biomasy *Calamagrostis epigejos* z terenów przemysłowych i łąkowych sprawdzono za pomocą testu Wilcozona, przy $p < 0,05$, z wykorzystaniem pakietu STATISTICA 13.0.

4. UZYSKANE WYNIKI

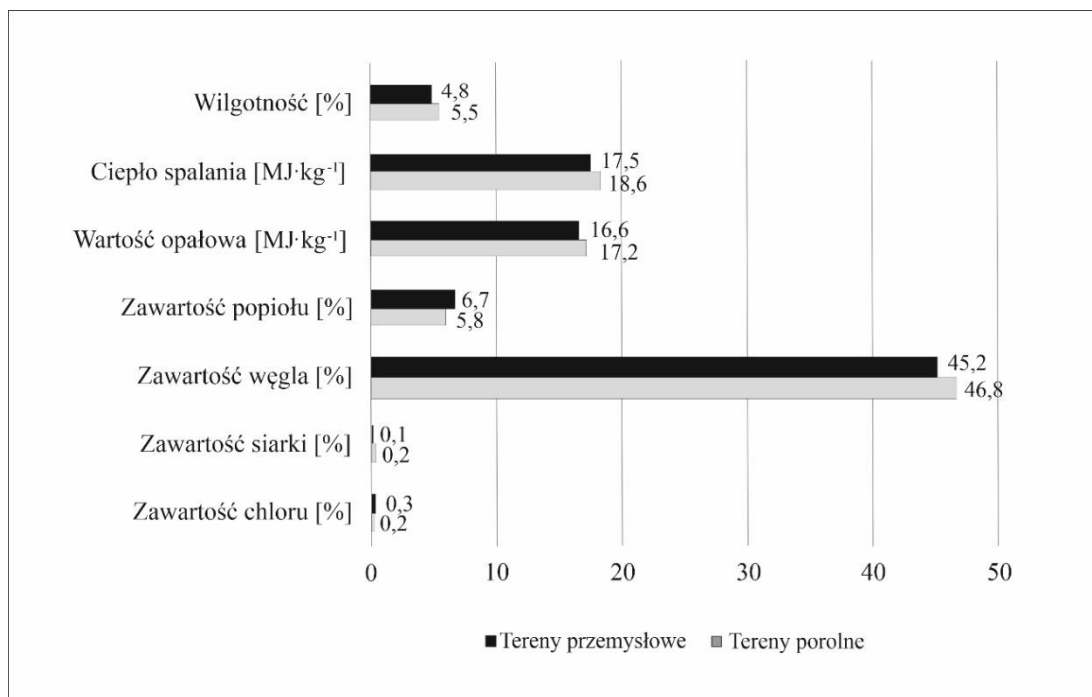
4.1. Właściwości biomasy trzcinnika piaskowego

Biomasa *Calamagrostis epigejos* zawierała 4,8% wilgoci całkowitej, a w stanie analitycznym – 6,3%. Pozostałe parametry wynosiły:

- ciepło spalania – $17\,547\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,
- wartość opałowa – $16\,615\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ w stanie roboczym,
- zawartość popiołu w stanie analitycznym – 6,6%,
- udział procentowy części lotnych – 80,76%,
- zawartość siarki w stanie roboczym i analitycznym – tyle samo, tj. 0,14%,
- zawartość węgla – 45,2%,
- zawartość wodoru całkowitego – 4,94%,
- zawartość azotu w stanie analitycznym – 0,82% (świadczy to o niewielkim zasobie tego pierwiastka w glebie),
- zawartość chloru – 0,26%.

Na rysunku 1 przedstawiono właściwości istotne z punktu widzenia wykorzystania trzcinnika piaskowego do wytwarzania energii z biomasy gatunku modelowego, pochodzącej z terenów przemysłowych i rolnych.





Rys. 1. Parametry biomasy trzcinnika piaskowego z terenów zwałowisk pogórnich i z terenów łąk kośnych (oprac. na podstawie Wieczorek, 2018; Grzelak i in., 2016)

Wartość każdego z analizowanych parametrów była nieco niższa dla biomasy trzcinnika piaskowego pochodzącego z terenów przemysłowych w porównaniu do terenów uprawianych rolniczo – łąk kośnych. Różnice między porównywanymi grupami nie były statystycznie istotne ($p > 0,236$).

4.2. Właściwości wybranych surowców biomasowych

Wartości parametrów trzcinnika piaskowego w zestawieniu z wybranymi surowcami biomasowymi przedstawia tabela 2.



Tabela 2. Porównanie parametrów fizykochemicznych biomasy trzcinnika piaskowego z terenów przemysłowych i wybranych rodzajów biomasy uprawianej/ wykorzystywanej do wytwarzania energii (pogrubioną czcionką oznaczono najwyższe wartości analizowanych parametrów biomasy)

Parametr	Rodzaj biomasy								
	<i>Calamagrostis epigejos</i> ⁽⁷⁾	<i>Zrębka drzewna</i> ⁽¹⁾	<i>Słoma szara</i> ⁽¹⁾	<i>Miscantus spp.</i> ⁽²⁾	<i>Salix viminalis</i> ^(5, 2)	<i>Spartina pectinata</i> ⁽⁶⁾	<i>Sida herma-phrodita</i> ⁽²⁾	<i>Phalaris arundinacea</i> ⁽⁴⁾	<i>Reynoutria sachalinensis</i> ⁽⁵⁾
Wilgotność [%]	4,8	40	15	7,7-31,0	4,9	13	6,9-13,6	7,7	15,9
Ciepło spalania [MJ·kg ⁻¹]	17,5	19	18,7	11,1-16,1	19,3	18,4	7,0-19,2	17,5-19,4	15,3
Wartość opałowa [MJ·kg ⁻¹]	16,6	10,4	14,3-15,4	7,2-16,5	17,85-18,4	17,2	9,0-13,8	17,9	14,4
Zawartość popiołu [%]	6,7	1,05	4,25	2,5	1,85	5,9	5,55	6,4	3,9
Zawartość węgla [%]	45,2	50	44	45,5	47,5	48,9	41,3	46	41
Zawartość części lotnych [%]	70,3	81,8	81,4	71,6	73,1	75,2	bd	71	bd
Zawartość siarki [%]	0,1	0,05	0,05	0,04	0,03	0,23	0,06	0,17	0,06
Zawartość azotu [%]	0,8	0,3	0,3	0,8	0,3	1,11	0,4	1,3	0,5
Zawartość wodoru [%]	4,9	5,2	5,7	5,7	6,7	5,43	6,6	5,7	6,1
Zawartość chloru [%]	0,3	0,02	0,02	0,1	0,02	0,15	0,06	0,6	0,02

⁽¹⁾ Grzybek, Gradziuk i Kowalczyk (2001); ⁽²⁾ Jagustyn, Bątołek-Giesia i Wilk (2011); ⁽³⁾ Patrzalek, Kokowska-Pawłowska i Nowińska, (2012); ⁽⁴⁾ Artyszak (2015); ⁽⁵⁾ Winnicka, Matuszek i Wilk (2010); ⁽⁶⁾ Kowalczyk-Juśko (2013); ⁽⁷⁾ Wieczorek (2018); bd – brak danych.



Biomasa trzcinnika piaskowego zawierała najmniej wody spośród badanych surowców biomasowych, bo zaledwie 4,8%. Wilgotność biomasy traw (miskant, spartyna, mozga) wynosiła od 6,9 do 31,0%, a zrębka drzewna posiadała jej najwięcej, bo aż 50%.

Wartość ciepła spalania dla porównywanych surowców biomasowych, zawierająca się w zakresie od 7,0 do 19,3 MJ · g⁻¹, była najwyższa dla wierzby – 19,3 MJ · g⁻¹, dla trzcinnika natomiast wynosiła 17,5 MJ · g⁻¹. Najwyższą wartość opalową posiadało drewno, czyli wierzba energetyczna (*Salix viminalis*) – średnio 18,12 MJ · kg⁻¹ i zrębka drzewna – 10,4 MJ · kg⁻¹. Dla *Calamagrostis epigejos* wartość opalowa wynosiła 16,3 MJ · kg⁻¹, była więc bardzo zbliżona do innych gatunków badanych traw.

Oznaczona zawartość popiołu w biomasie trzcinnika wynosiła 6,7%, podobnie jak w przypadku innych gatunków traw. Żaden z rodzajów biomasy nie miał mniej niż 40% zawartości węgla. Biomasa trzcinnika piaskowego miała go około 45%, najmniej spośród traw. Natomiast najwięcej tego pierwiastka zawierała zrębka drzewna – 50%. Pod względem zawartości części lotnych, biomasa badanego gatunku miała ich najmniej w porównaniu do badanych rodzajów biomasy – 70,3%. Największe wartości charakteryzowały zrębkę drzewną i słomę szarą – powyżej 80%. Spartina preriowa i mozga trzcinowata przodowały w procentowej zawartości siarki w biomasie, odpowiednio 0,23 i 0,17. Trzcinnik piaskowy posiadał nieco niższą zawartość tego pierwiastka niż mozga trzcinowata, a wyższą niż pozostałe surowce biomasowe, tj. 0,1%.

Zrębka drzewna, słoma szara, ślazowiec pensylwański, wierzba energetyczna, rdestowiec sachaliński zawierały podobną ilość azotu w swoich tkankach (tab. 2). Trzcinnik piaskowy natomiast, tak jak i miskant, miały prawie jednakowe wartości – 0,8%, a najwyższą zawartością azotu charakteryzowała się mozga trzcinowata – 1,33%.

Najwyższą zawartość wodoru stwierdzono u wierzby energetycznej i ślazowca pensylwańskiego, odpowiednio 6,7 i 6,6%. Biomasa trzcinnika piaskowego, jako jedyna z porównywanych, zawierała 4,9% wodoru, pozostałe surowce powyżej 5%. Procentowa zawartość chloru w biomasie trzcinnika piaskowego wynosiła 0,3%, co stanowiło 0,5 zawartości, jaka jest podawana dla biomasy mozgi trzcinowatej – 0,56%. Pozostałe rodzaje biomasy nie wykazywały wartości przekraczających 0,2%.

5. PODSUMOWANIE

Znajomość właściwości biomasy stanowi podstawę oceny jej przydatności do procesów bioenergetycznych czy konwersji chemicznej. Wiadome jest, że właściwości biomasy są zmienne i związane z gatunkami roślin (Tao i in., 2012), a niejednokrotnie z miejscem ich wzrostu czy czasu zbioru biomasy, warunków pogodowych panujących podczas zbioru (Stolarski i in., 2014), czy jej przechowywania (Łazaj i Sierka, 2020). W zależności od miejsca/siedliska zbioru i wielkości





arealu, który porasta lub współwystępowania z innymi gatunkami, biomasa trzcinnika piaskowego może wynosić od $1,22 \text{ Mg} \cdot \text{h}^{-1}$ (Sierka i Kopczyńska, 2014) do $11,1 \text{ Mg} \cdot \text{h}^{-1}$ (Patrzalek i in., 2011). Źródłem biomasy do produkcji energii są najczęściej kosztochłonne zasoby biomasowe zwiększające równocześnie ryzyko inwazji biologicznej i ujednolicenia środowiska oraz zmniejszenia bioróżnorodności (Chapin III i in., 2000). Spontanicznie rozwijające się fitocenozy wykazują natomiast, bez zabiegów agrotechnicznych, potencjał biomasowy dla wytwarzania energii, który wydaje się być znaczny.

Wyniki przeprowadzonej analizy modelowego gatunku porastającego zróżnicowane siedliska (Prach i Wade, 1992) wykazały, że trzcinnik piaskowy jest dobrym źródłem biomasy, którą można wykorzystać w procesach energetycznych. Biomasa ta posiada niską wilgotność, zwłaszcza biomasa zbierana po zakończeniu sezonu wegetacyjnego (Łazaj i Sierka, 2020), co przenosi się na stosunkowo wysoką wartość opałową i ciepło spalania. Struktura jego tkanek pozwala na peletowanie standardowymi urządzeniami, co sprzyja wykorzystaniu zasobów biomasy tego gatunku. Użytkowanie biomasy trzcinnika piaskowego zapobiega temu zagrożeniu. Trzcinnik piaskowy uzyskał pozytywne wyniki w porównaniu z innymi rodzajami biomasy pod względem niskiej wilgotności, wartości opałowej, wysokiej zawartości węgla, ale też znacznie gorsze pod względem niskiej zawartości wodoru i wyższej zawartości chloru. Łazaj i Sierka (2020) wykazały, że przechowywanie biomasy trzcinnika piaskowego w sezonie zimowym, w miejscu jego wzrostu, tj. na zwałowisku, prowadzi do obniżenia procentowej zawartości chloru i siarki w tej biomase, a tym samym do zmniejszenia poziomu emisji do atmosfery oraz zmniejsza prawdopodobieństwo korozji aparatury technologicznej (Ściążko i Zieliński, 2003). Po przechowaniu biomasy do wiosny, zanotowano ponadto wzrost zawartości wodoru w materiale roślinnym, czyli poprawę warunków zapłonu i zwiększenie ciepła spalania (Komorowicz, Wróblewska i Pawłowski, 2009).

Rośliny dziko rosnące, takie jak *Calamagrostis epigejos*, stosunkowo często posiadają duże ilości popiołu (Von Cosel i in., 2018) powstające w wyniku termokonwersji (Robak i Sobolewski, 2010). Jednak zawartość związków chemicznych w biomase trzcinnika nie przekracza norm zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz jakości ziemi (Rozporządzenie, 2002) i popiół powstały po konwersji z powodzeniem może być stosowany w rolnictwie jako nawóz dla roślin, gdyż zawiera najważniejsze dla nich składniki, takie jak: tlenek fosforu(V), tlenek potasu, tlenek wapnia oraz magnezu (Wacławowicz, 2011). Zawartość popiołu jest ujemnie skorelowana z wartością energetyczną, a skład popiołu może w dużym stopniu wpływać na wydajność procesów przetwarzania biomasy. Właściwości biomasy mogą się różnić także w obrębie jednego gatunku, czego nie wykazano, porównując biomasę trzcinnika z dwóch typów siedlisk.





Gaz pochodzący ze zgazowania trzcinnika piaskowego może być wykorzystany jako paliwo, obniżając emisję NO_x do środowiska (Uchman i Werle, 2016). Ponadto jest to gatunek odporny na szkodniki i posiada niewielkie wymagania glebowe, czyli spełnia kryteria dobrej rośliny energetycznej (Artyszak, 2015).

Przedstawione wyniki badań wskazują na możliwość wykorzystania biomasy pochodzącej ze zwałowisk skały płonnej i mogą być realną odpowiedzią na potrzeby energetyczne w skali lokalnej na terenach przekształconych bezpośrednio i pośrednio w wyniku działalności górniczej, podlegających docelowo transformacji społeczno-gospodarczej.

Jak wskazali Patrzalek i in. (2011) tereny przemysłowe (zwłaszcza te nieczynne, jak zwałowiska) stwarzają zagrożenie pożarowe, gdyż trzcinnik piaskowy nie ulega łatwo rozkładowi i jego biomasa zalega w kolejnym sezonie w środowisku. Otrzymane wyniki są bardzo podobne do tych, które otrzymała Patrzalek i in. (2011), badając tereny innych zwałowisk skały płonnej m.in. w Zabrze oraz nieużytkowane tereny porolnicze, a zawartość popiołu była taka sama (6,6%). Porównanie biomasy trzcinnika piaskowego z terenów zwałowisk w przedstawionych badaniach i z terenów łąk kośnych poza regionem Górnego Śląska, wskazuje, że jakość biomasy z terenów przemysłowych jest niższa niż tej pochodzącej z upraw rolniczych.

6. WNIOSKI

1. Zaprezentowane rezultaty badań uzupełniają wiedzę w zakresie właściwości biomasy roślin rosnących na terenach przemysłowych istotnych dla energetyki.
2. Biomasa roślin z terenów przemysłowych może być alternatywą dla upraw roślin energetycznych i może stanowić uzupełnienie zasobów biomasy w skali lokalnej.
3. Uzyskane wyniki badań dają nowe możliwości dla tworzenia innowacyjnego lokalnego rynku biomasy.
4. Poszukiwanie źródeł zasobów biomasy do wytwarzania energii jest zagadnieniem niezwykle aktualnym z uwagi na wzrastające zapotrzebowanie na energię.

LITERATURA

Artyszak D. (2015): Rośliny energetyczne – charakterystyka podstawowych gatunków i ich wykorzystanie w polskiej energetyce. <http://kne.itc.pw.edu.pl/attachments/article/154/Damian%20Artyszak.pdf> (dostęp: 10.03.2022).

Bentsen N. S., Felby C. (2012): Biomass for Energy in the European Union – A Review of Bioenergy Resource Assessments. *Biotechnology for Biofuels*, Vol. 5, 25.

Chapin III F. S., Zavaleta E. S., Eviner V. T., Naylor R. L., Vitousek P. M., Reynolds H. L., Hooper D. U., Lavorel S., Sala O. E., Hobbie S. E., Mack M. C., Díaz S. (2000): Consequences of Changing Biodiversity. *Nature*, Vol. 405, 234-242.

Dyrektywa (2018): Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych. L 328/82.



- ECN (2013): Composition of a Single Material. ECN Phyllis. www.ecn.nl/phyllis/single.html (dostęp: 9.10.2021).
- Fijałkowski D., Pietras T., Urban D. (1998): Zbiorowiska antropogeniczne Sobiborskiego Parku Krajobrazowego, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin – Polonia, Sectio C*, 43(18), 275-311.
- Fischer J., Abson D. J., Van Butsic M., Chappell M. J., Ekroos J., Hanspach J., Kuemmerle T., Smith H. G., von Wehrden H. (2014): Land Sparing Versus Land Sharing: Moving Forward. *Conservation Letters*, Vol. 7(3), 149-157.
- Fournel S., Palacios J. H., Morissette R., Villeneuve J., Godbout S., Heitz, M., Savoie P. (2015): Influence of Biomass Properties on Technical and Environmental Performance of a Multi-Fuel Boiler During On-Farm Combustion of Energy Crops. *Applied Energy*, Vol. 141, 247-259.
- Grzelak M., Gawel E., Murawski M., Waliszewska B., Kniola A. (2016): Warunki siedliskowe, plonowanie i możliwości energetyczne wykorzystania biomasy z dominacją trzcinnika piaskowego (*Calamagrostis epigejos*). *Fragmenta Agronomica*, 33(3), 38-45.
- Grzybek A., Gradziuk P., Kowalczyk K. (2001): *Śloma: energetyczne paliwo*. Warszawa, Wydawnictwo Wieś Jutra.
- Jagustyn B., Bątopek-Giesia N., Wilk B. (2011): Ocena właściwości biomasy wykorzystywanej do celów energetycznych. *Chemik*, T. 65(6), 557-563.
- Jiang Y., van der Werf E., van Ierland E. C., Kerman K. J. (2017): The Potential Role of Waste Biomass in the Future Urban Electricity System. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 107, 182-190.
- Komorowicz M., Wróblewska H., Pawłowski J. (2009): Skład chemiczny i właściwości energetyczne biomasy z wybranych surowców odnawialnych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, nr 40, 402-410.
- Kowalczyk-Juśko A. (2013): Biometryczne i energetyczne parametry spartiny preriowej (*Spartina pectinata* Link.) w trzech pierwszych latach wegetacji. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, R. 21(2), 69-77.
- Kraxner F., Aoki K., Kindermann G., Leduc S., Albrecht F., Liu J., Yamagata Y. (2016): Bioenergy and the City – What Can Urban Forests Contribute? *Applied Energy*, Vol. 165, 990-1003.
- Lisowski A., Red. (2010): *Technologie zbioru roślin energetycznych*. Warszawa, Wydawnictwo SGGW.
- Łazaj A., Sierka E. (2020): Właściwości energetyczne biomasy w zależności od sposobu sezonowania. W: K. Maciąg, J. Jędrzejewska (Red.), *Energetyka i środowisko – stan obecny, alternatywy, możliwości i zagrożenia* (s. 160-167). Lublin, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL.
- McKendry P. (2002): Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 83(1), 37-46.
- Mockshell J., Kamanda J. (2018): Beyond the Agroecological and Sustainable Agricultural Intensification Debate: is Blended Sustainability the Way Forward? *International Journal of Agricultural Sustainability*, Vol. 16(2), 127-149.
- Offermann R., Seidenberger T., Thrän D., Kaltschmitt M., Zinoviev S., Miertus S. (2011): Assessment of Global Bioenergy Potentials. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, Vol. 16, 103-115.
- Patrzałek A., Kokowska-Pawłowska M., Nowińska K. (2012): Wykorzystanie roślin dziko rosnących do celów energetycznych. *Górnictwo i Geologia*, T. 7(2), 177-185.
- Patrzałek A., Kozłowski S., Swędryński A., Trąba C. (2011): Trzcinnik piaskowy jako potencjalna „roślina energetyczna”. Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- Pelka-Gościński J. (2015): Plany zagospodarowania zwałowisk odpadów powęglowych KWK „Murcki” w Katowicach. *Acta Geographica Silesiana*, T. 18, 59-67.
- PN-EN ISO (2016): PN-EN ISO 18123:2016-01. Biopaliwa stałe – Oznaczanie zawartości części lotnych.
- PN-EN ISO (2017a): PN-EN ISO 18135:2017-06. Biopaliwa stałe – Pobieranie próbek.
- PN-EN ISO (2017b): PN-EN ISO 18125:2017-07. Biopaliwa stałe – Oznaczanie wartości opałowej.
- Prach K., Wade P. M. (1992): Population Characteristics of Expansive Perennial Herbs. *Preslia*, Vol. 64, 45-51.
- Raport (2021): Wojewódzkie zbiorcze zestawienie danych dotyczących gruntów. Warszawa, Główny Urząd Geodezji i Kartografii. <http://www.gugik.gov.pl/aktualnosci/2022/18.01.2021-od-1-stycznia-2021-r.-ggk-przygotowuje-zestawienia-zbiorcze-danych-objetach-egib> (dostęp: 10.03.2022).
- Rebele F., Lehmann C. (2001): Biological Flora of Central Europe: *Calamagrostis epigejos* (L.) Roth. *Flora*, Vol. 196(5), 325-344.





Report (2019): The Sustainable Development Goals. United Nations Digital Library. <https://digitallibrary.un.org/record/3812145> (dostęp: 27.04.2022).

Robak J., Sobolewski A. (2010): Wykorzystanie w budownictwie i rolnictwie popiołów ze spalania i zgazowania biomasy i odpadów biodegradowalnych (BiOB). W: P. Bocian, T. Golec, J. Rakowski (Red), Nowoczesne technologie pozyskiwania i energetycznego wykorzystywania biomasy (s. 408-413). Warszawa, Instytut Energetyki.

Roberts J. J., Cassula A. M., Prado P. O., Dias R. A., Balestieri J. A. P. (2015): Assessment of Dry Residual Biomass Potential for Use as Alternative Energy Source in the Party of General Pueyrredón, Argentina. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 41, 568-583.

Rostański A., Woźniak G. (2007): Trawy (Poaceae) występujące spontanicznie na terenie nieużytków przemysłowych. *Fragmenta Floristica et Geobotanica Polonica*, T. 9, 31-42.

Rozporządzenie (2002): Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359.

Sierka E., Chmura D. (2005): Role of *Calamagrostis Epigejos* in Forest Communities of Silesian Upland (S Poland). W: L. Frey (Red.), *Biology of Grasses* (s. 343-352). Kraków, W. Szafer Institute of Botany Polish Academy of Sciences.

Sierka E., Kopczyńska S. (2014): Participation of *Calamagrostis epigejos* (L.) Roth in Plant Communities of the River Bytomka Valley in Terms of its Biomass Use in the Power Industry. *Environmental and Socio-Economic Studies*, Vol. 2(2), 38-44.

Stalmachová B., Sierka E. (2014): Managed Succession in Reclamation of Postmining Landscape. Košice, Technická Univerzita V Košiciach.

Stolarski M. J., Krzyżaniak M., Śnieg M., Słomińska E., Piórkowski M., Filipkowski R. (2014): Thermophysical and Chemical Properties of Perennial Energy Crops Depending on Harvest Period. *International Agrophysics*, Vol. 28(2), 201-211.

Sun Y., Zhang Z., Seetharaman S., Liu L., Wang X. (2014): Characteristics of Low Temperature Biomass Gasification and Syngas Release Behavior Using Hot Slag *RSC Advances*, Vol. 107, 62105-62114.

Ściążko M., Zieliński H., Red. (2003): Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy. Zabrze, Kraków, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN.

Tao G., Lestander T. A., Geladi P., Xiong S. (2012): Biomass Properties in Association with Plant Species and Assortments I: A Synthesis Based on Literature Data of Energy Properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3481-3506.

Uchman W., Werle S. (2016): The Use of Low-Calorific Value Gases in Environmental Protection Engineering. *Architecture Civil Engineering Environment*, Vol. 9(1), 127-132.

von Cossel M. (2020): Renewable Energy from Wildflowers-Perennial Wild Plant Mixtures as a Social-Ecologically Sustainable Biomass Supply System. *Advanced Sustainable Systems*, Vol. 4(7), 2000037.

von Cossel M., Möhring J., Kiesel A., Lewandowski I. (2018): Optimization of Specific Methane Yield Prediction Models for Biogas Crops Based on Lignocellulosic Components Using Non-Linear and Crop-Specific Configurations. *Industrial Crops and Products*, Vol. 120, 330-342.

Wacławowicz R. (2011): Rolnicze wykorzystanie popiołów ze spalania biomasy. Seminarium Zagospodarowanie ubocznych produktów spalania biomasy, Warszawa, 23 listopada 2011. Warszawa, PGNiG.

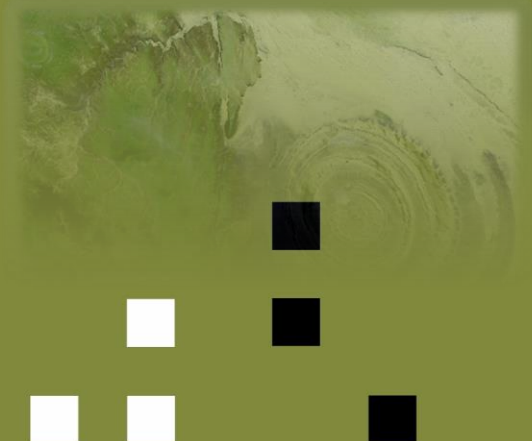
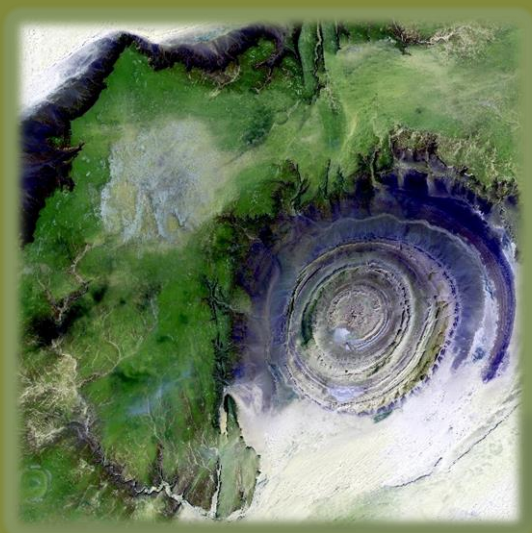
Wieczorek A. (2018): Porównanie właściwości energetycznych *Calamagrostis epigejos* (L.) Roth z innymi wybranymi surowcami biomasowymi pod kątem ich przydatności dla energetyki. Praca licencjacka Katowice, Uniwersytet Śląski (niepublikowana).

Winnicka G., Matuszek K., Wilk B. (2010): Badania właściwości energetycznych, emisyjnych i użytkowych biopaliw uzyskanych ze zbiorów doświadczalnych roślin energetycznych. W: P. Bocian, T. Golec, J. Rakowski (Red.), Nowoczesne technologie pozyskiwania i energetycznego wykorzystywania biomasy (s. 145-158). Warszawa, Instytut Energetyki.

Woźniak G., Cohn E. V. J. (2007): Monitoring of Spontaneous Vegetation Dynamics on Post-Coal Mining Waste Sites in Upper Silesia, Poland. W: R. Sarsby, A. Felton (Red.), *Geotechnical and Environmental Aspects of Waste Disposal Sites* (s. 289-294). London, Taylor and Francis Group.

Agnieszka Pręgowska, Paulina Pietrzyk, Weronika Urbańska,
Magdalena Osial

Sorbenty na bazie biomasy i nanocząstek
magnetycznych do wyłapywania zanieczyszczeń
z wody





Agnieszka Pręgowska¹, Paulina Pietrzyk¹, Weronika Urbańska², Magdalena Osiał¹

¹Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk

²Politechnika Wrocławska – Wydział Inżynierii Środowiska

Sorbenty na bazie biomasy i nanocząstek magnetycznych do wyłapywania zanieczyszczeń z wody

1. WPROWADZENIE

Zanieczyszczenie wody metalami ciężkimi, takimi jak: ołów, chrom, mangan, nikiel, arsen, miedź, kobalt, cynk, kadm i rtęć, stało się w ostatnich latach bardzo poważnym problemem środowiskowym. Substancje te trafiają do wód wraz z opadami atmosferycznymi oraz spływami i ściekami pochodzącymi z różnych gałęzi przemysłu, w szczególności z wytwarzania nawozów, farb, stopów, pigmentów, garbowania skór, produkcji baterii, galwanizacji, górnictwa i wielu innych (Yari i in., 2015). Pewne ilości metali mogą także pochodzić z osadów dennych, w których te zanieczyszczenia są magazynowane (Kowal i Świdorska-Bróż, 2000). Metale ciężkie mają niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka, gdyż akumulują się w organizmie i przyczyniają do rozwoju wielu chorób, w tym zwiększają ryzyko chorób nowotworowych (Ociepa-Kubicka i Ociepa, 2012). Ich szkodliwość zależy od czasu ekspozycji na ich działanie i od ich stężenia, a także od czynników osobniczych, tj. płci czy stanu zdrowia. Należy jednak podkreślić, że długotrwałe narażenie na jony metali ciężkich może prowadzić do akumulacji tych szkodliwych substancji w organizmie i w efekcie do uszkodzenia organów m.in. nerek, wątroby, układu nerwowego oraz przyczynić się do nieprawidłowego funkcjonowania mózgu czy rozwoju chorób nowotworowych (Le i in., 2019). Do metali ciężkich wykrywanych w wodach zalicza się ołów, który powoduje poważne problemy zdrowotne zarówno u dzieci, jak i osób dorosłych, powodując choroby układu nerwowego, zaburzenia koncentracji uwagi, trudności w uczeniu się, problemy behawioralne, opóźniony wzrost, uszkodzenie słuchu i wiele innych powikłań (Farghali i in., 2013). Choć ołów jest coraz rzadziej stosowany w przemyśle, to nadal jest uwalniany do środowiska. Z kolei spożycie wody o dużej zawartości cynku może doprowadzić do problemów neurologicznych i paraliżu. Co więcej, może również powodować trudności w oddychaniu, zawroty głowy, ból w klatce piersiowej i wiele innych objawów (Kaur i Sharma, 2017). Skutkami niepożądanymi występującymi u ludzi są także: bóle brzucha, nudności, biegunka, ospałość i niedokrwistość (Pereira, Gurgel i Gil, 2010). Mogą również pojawiać się skurcze żołądka, wymioty, podrażnienie skóry, a w końcu śmierć (Zwain, Vakili i Dahlan, 2014). Miedź, choć jest mikroelementem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania organizmu, może akumulować się w wątrobie i niekorzystnie wpływać na zdrowie, np. w postaci zaburzeń układu trawiennego.



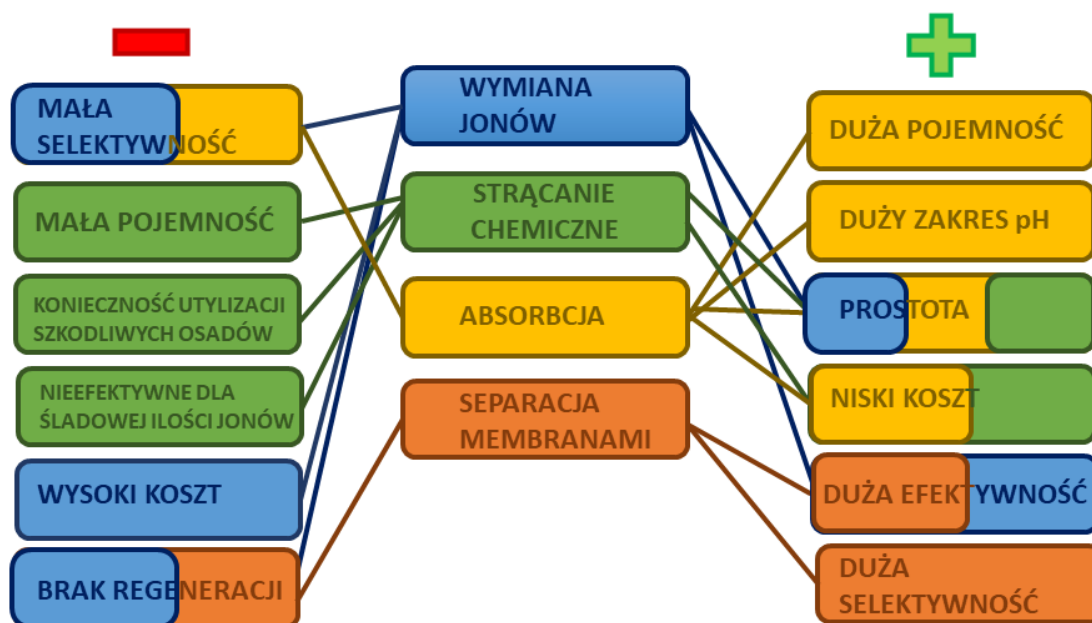
Z kolei chrom, przedostający się do wody głównie w wyniku przetwórstwa metali, produkcji energii, produkcji chemicznej, konserwacji drewna, galwanotechniki lub garbarstwa, niekorzystnie wpływa na fizjologię człowieka, powodując uszkodzenie układu oddechowego i pokarmowego oraz zmiany skórne. Może mieć także działanie kancerogenne. Nieprawidłowe działanie w organizmie wykazuje także arsen, powodując zmiany dermatologiczne (a nawet nowotwory skóry) i kardiologiczne. Dużą toksycznością charakteryzują się także kadm i rtęć. Oba te pierwiastki posiadają zdolność do długotrwałego akumulowania się w organizmie, prowadząc do uszkodzeń wielu narządów (przede wszystkim nerek). Rtęć ma szczególnie niekorzystny wpływ na układ oddechowy i rozrodczy, a kadm – na układ nerwowy. Nadmierne spożycie kobaltu i niklu może mieć działanie kancerogenne (Lesmana i in., 2009; He i in., 2013; Mahurpawar, 2015; Sankhla i in., 2016; Fu i Xi, 2019; Sankhla i Kumar, 2019). Te i inne metale powodują często nieodwracalne zmiany w organizmie. Dopuszczalne normy zawartości metali ciężkich w wodzie przeznaczonej do picia są określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (Rozporządzenie, 2017) (tab. 1). Niestety metale mogą się akumulować, więc nawet gdy są w dopuszczalnych ilościach w wodzie, powinny być usuwane.

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie, 2017)

Metal	Zawartość, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Arsen	10
Chrom	50
Kadm	5
Miedź	2
Nikiel	20
Ołów	10
Rtęć	1

Metale ciężkie mogą być usuwane za pomocą wielu metod. Na rysunku 1 przedstawiono najczęściej stosowane metody chemiczne polegające na wprowadzaniu strącającego środka chemicznego, który umożliwia usunięcie mechaniczne wytrąconego materiału z roztworu. Substancja ta lub mieszanina związków ma reagować z jonami metali ciężkich, w konsekwencji prowadząc do powstania osadów metali, które są w większości nierozpuszczalne, dzięki czemu osad można poddać procesowi filtracji. Metody te, choć skuteczne, dość często są nieekonomiczne, dlatego poszukuje się tańszych sposobów usuwania metali ciężkich z wody. Z kolei skuteczność fizycznych metod separacji metali ciężkich, takich jak separacja magnetyczna (Giakisikli i Anthemidis, 2013; Faraji, Shirani i Rashidi-Nodeh, 2021), separacja elektrostatyczna (Shakoor i in., 2020; Gupta i in., 2020), przesiewanie mechaniczne (Burinskii i Turkin, 2008; Fu

i Wang, 2011) i rozdzielanie grawitacyjne, jest ograniczona ze względu na obecność cząstek stałych, np. mułu, gliny itp. w oczyszczanej wodzie (Gunatilake, 2015; Bolisetty, Peydayesh i Mezzenga, 2019). Inną stosowaną techniką jest metoda wymiany jonowej. Proces ten polega na wymianie anionów i kationów z roztworów, ale jest nieefektywny w stężonych roztworach metali. Proces wymiany jonowej zależy od pH roztworu, który musi być stale monitorowany (Badmus, Oyehan i Saleh, 2021). Metody biologiczne oczyszczania wody, takie jak osad czynny i biologiczne filtry zraszające, nie są w stanie usunąć wszystkich zanieczyszczeń lub ich stosowanie wymaga bardzo długiego czasu (Ozaki, 2004). Metody takie, jak: odwrócona osmoza, wymiana jonowa, ekstrakcja rozpuszczalnikami czy wcześniej wspomniane metody chemiczne, powodują powstawanie produktów ubocznych. Konwencjonalne metody uzdatniania wody nie są w stanie także całkowicie usunąć szkodliwych jonów metali z wody, dlatego prowadzone są intensywne badania nad możliwością ulepszenia obecnych technologii uzdatniania z wykorzystaniem alternatywnych metod oczyszczania, tj. fotokatalizy (Gao i Meng, 2021; Li i in., 2021), metody elektrochemicznej (Maarof, Daud i Aroua, 2016; Yang i in., 2021) i adsorpcji (Joseph i in., 2019; Lesmana i in., 2009), przy użyciu niedrogich materiałów, takich jak różnego rodzaju absorbenty. Adsorpcja jest korzystniejsza niż inne metody, ze względu na stosunkowo prosty przebieg procesu, zdolność do usuwania metali ciężkich, nawet przy ich niskim stężeniu oraz niskie koszty początkowe (Wadhawana i in., 2020).



Rys. 1. Sposoby usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych – ich wady i zalety



Dokonano przeglądu dostępnych metod oczyszczania wody, skupiając się na zanieczyszczeniach metalami ciężkimi oraz na bieżących osiągnięciach związanych z usuwaniem metali toksycznych z roztworów wodnych, w szczególności w obszarze wykorzystania nanotechnologii, w tym kompozytów na bazie biomasy i nanocząstek magnetycznych, idąc z duchem *zero waste*.

2. SORBENTY DO OCZYSZCZANIA ROZTWORÓW WODNYCH Z JONÓW METALI CIĘŻKICH

Skuteczność usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych za pomocą sorbentów zależy od wielu czynników, m.in. temperatury, pH, składu chemicznego sorbentu i zanieczyszczonego roztworu, obecności innych zanieczyszczeń oraz warunków eksperymentu, takich jak pH, czas kontaktu, wielkość cząstek i stężenie zanieczyszczeń (Ali, 2012). Sorbent powinien charakteryzować się wysoką wydajnością wylapywania zanieczyszczeń, zdolnością regeneracji, a także możliwością przeskalowania procesu z zachowaniem niskiej ceny, opłacalnej z punktu widzenia zastosowania przemysłowego (Wadhawana i in., 2020). Ostatnio coraz więcej prac badawczych prowadzonych jest w kierunku stosowania nanomateriałów jako sorbentów do oczyszczania wody m.in. z metali ciężkich (Amin, Alazaba i Mazoor, 2014). Nanomateriały charakteryzują się dużym stosunkiem masy do objętości, co przekłada się na wysoko rozwiniętą powierzchnię i skuteczność absorpcji oraz interakcją z zanieczyszczeniami. Ze względu na małe rozmiary wykazują one również zdolność do głębszego wnikiwania do roztworu, a w konsekwencji do skuteczniejszego oczyszczania roztworów wodnych w porównaniu do konwencjonalnych technologii (Gautam, Madathil i Nair, 2013). Nanocząstki są często wykorzystywane w procesie produkcji membran, umożliwiając kontrolę przepuszczalności zanieczyszczeń (Allabashi i in., 2007), natomiast jako sorbenty proponowane są nanomateriały m.in. nanorurki węglowe, zeolity, biowęgiel itd. (Savage i Diallo, 2005). Przykładowo zeolit pochodzenia naturalnego jest stosowany jako adsorbent dla takich metali ciężkich jak miedź, ołów i kadm (Elboughdiri, 2020). Janani i in. (2022) zaproponowali do usuwania jonów manganu, cynku i miedzi zastosowanie podwójnie utlenionych wielościennych nanorurek węglowych. Innym wydajnym adsorbentem do usuwania metali ciężkich i szlachetnych (tj. złota, srebra, platyny, palladu, rodu i rutenu) w środowisku wodnym jest adsorbent oparty na tlenku grafenu (GO), który charakteryzuje się licznymi tlenowymi grupami funkcyjnymi, dużą powierzchnią właściwą i hydrofilowością (de Beni i in., 2022). Szeroko stosowane w procesie oczyszczania wody z metali ciężkich takich, jak kadm, nikiel i ołów są również kompozyty na bazie tlenku grafenu i naturalnego polimeru – chitozanu, zawierające dodatkowo na powierzchni krzemionkę (Li i in., 2020), w szczególności



charakteryzują się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi w przypadku roztworów wodnych o neutralnych pH oraz niskiej temperaturze, około 10°C. Sorbenty oparte na powszechnie stosowanym węglu aktywnym lub nanorurkach węglowych, fulerenach i grafenie charakteryzują się wysokim stopniem usuwania zanieczyszczeń i stabilnością termiczną (Janani i in., 2022). Istotną wadą węgla aktywnych jest jednak wysoki koszt i ich niepełna regeneracja lub utylizacja, co w konsekwencji prowadzi do znacznego ograniczenia ich stosowania. Alternatywą dla węgla aktywnego mogą być np. tlenki metali. Badania wykazują m.in. skuteczność magnetycznych nanomateriałów na bazie tlenku żelaza (Fe_2O_3 i Fe_3O_4) w usuwaniu arsenu (Yavuz i in., 2006). Antuna-Nieto i in. (2020) zaproponowali regenerowalne sorbenty na bazie Ag i Au, przeznaczone do oczyszczania wody z rtęci, które mogą stanowić konkurencyjne pod względem ekonomicznym rozwiązanie, w stosunku do sorbentów na bazie węgla aktywnego. Nanomateriały węglowe lub metaliczne, choć skuteczniejsze w usuwaniu metali ciężkich z roztworów niż węgiel aktywny, nadal są kosztowne i tym samym nieopłacalne w przypadku stosowania w przemyśle. Istotną wadą sorbentów na bazie nanostruktur są jednak wysokie koszty ich produkcji (Sharma i in., 2009).

Ograniczone możliwości wykorzystania węgla aktywnego przyczyniły się do poszukiwania alternatywnych rozwiązań, np. wykorzystanie odpadów z rolnictwa. Można je stosować jako prekursory do wytwarzania węgla aktywnego lub biowęgla, zarówno bez obróbki chemicznej lub po niej. Dodatkowo są one odnawialne, niedrogie i powszechnie dostępne. Jednym z najczęściej występujących w przyrodzie biopolimerów jest celuloza, której struktura zwiększa porowatość, hydrofobowość i reaktywność chemiczną (Gurnani i Singh, 2004). Surowa celuloza ma zwykle niską selektywność i pojemność adsorpcji dla jonów metali, z tego powodu najczęściej jako biosorbent jest używana zmodyfikowana masa celulozowa (Godage i Gionfriddo, 2020). Celuloza chemicznie modyfikowana przy użyciu etylenodiaminy kwasu tetraoctowego i grup karboksymetylowych, posłużyła do kształtowania włóknistych adsorbentów z liści ananasa ołowiu i kadmu (Yang i in., 2019). Lignoceluloza z kolei posiada grupy funkcyjne: hydroksylowe, karboksylowe i silanolowe, które zwiększają właściwości sorpcyjne biosorbentów (Okoro i in., 2022). Naturalnym biopolimerem, który znalazł zastosowanie w uzdatnianiu wody, jest chitosan, czyli odpad pochodzący z przetwórstwa skorupiaków. Charakteryzuje się on dobrą zdolnością adsorpcji, biodegradowalnością, stabilnością mechaniczną oraz hydrofilowością. Związek ten jest ponadto nietoksyczny i odnawialny (Kaushal i Singh, 2017). Innymi substancjami, które mogą być wykorzystane do oczyszczania ścieków są: zużyta kawa, luffa, *Nannochloropsis oceanica*, odpady rolno-przemysłowe, a nawet kaktusy (Ligarda-Samanez i in., 2022). Ligarda-Samanez i in. (2022) wykazali, że korzystny wpływ na usuwanie metali ciężkich z wody ma zastosowanie biosorbentów bazujących na chwaście *Rumex acetosella*, który jest rośliną bogatą w błonnik i węgiel organiczny.



Obecność grup funkcyjnych, w szczególności: -OH, NH, -CH, -COOH i C=O pozwoliła na selektywne usunięcie około 96% Pb, 6% Zn, 34% Cd i 32% As. Inną korzyścią płynącą z wdrożenia tej metody oczyszczania byłoby zagospodarowanie rośliny, która powoduje straty ekonomiczne w rolnictwie. Prowadzono również prace nad wykorzystaniem jako biosorbentu zmodyfikowanej związkami siarki wełny (Masri i Friedman, 1974), ryżu (Dan i in., 2021), łupin orzechów (Said, Shalmor i Egila, 1992), pleśni pochodzącej z liści (Sharma i Forster, 1993), żelatyny (Petersen i in., 1991), a nawet mchu (Low i in., 1993). W celu usunięcia z roztworów wodnych rtęci zastosowano wełnę modyfikowaną polietylenoiminą (Masri, Reuter i Friedman, 1974) oraz chemicznie modyfikowaną aminami bawełnę (Roberts i Rowland, 1973). W ostatnim czasie wykorzystywano także ziarna słonecznika do wylapywania potencjalnie toksycznych pierwiastków ze środowiska wodnego (Anastopoulos i in., 2021). Ajala i in. (2022) opracowali biosorbent na bazie bagassy z trzciny cukrowej do usuwania jonów Zn^{2+} i bakterii. Bagassa składa się m.in. z celulozy, poliozy i ligniny, dzięki którym możliwe było usunięcie 99% jonów Zn^{2+} i prawie 100% patogenów.

Mimo wysokiej skuteczności w adsorpcji materiałów na bazie nanostruktur, koszt ich produkcji ogranicza przemysłowe zastosowanie tych związków. Wychodząc temu naprzeciw wytwarzane są m.in. kompozyty łączące materiały odpadowe, np. biomasę i tlenki metali, np. ferromagnetyczne, w celu skutecznej sorpcji jonów metali ciężkich oraz magnetycznej separacji zanieczyszczenia i sorbentu z wody. Materiały magnetyczne są również szeroko stosowane do ekstrakcji jonów metali ciężkich z zanieczyszczonych strumieni wodnych. Zewnętrzne pole magnetyczne wykorzystywane w procesie sorpcji pokonuje wiele przeszkód powstałych podczas stosowania konwencjonalnych sorbentów do usuwania jonów metali (Anuradha, Ravi i Yimam, 2018). Zaletą tej metody jest zmniejszenie stopnia oczyszczania ścieków w porównaniu z metodą odczynnikową, wysoka skuteczność oczyszczania, mała ilość osadów odpadowych, nietoksyczny charakter rozpuszczalników oraz brak wymogu dodatkowych środków bezpieczeństwa (Beyaz, Kockar i Tanrisever, 2009). Zużyte sorbenty mogą również zostać wykorzystane jako pigmenty, pasty polerskie, katalizatory i dodatki aglomerujące (Mahzuz i in., 2009). Najbardziej rozpowszechnionym materiałem do otrzymywania cząstek magnetycznych jest żelazo i tlenki żelaza zawierające różnego rodzaju domieszki. Takie związki nie wytwarzają żadnych wtórnych zanieczyszczeń, gdy są wykorzystywane do usuwania jonów metali ciężkie z roztworów wodnych (Kaushal i Singh, 2017). Wydajność absorpcyjną można dodatkowo zwiększyć, dodając ligandy, które zwiększają zdolność dyspersji oraz zapobiegają aglomeracji (Lu i in., 2016). Najbardziej stabilny tlenek żelaza, tj. hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), zastosowano jako absorbent Ni i Cd. Jednak bardziej efektywne okazało się użycie cementowo-porowatych granulek kompozytowych hematytu do



adsorpcji As z roztworów wodnych (Yang i in., 2019). Nanocząstki maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), domieszkowane dodecylosiarczanem sodu, zostały zaproponowane do usuwania jonów chromu ze ścieków syntetycznych (Behera i in., 2020). Innym interesującym rozwiązaniem było użycie, otrzymanych za pomocą pirolizy płomieniowej, superparamagnetycznych nanocząstek maghemitu do usuwania jonów ołowiu, cynku i kadmu z roztworów wodnych (Rajput i in., 2016). Do uzdatniania wody wykorzystano nawet żelazo o zerowej wartościowości, które z powodzeniem zaadsorbowało jony chromu (Song i in., 2019). W oczyszczaniu ścieków znalazły również zastosowanie metale szlachetne, takie jak srebro i złoto (Amin, Alazaba i Manzoor, 2014). Nanocząstki srebra, domieszkowane tlenkiem glinu i kwasem dimerkaptobursztynowym, posłużyły jako baza do utworzenia absorbentu jonów rtęci z zanieczyszczonej wody (Sumesh, Bootharaju i Pradeep, 2011; El-Tawil i in., 2019), z kolei nanocząstki złota zostały pokryte cytrynianem, aby usuwać jony rtęci (Jimenez i in., 2012). Ge i in. (2017) zaproponowali nanocząstki magnetyczne pokryte chitozanem. Na ich powierzchni autorzy unieruchomili komórki *C. util*. Materiał ten służył jako biosorbent do usuwania patuliny z soku pomarańczowego, ze skutecznością ponad 90%. Wang i in. (2016) opracowali nanobiosorbent magnetyczny zbudowany z nanocząstek żelaza pokrytych polidopaminą i chitozanem w celu usuwania jonów Hg(II), Pb(II), Cr(IV), błękitu metylenowego i zieleni malachitowej. Sorbent wykazał się skutecznością usuwania ww. substancji wynoszącą ponad 92%. Z kolei Peng i in. (2010) zastosowali nanocząstki magnetyczne pokryte chitozanem, na powierzchni których zimmobilizowano grzyby *Saccharomyces cerevisiae* w celu sorpcji Cu(II); osiągnięto wydajność przekraczającą 96%. Plohl i in. (2019) zaprojektowali nanokompozyt o rdzeniu magnetycznym na bazie tlenku żelaza pokrytego warstwą porowatej krzemionki. Grupy silanowe na powłoce krzemionkowej zostały dodatkowo zmodyfikowane chemicznie amino-biopolimerem karboksy-metylochitozanem. Nanokompozyt charakteryzował się wysoką zdolnością adsorpcji jonów miedzi około $350 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Z kolei inna grupa badawcza do adsorpcji Pb^{2+} , Mn^{2+} i Cr^{3+} wykorzystala jako adsorbent tlenek żelaza pokryty gumą gellan (Wang i in., 2009). Ayub i in. (2020) zaproponowali biosorbent w postaci kulek na bazie tlenku żelaza pokrytego chitozanem do usuwania As z roztworów wodnych. Autorzy wykazali specjację materiału i wysoką skuteczność usuwania – 99,5% dla As(V) i 99% – dla As(III). Z kolei Mallakpour, Abdolmaleki i Tabesh (2018) opracowali biosorbent w postaci hydrożelu, składający się z nanocząstek węglanu wapnia i gumy tragakantowej do usuwania jonów Pb^{2+} z roztworów wodnych. Proces wspomagano ultradźwiękami, dzięki czemu wydajność adsorpcji ustalono na poziomie 83% dla pH wynoszącego 5. Do usuwania jonów Hg^{2+} z roztworów wodnych Vieira i in. (2021) zaproponowali materiał z biksyną. To innowacyjne rozwiązanie pozwoliło usunąć aż 86% zanieczyszczeń ze ścieków górniczych. W celu sorpcji



jonów Mn^{2+} z roztworów wodnych Ma i in. (2013) zaproponowali nanocząstki wykonane z bocznika ostrygowatego (*Pleurotus ostreatus*), wykazując maksymalną zdolność adsorpcji rzędu $130,625 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Połączenie biomasy z materiałami magnetycznymi, np. ferromagnetycznymi lub superparamagnetycznymi, poprawia efektywność wylapywania zanieczyszczeń z wody i przyspiesza separację sorbentu z roztworu. Foroutan i in. (2022) przedstawili biowęgiel otrzymany z odpadów banana (ang. *banana peel biochar*, BPB), zmodyfikowany tlenkiem żelaza Fe_3O_4 i nanostrukturami na bazie zeolitów ZIF-67 do usuwania jonów kobaltu z wody. Wykazali, że zastosowanie układu BPB/ Fe_3O_4 zapewnia usuwanie Cd^{2+} do $30,33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, podczas gdy dodatkowa modyfikacja kompozytu ZIF-67 pozwala na usunięcie nawet $50,78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ jonów kadmu. Jin i in. (2022) przedstawili kompozyt na bazie lupinek z orzeszków ziemnych i tlenku żelaza, pozwalający na usunięcie nawet $188,68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ Pb^{2+} z roztworu. W innej pracy (Shen i in., 2020) wskazano skuteczne usuwanie jonów Cr(VI) – rzędu $69,77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Pb(II) $62,63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Cd(II) $42,12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ oraz Cu(II) $38,68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ za pomocą kompozytu bazującego na mikroglonach oraz tlenku żelaza, którego skuteczność pochłaniania jonów metali ciężkich jest większa niż dla samego tlenku żelaza lub samych mikroglonów. Mikroglony z nanocząstkami magnetycznymi zostały także zaproponowane do usuwania jonów Cd, Cu i Zn (Son i in., 2018). Z kolei Sun i in. (2021) przedstawili kompozyt na bazie biomasy z lupin owoców zielonej herbaty (*camellia oleifera*) i glinki, modyfikowanych tlenkiem żelaza, do usuwania jonów Cr(IV) z wody. Takie połączenie materiałów pozwala na osiągnięcie skuteczności wylapywania jonów chromu rzędu $107 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Panneerselvam, Morad i Tan (2011) sporządzili nanocząstki magnetyczne pokryte liśćmi herbat pochodzących z odpadów rolniczych, do sorpcji Ni(II) z roztworów wodnych, uzyskując minimalną wydajność procesu sorpcji wynoszącą 87%, dla zdolności adsorpcji rzędu $38,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. W innej pracy do usuwania jonów Cr(VI) do $27,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ zastosowano biowęgiel z liści drzew owocowych pokrytych $Fe_3O_4@SiO_2-NH$ (Shi i in., 2018). Do wytworzenia kompozytu może posłużyć biowęgiel otrzymany z trocin olszy czarnej, modyfikowany krzemianami, związkami powierzchniowo czynnymi oraz tlenkami żelaza. Duran i Ozdes (2021) przedstawili skuteczność takiego kompozytu w usuwaniu jonów Cu^{2+} – osiągnięto $123,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $80,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ dla Cd^{2+} i $118,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ dla Pb^{2+} . Sasidharan i Kumar (2022) zaproponowali magnetyczny beztlenowy adsorbent szlamowy do usuwania Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , uzyskując najwyższą pojemność adsorbentu dla jonów Cu^{2+} wynoszącą $29,721 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Tan i in. (2022) zaproponowali biosorbent na bazie ligniny w połączeniu z tlenkiem żelaza w celu usuwania jonów Cu^{2+} i Pb^{2+} , uzyskując zdolność adsorpcyjną rzędu $52,58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ dla Pb^{2+} i $46,81 \text{ mg/g}$ dla Cu^{2+} w ciągu jedynie 30 min. Daneshfozoun, Abdullah i Abdullah (2017) przedstawili



biosorbenty magnetyczne na bazie *Ceiba pentandra*, pustych kiści owoców palmy olejowej i celulozy, wyekstrahowanych z owoców palmy olejowej w celu usuwania jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} i Ni^{2+} z roztworów wodnych. Autorzy wykazali skuteczność biosorbentów wynoszącą ponad 97%, z czego najwyższą wartość – 99,4% uzyskano dla sorbentu na bazie *Ceiba pentandra* dla jonu Pb^{2+} . Ponadto stwierdzono, że efektywność sorbentów magnetycznych jest wyższa o ponad 10% od ich odpowiedników niemagnetycznych. Devatha i Shivani (2020) opracowali maghemit pokryty bakteriami *Bacillus subtilis* do usuwania Cd^{2+} , osiągając ponad 83-procentową skuteczność w usuwaniu tego zanieczyszczenia. Ren i in. (2022) zaproponowali nanokompozyt o szkieletcie wykonanym z magnezytu, pokrytym zarodnikami Kropidlaka czarnego (*Aspergillus niger*) do oczyszczania ścieków z $Cr(VI)$. Materiał ten w warunkach $pH = 2$ wykazywał maksymalną zdolność adsorpcji na poziomie $105 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, w czasie 60 min. Xu i in. (2013) sporządzili sorbent na bazie tlenku żelaza, alginianu wapnia, na powierzchni którego unieruchomiono *Phanerochaete chrysosporium*. Wytworzony sorbent charakteryzował się maksymalną zdolnością sorpcji $Pb(II)$ wynoszącą $185,25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, przy wydajności ponad 96%. Yu i in. (2018) przedstawili z kolei biowęgiel pokryty nanostrukturalnym tlenkiem cynku, wykazując możliwość usunięcia $43,48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} Cr(VI)$. W innej pracy opisano zastosowanie kompozytu na bazie biomasy pochodzącej z grzybów *Aspergillus niger* i nanocząstek na bazie tlenku żelaza do usuwania arsenu (Pokhrel i Viraraghavan, 2008). Mohan i in. (2014) natomiast pokazali zastosowanie kompozytu na bazie biowęgla pozyskanego z dębu pokrytego nanocząstkami magnetycznymi do usuwania jonów Pb^{2+} , osiągając skuteczność rzędu $10,13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ i Cd^{2+} dla $2,87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Harikishore i Seung-Mok (2014) także wskazali na wysoką skuteczność kompozytu magnetycznego na bazie biowęgla, pochodzącego z przetwórstwa drewna, w usuwaniu Pb^{2+} i Cd^{2+} . Oprócz biomasy z obróbki drewna, jako sorbent magnetyczny, zastosowano włókna bawełniane pokryte $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, do usuwania jonów arsenu, wykazując skuteczność rzędu $69,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (Zhang i in., 2013). W innej pracy (Trakal i in., 2015) opisano użycie kompozytu na bazie biomasy pochodzącej z łupinek orzecha lub pestek ze śliwek pokrytych nanocząstkami na bazie tlenku żelaza. Wyżej wymienione przykłady sorbentów to tylko kropla w morzu innych kompozytów wykazujących wysoką skuteczność w usuwaniu metali ciężkich.

3. PODSUMOWANIE

Adsorpcja jest jedną z coraz częściej stosowanych metod zarówno do usuwania z wody jonów metali ciężkich, jak i innych zanieczyszczeń, np. barwników czy związków pochodzenia farmaceutycznego. Zastosowanie węgla aktywnego, choć skuteczne, nadal zdaje się być niewystarczające, dlatego poszukiwane są nowe metody oczyszczania wody. Jednym



z najważniejszych parametrów technicznych, jakie są brane pod uwagę przy wybieraniu sorbentów, jest niestety kryterium ekonomiczne. Węgle aktywne jako sorbenty są rozwiązaniem kosztownym, biorąc pod uwagę skalę, przy czym użycie jako sorbentu odpadów wielkopiecowych, szlamu odpadowego, osadu metalowego lub biowęgla, jest korzystniejsze cenowo niż użycie komercyjnego węgla aktywowanego lub komercyjnego granulowanego węgla aktywnego (Ahmaruzzaman, 2011). Tańszą alternatywą dla aktywnego węgla, charakteryzującą się wysoką chłonnością, są chitozan, zeolit, lignina, a nawet biomasa, np. wodorosty. Mimo wysokiej skuteczności materiały te w połączeniu z nanomateriałami opartymi na metalach lub tlenkach metali, np. nanokompozyty magnetyczne łączące biomasę i nanocząstki na bazie tlenku żelaza, stają się jeszcze bardziej skuteczne. Takie połączenie tworzy różne funkcjonalności materiałów, pozwalając np. na zagospodarowanie odpadów z przemysłu spożywczego, drzewnego itp. i na magnetyczną separację zanieczyszczeń.

Próby wykorzystania materiałów magnetycznych do wylapywania jonów metali ciężkich dają bardzo dobre rezultaty, jednak są to w większości badania laboratoryjne, które wymagają przeskalowania tak, aby mogły być wykorzystywane komercyjnie. Należy również zwrócić uwagę na sposoby usuwania zużytych nanosorbentów, aby nie przyczyniały się do powstawania zanieczyszczeń wtórnych. Istnieje uzasadniona obawa, że ich małe rozmiary ułatwią przedostanie się do organizmów żywych i będą mieć negatywny wpływ na zdrowie. Podczas procesu syntezy nanocząstek mogą również powstawać pewne zanieczyszczenia, które należy neutralizować.

LITERATURA

- Ahmaruzzaman M. (2011): Industrial Wastes as Low-Cost Potential Adsorbents for the Treatment of Wastewater Laden With Heavy Metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 166, 36-59.
- Ajala E. O., Ayanshola A. M., Obodo C. I., Ajala M. A., Ajala O. J. (2022): Simultaneous Removal of Zn(II) Ions and Pathogens from Pharmaceutical Wastewater Using Modified Sugarcane Bagasse as Biosorbents. *Results in Engineering*, Vol. 15, 100493.
- Ali I. (2012): New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chemical Reviews*, Vol. 112(10), 5073-5091.
- Allabashi R., Arkas M., Hörmann G., Tsiourvas D. (2007): Removal of Some Organic Pollutants in Water Employing Ceramic Membranes Impregnated with Cross-Linked Silylated Dendritic and Cyclodextrin Polymers. *Water Research*, Vol. 41(2), 476-486.
- Amin M. T., Alazba A. A., Manzoor U. (2014): A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials. *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2014, 825910.
- Anastopoulos I., Ighalo J. O., Igwegbe C. A., Giannakoudakis D. A., Triantafyllidis K. S., Pashalidis I., Kalderis D. (2021): Sunflower-Biomass Derived Adsorbents for Toxic/Heavy Metals Removal from (Waste) Water. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 342, 117540.
- Antuna-Nieto C., Rodriguez E., Lopez-Anton M. A., García R., Martinez-Tarazona M. R. (2020): Noble Metal-Based Sorbents: A Way to Avoid New Waste after Mercury Removal. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 400, 123168.
- Anuradha S. J., Ravi T., Yimam A. (2018): Magnetic Hetero-Structures as Prospective Sorbents to Aid Arsenic Elimination from Life Water Streams. *Water Science*, Vol. 32(1), 151-170.





- Ayub A., Raza Z. A., Majeed M. I., Tariq M. R., Irfan A. (2020): Development of Sustainable Magnetic Chitosan Biosorbent Beads for Kinetic Remediation of Arsenic Contaminated Water. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 163, 603-617.
- Badmus S. O., Oyeohan T. A., Saleh T. A. (2021): Enhanced Efficiency of Polyamide Membranes by Incorporating Cyclodextrin-Graphene Oxide for Water Purification. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 340, 116991.
- Behera S. K., Sahni S., Tiwari G., Rai A., Mahanty B., Vinati A., Rene E. R., Pugazhendhi A. (2020): Removal of Chromium from Synthetic Wastewater Using Modified Maghemite Nanoparticles. *Applied Sciences*, Vol. 10, 3181.
- Beyaz S., Kockar H., Tanrisever T. (2009): Simple Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles and Ion Effect on Magnetic Fluids. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 1(3), 447-450.
- Bolisetty S., Peydayesh M., Mezzenga R. (2019): Sustainable Technologies for Water Purification from Heavy Metals: Review and Analysis. *Chemical Society Reviews*, Vol. 48, 463-487.
- Burinskii S. V., Turkin E. I. (2008): Fibrous Sorbents for Removing Heavy Metal Compounds from Wastewaters. *Fibre Chemistry*, Vol. 40, 198-201.
- Dan Y., Xu L., Qiang Z., Dong H., Shi H. (2021): Preparation of Green Biosorbent Using Rice Hull to Preconcentrate, Remove and Recover Heavy Metal and Other Metal Elements from Water. *Chemosphere*, Vol. 262, 127940.
- Daneshfozoun S., Abdullah M. A., Abdullah B. (2017): Preparation and Characterization of Magnetic Biosorbent Based on Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibers, Cellulose and Ceiba Pentandra for Heavy Metal Ions Removal. *Industrial Crops and Products*, Vol. 105, 93-103.
- de Beni E., Giurlani W., Fabbri L., Emanuele R., Santini S., Sarti C., Martellini T., Piciollo E., Cincinelli A., Innocenti M. (2022): Graphene-Based Nanomaterials in the Electroplating Industry: A Suitable Choice for Heavy Metal Removal from Wastewater. *Chemosphere*, vol. 292, 133448.
- Devatha C. P., Shivani S. (2020): Novel Application of Maghemite Nanoparticles Coated Bacteria for the Removal of Cadmium from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Management*, Vol. 258, 110038.
- Duran C., Ozdes D. (2021): Application of Magnetic Fe₃O₄ Alnus Glutinosa Sawdust Biochar/SiO₂/CTAB as a New Sorbent for Magnetic Solid Phase Extraction of Heavy Metals from Fruit and Waters Samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, in press.
- Elboughdiri N. (2020): The Use of Natural Zeolite to Remove Heavy Metals Cu(II), Pb(II) and Cd(II), from Industrial Wastewater. *Cogent Engineering*, Vol. 7(1), 1782623.
- El-Tawil R. S., El-Wakeel S. T., Abdel-Ghany A. E., Abuzeid H. A. M., Selim K. A., Hashem A. M. (2019): Silver/Quartz Nanocomposite as an Adsorbent for Removal Of Mercury (II) Ions from Aqueous Solutions. *Heliyon*, Vol. 5, 02415.
- Faraji M., Shirani M., Rashidi-Nodeh H. (2021): The Recent Advances in Magnetic Sorbents and Their Applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 141, 116302.
- Farghali A. A., Bahgat M., Allah A. E., Khedr M. H. (2013): Adsorption of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions Using Copper Oxide Nanostructures. *Beni-sufe University Journal of Basic and Applied Science*, T. Vol, 61-71.
- Foroutan R., Peighambaroustv S. J., Mohammadi R., Peighambaroust S. H., Ramavandi B. (2022): Cadmium Ion Removal from Aqueous Media Using Banana Peel Biochar/Fe₃O₄/ZIF-67. *Environmental Research*, Vol. 211, 113020.
- Fu F., Wang Q. (2011): Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 92(3), 407-418.
- Fu Z., Xi S. (2020): The Effects of Heavy Metals on Human Metabolism. *Toxicology Mechanisms and Methods*, Vol. 30(3), 167-176.
- Gao X., Meng X. (2021): Photocatalysis for Heavy Metal Treatment: A Review. *Processes*, Vol. 9, 1729.
- Gautam P., Madathil D., Nair A. N. B. (2013): Nanotechnology in Waste Water Treatment: A Review. *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 5(5), 2303-2308.
- Ge N., Xu J., Li F., Peng B., Pan S. (2017): Immobilization of Inactivated Microbial Cells on Magnetic Fe₃O₄@CTS Nanoparticles for Constructing a New Biosorbent for Removal of Patulin in Fruit Juice. *Food Control*, Vol. 82, 83-90.
- Giakisikli G., Anthemidis A. N. (2013): Magnetic Materials as Sorbents for Metal/Metalloid Preconcentration and/or Separation. A Review. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 789, 1-16.



- Godage N. H., Gionfriddo E. (2020): Use of Natural Sorbents as Alternative and Green Extractive Materials: A Critical Review. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 1125, 187-200.
- Gunatilake S. K. (2015): Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, Vol. 1(1), 12-18.
- Gupta S., Sireesha S., Sreedhar I., Patel C. M., Anitha K. L. (2020): Latest Trends in Heavy Metal Removal from Wastewater by Biochar Based Sorbents. *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 38, 101561.
- Gurnani V., Singh A. K. (2004): Equilibrium Studies on the Optimization of Solid-Phase Extraction of Metal Ions with Pyrogallol-Anchored Cellulose Synthesized by a New Method and Applications of the Extraction in Metal Enrichment, Removal, and Determination. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 43(10), 2302-2309.
- Harikishore K. R. D., Seung-Mok L. (2014): Magnetic Biochar Composite: Facile Synthesis, Characterization, and Application for Heavy Metal Removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 454, 96-103.
- He B., Yun Z., Shi J. Jiang G. (2013): Research Progress of Heavy Metal Pollution in China: Sources, Analytical Methods, Status, and Toxicity. *Chinese Science Bulletin*, Vol. 58, 134-140.
- Janani R., Gurunathan B., Sivakumar K., Varjani S., Ngo H. H., Gnansounou E. (2022): Advancements in Heavy Metals Removal from Effluents Employing Nano-Adsorbents: Way Towards Cleaner Production. *Environmental Research*, Vol. 203, 111815.
- Jimenez I. O., Lopez X., Arbiol J., Puentes V. (2012): Citrate-Coated Gold Nanoparticles as Smart Scavengers for Mercury (II) Removal from Polluted Waters. *ACS Nano*, Vol. 6, 2253-2260.
- Jin X., Liu R., Wang H., Han L., Qiu M., Hu B. (2022): Functionalized Porous Nanoscale Fe₃O₄ Particles Supported Biochar from Peanut Shell for Pb(II) Ions Removal from Landscape Wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 29, 37159-37169.
- Joseph L., Jun B.-N., Flora J. R. V., Park C. M., Yoon Y. (2019): Removal of Heavy Metals from Water Sources in the Developing World Using Low-Cost Materials: A Review. *Chemosphere*, Vol. 229, 142-159.
- Kaur A., Sharma S. (2017): Removal of Heavy Metals from Waste Water by Using Various Adsorbents: A Review. *Indian Journal of Science and Technology*, Vol. 10(34), 1-14.
- Kaushal A., Singh S. K. (2017): Removal of Heavy Metals by Nano-adsorbents: A Review. *Journal of Environment and Biotechnology Research*, Vol. 6, 96-104.
- Kowal A. L., Świdorska-Bróz M. (2000): *Oczyszczanie wody*. Wyd. 4. Warszawa, Wrocław, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Le A. T., Pung S. Y., Sreekantan S., Matsuda A., Huynh D. P. (2019): Mechanisms of Removal of Heavy Metal Ions by ZnO Particles. *Heliyon*, Vol. 5(4), e01440.
- Lesmana S. O., Febriana N., Soetaredjo F. E., Sunarso J., Ismadi S. (2009): Studies on Potential Applications of Biomass for the Separation of Heavy Metals from Water and Wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 44(1), 19-41.
- Li L., Zhao L., Ma J., Tian Y. (2020): Preparation of Graphene Oxide/Chitosan Complex and its Adsorption Properties for Heavy Metal Ions. *Green Processing and Synthesis*, Vol. 9(1), 294-303.
- Li Z., Wang L., Qin L., Lai C., Wang Z., Zhou M., Xiao L., Liu S., Zhang M. (2021): Recent Advances in the Application of Water-Stable Metal-Organic Frameworks: Adsorption and Photocatalytic Reduction of Heavy Metal in Water. *Chemosphere*, Vol. 285, 131432.
- Ligarda-Samanez C. A., Choque-Quispe D., Palomino-Rincón H., Ramos-Pacheco B. S., Moscoso-Moscoso E., Huamán-Carrión M. L., Peralta-Guevara D. E., Obregón-Yupanqui M. E., Aroni-Huamán J., Bravo-Franco E. Y., Palomino-Rincón W., De la Cruz G. (2022): Modified Polymeric Biosorbents from *Rumex Acetosella* for the Removal of Heavy Metals in Wastewater. *Polymers*, Vol. 14, 2191.
- Low K. S., Lee C. K., Cheong F. Y., Lim G. S. (1993): Enhancement Effect of Dye-Coating on the Sorption of Copper by Moss. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, Vol. 28(8), 1689-1704.
- Lu H., Wang J., Stoller M., Wang T., Bao Y., Hao H. (2016): An Overview of Nanomaterials for Water and Wastewater Treatment. *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2016, 4964828.



- Ma L., Peng Y., Wu B., Lei D., Xu H. (2013): Pleurotus Ostreatus Nanoparticles as a New Nano-Biosorbent for Removal of Mn(II) from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 225, 59-67.
- Maarof H. I., Daud, W. M. A. W., Aroua M. K. (2017): Recent Trends in Removal and Recovery of Heavy Metals from Wastewater by Electrochemical Technologies. *Reviews in Chemical Engineering*, Vol. 33(4), 359-386.
- Mahurpawar M. (2015): Effects of Heavy Metals on Human Health. *International Journal of Research – GRANTHAALAYAH*, Vol. 3(9), 1-7.
- Mahzuz H. M. A., Alam R., Alam M. M., Basak R., Islam M. S. (2009): Use of Arsenic Contaminated Sludge in Making Ornamental Bricks. *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 6, 291-298.
- Mallakpour S., Abdolmaleki A., Tabesh F. (2018): Ultrasonic-Assisted Manufacturing of New Hydrogel Nanocomposite Biosorbent Containing Calcium Carbonate Nanoparticles and Tragacanth Gum for Removal of Heavy Metal. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 41, 572-581.
- Masri M. S., Friedman M. (1974): Effect of Chemical Modification of Wool on Metal Ion Binding. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 18, 2367-2377.
- Masri M. S., Reuter F. W., Friedman M. (1974): Binding of Metal Cations by Natural Substances. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 18, 675-681.
- Mohan D., Kumar H., Sarswat A., Alexandre-Franco M., Pittman C. U. (2014): Cadmium and Lead Remediation Using Magnetic Oak Wood and Oak Bark Fast Pyrolysis Bio-Chars. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 236, 513-528.
- Ociepa-Kubicka A., Ociepa E. (2012): Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, T. 15(2), 169-180.
- Okoro H. K., Pandey S., Ogunkunle C. O., Ngila C. J., Zvinowanda C., Jimoh I., Lawal I. A., Orosun M. M., Adeniyi A. G. (2022): Nanomaterial-Based Biosorbents: Adsorbent for Efficient Removal of Selected Organic Pollutants from Industrial Wastewater. *Emerging Contaminants*, Vol. 8, 46-58.
- Ozaki H. (2004): Rejection of Micropollutants by Membrane Filtration. *Proceedings of the Regional Symposium on Membrane Science and Technology*, 21-24 April 2004, Johor Bahru, Malaysia.
- Panneerselvam P., Morad N., Kah Aik Tan K. A. (2011): Magnetic Nanoparticle (Fe₃O₄) Impregnated onto Tea Waste for the Removal of Nickel(II) from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186(1), 160-168.
- Peng Q., Liu Y., Zeng G., Xu W., Yang C., Zhang J. (2010): Biosorption of Copper(II) by Immobilizing *Saccharomyces Cerevisiae* on the Surface of Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 177(1-3), 676-682.
- Pereira F. V., Gurgel L. V. A., Gil L. F. (2010): Removal of Zn²⁺ from Aqueous Single Metal Solutions and Electroplating Wastewater with Wood Sawdust and Sugarcane Bagasse Modified with EDTA Dianhydride (EDTAD). *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 176(1-3), 856-863.
- Petersen J. N., Davison B. H., Scott C. D., Blankinship S. L. (1991): Size changes associated with metal adsorption onto modified bone gelatin beads. *Biotechnology and Bioengineering*, T. 38, s. 923-928.
- Plohl O., Ajdnik U., Gyergyek S., Ban I., Vesel A., Glaser T. K., Fras Zemljč L. F. (2019): Superior Stability and High Biosorbent Efficiency of Carboxymethylchitosan Covalently Linked to Silica Coated Core-Shell Magnetic Nanoparticles for Application in Copper Removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 7(1), 102913.
- Pokhrel D., Viraraghavan T. (2008): Arsenic Removal in an Iron Oxide-Coated Fungal Biomass Column: Analysis of Breakthrough Curves. *Bioresource Technology*, Vol. 99(6), 2067-2071.
- Rajput S., Singh L.P., Pittman C.U., Mohan D. (2016): Lead (Pb²⁺) and Copper (Cu²⁺) Remediation from Water Using Super Paramagnetic Maghemite (γ-Fe₂O₃) Nanoparticles Synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP). *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 492, 176-190.
- Ren B., Song X., Zhao L., Jin Y., Bai S., Cui C., Wang J. (2022): Water-Based Fe₃O₄ Magnetic Fluid-Coated *Aspergillus Niger* Spores For Treating Liquid Contaminated with Cr(VI). *Environmental Research*, Vol. 212, 113327.
- Roberts E. J., Rowland S. P. (1973): Removal of Mercury from Aqueous Solutions by Nitrogen-Containing Chemically Modified Cotton. *Environmental Science and Technology*, Vol. 7(6), 552-555.
- Rozporządzenie (2017): Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz. U.* 2017 poz. 2294.





- Said O. B., Shalмор M. B., Egila J. N. (1992): A Note on the Binding of Nickel and Copper Ions by Cellulosic Materials. *Bioresource Technology*, Vol. 43, 63-65.
- Sankhla M. S., Kumar R. (2019): Contaminant of Heavy Metals in Groundwater and its Toxic Effects on Human Health and Environment. *International Journal of Environmental Sciences and Natural Resources*, Vol. 5(5), 1-5.
- Sankhla M. S., Kumari M., Nandan M., Kumar R. and Agrawal P. (2016): Heavy Metals Contamination in Water and their Hazardous Effect on Human Health: A Review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, Vol. 5(1), 759-766.
- Sasidharan R., Kumar A. (2022): Response Surface Methodology for Optimization of Heavy Metal Removal by Magnetic Biosorbent Made from Anaerobic Sludge. *Journal of the Indian Chemical Society*, Vol. 99(9), 100638.
- Savage N., Diallo M. S. (2005): Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 7(4-5), 331-342.
- Shakoor M. B., Ali S., Rizwan M., Abbas F., Bibi I., Riaz M., Usman Khalil U., Niazi N. K., Rinklebe J. (2020): A Review of Biochar-Based Sorbents for Separation of Heavy Metals from Water. *International Journal of Phytoremediation*, Vol. 22(2), 111-126.
- Sharma D. C., Forster C. F. (1993): Removal of Hexa-Valent Chromium Using Sphagnum Moss Peat. *Water Research*, Vol. 27(7), 1201-1208.
- Sharma Y. C., Srivastava V., Singh V. K., Kaul S. N., Weng C. H. (2009): Nano-Adsorbents for the Removal of Metallic Pollutants from Water and Wastewater. *Environmental Technology*, Vol. 30(6), 583-609.
- Shen L., Wang J., Li Z., Fan L., Chen R., Wu X., Li J., Zeng W. (2020): A High-Efficiency Fe₂O₃@Microalgae Composite for Heavy Metal Removal from Aqueous Solution. *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 33, 101026.
- Shi S., Yang J., Liang S., Li M., Gan Q., Xiao K., Hu J. (2018): Enhanced Cr(VI) Removal from Acidic Solutions Using Biochar Modified by Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ Particles. *Science of The Total Environment*, Vol. 628-629, 499-508.
- Son E.-B., Poo K.-M., Chang J.-S., Chae K.-J. (2018): Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions Using Engineered Magnetic Biochars Derived from Waste Marine Macro-Algal Biomass. *Science of The Total Environment*, Vol. 615, 161-168.
- Song Y., Wang L., Lv B., Chang G., Jiao W., Liu Y. (2019): Removal of Trace Cr (VI) from Aqueous Solution by Porous Activated Carbon Balls Supported by Nanoscale Zerovalent Iron Composites. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 27, 7015-7024.
- Sumesh E., Bootharaju M. S., Pradeep A. T. (2011): A Practical Silver Nanoparticle-Based Adsorbent for the removal of Hg²⁺ from Water. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 189, 450-457.
- Sun S., Zeng X., Gao Y., Zhang W., Zhou, L. Zeng X., Liu W., Jiang Q., Jiang C., Wang S. (2021): Iron Oxide Loaded Biochar/Attapulgit Composite Derived Camellia Oleifera Shells as a Novel Bio-Adsorbent for Highly Efficient Removal of Cr(VI). *Journal of Cleaner Production*, Vol. 317, 128412.
- Tan L., Zhang Y., Zhang W., Zhao R., Ru Y., Liu T. (2022): One-Pot Method to Prepare Lignin-Based Magnetic Biosorbents for Bioadsorption of Heavy Metal Ions. *Industrial Crops and Products*, Vol. 176, s. 114387.
- Trakal L., Veselská V., Šafařík I., Vítková M., Číhalová S., Komárek M. (2016): Lead and Cadmium Sorption Mechanisms on Magnetically Modified Biochars. *Bioresource Technology*, Vol. 203, 318-324.
- Vieira J. C., Diniz M. C. C., Mendes L. A., Millán R. D. S., Rodrigues G. D., Orlando R. M., Windmöller C. C. (2021): Bixin as A New Class of Biosorbent for Hg²⁺ Removal from Aqueous Solutions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, Vol. 15, 100407.
- Wadhawan S., Jain A., Nayyar J., Mehta S. K. (2020): Role of Nanomaterials as Adsorbents in Heavy Metal Ion Removal from Waste Water: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 33, 101038.
- Wang X., Zhao C., Zhao P., Dou P., Ding Y., Xu P. (2009): Gellan Gel Beads Containing Magnetic Nanoparticles: An Effective Biosorbent for the Removal of Heavy Metals from Aqueous System. *Bioresource Technology*, Vol. 100(7), 2301-2304.
- Wang Y., Zhang Y., Hou C., Liu M. (2016): Mussel-Inspired Synthesis of Magnetic Polydopamine-Chitosan Nanoparticles as Biosorbent for Dyes and Metals Removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 61, 292-298.



- Xu P., Zeng G., Huang D., Hu S., Feng C., Lai C., Zhao M., Huang C., Li N., Wei Z., Xie G. (2013): Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles and Their Application in Phanerochaete Chrysosporium Immobilization for Pb(II) Removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 419, 147-155.
- Yang J., Hou B., Wang J., Tian B., Bi J., Wang N., Li X., Huang X. (2019): Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Nanomaterials*, Vol. 9, 424-463.
- Yang L., Hu W., Chang Z., Liu T., Fang D., Shao P., Shi H., Luo X. (2021): Electrochemical Recovery and High Value-Added Reutilization of Heavy Metal Ions from Wastewater: Recent Advances and Future Trends. *Environment International*, Vol. 152, 106512.
- Yari S., Abbasizadeh S., Mousavi S. E., Moghaddam M. S., Moghaddam A. Z. (2015): Adsorption of Pb(II) and Cu(II) Ions from Aqueous Solution by an Electrospun CeO₂ Nanofiber Adsorbent Functionalized with Mercapto Groups. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 94, 159-171.
- Yavuz C. T., Mayo J. T., Yu W. W., Prakash A., Falkner J. C., Yean S., Cong L., Shipley H. J., Kan A., Tomson M., Natelson D., Colvin V. L. (2006): Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe₃O₄ Nanocrystals. *Science*, Vol. 314(5801), 964-967.
- Yu J., Jiang C., Guan Q., Ning P., Gu J., Chen Q., Zhang J., Miao R. (2018): Enhanced Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Supported ZnO Nanoparticles on Biochar Derived from Waste Water Hyacinth. *Chemosphere*, Vol. 195, 632-640.
- Zhang M., Gao B., Varnoosfaderani S., Hebard A., Yao Y., Inyang M. (2013): Preparation and Characterization of a Novel Magnetic Biochar for Arsenic Removal. *Bioresource Technology*, Vol. 130, 457-462.
- Zwain H. M., Vakili M., Dahlan I. (2014): Waste Material Adsorbents for Zinc Removal from Wastewater: A Comprehensive Review. *International Journal of Chemical Engineering*, Vol. 2014, 347912.

Paulina Supel, Paweł Kaszycki, Piotr Kacorzyk

Stabilność mikrobioty środowiska glebowego podczas nawożenia użytków zielonych przeznaczonych na paszę





Paulina Supel¹, Paweł Kaszycki¹, Piotr Kacorzyk²

¹Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja w Krakowie – Wydział Biotechnologii i Ogrodnictwa
– Katedra Biologii Roślin i Biotechnologii

²Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja w Krakowie – Wydział Rolno-Ekonomiczny
– Katedra Agroekologii i Produkcji Rolniczej

Stabilność mikrobioty środowiska glebowego podczas nawożenia użytków zielonych przeznaczonych na paszę

1. WPROWADZENIE

Żyzność gleby jest istotna z punktu widzenia produkcji rolniczej. Na żyzność gleby mają wpływ jej właściwości: morfologiczne, fizykochemiczne, biologiczne i biochemiczne. Są one warunkowane zależnościami występującymi między składnikami chemicznymi a biologicznymi gleby, w tym szatą roślinną i mikrobiotą autochtoniczną (Troeh i Thompson, 2005; Zul i in., 2007). Najważniejszymi parametrami określającymi żyzność są zasobność w składniki pokarmowe, makro- i mikroelementy oraz w wodę, a także dostępność powietrza glebowego. Obecne w glebie mikroorganizmy pośredniczą z kolei w rozkładzie martwej materii organicznej, formowaniu substancji humusowej i ziaren glebowych oraz w uwalnianiu biogenów do środowiska (Miransari, 2011; Luo i in., 2015). Drobnoustroje glebowe zapewniają także prawidłowy wzrost i rozwój roślin, a w przypadku tzw. mikroorganizmów wspomagających wzrost roślin (ang. *plant growth promoting microorganisms*, PGPM) dodatkowo hamują rozwój patogenów i zwiększają plon (Choudhary i Johri, 2009; Mirasanri, 2011; Wani, Chand i Ali, 2013; Mercado-Flores i in., 2014; Krawczyk i in., 2015).

Na skład mikrobioty glebowej ma wpływ zarówno zastosowane nawożenie czy ilość opadów, jak i skład florystyczny szaty roślinnej, w tym występowanie roślin mykoryzowych oraz gatunków wydzielających do gleby związki hamujące rozwój mikroorganizmów (He i in., 2013; Faissal i in., 2017).

W przypadku intensywnego użytkowania gleby, połączonego z brakiem odpowiedniego nawożenia, zachodzi zjawisko obniżenia żyzności, co objawia się mniej intensywnym wzrostem roślin. Wprowadzanie do gleby składników mineralnych przez dodatkowe nawożenie, warunkuje otrzymanie większego plonu (Martin, Sumathi i Kannan, 2011). Należy jednak pamiętać o zmianach zachodzących w glebie na skutek wykorzystania nawozów (Li, 2003). Zmiany te, w tym nagromadzenie azotanów i zakwaszenie środowiska, wpływają na strukturę i liczebność biocenozy glebowej (Zul i in., 2007; Nakhro i Dkhar, 2010; He i in., 2013).

Obornik i gnojówka są od wieków najczęściej stosowanymi nawozami w rolnictwie tradycyjnym. Ich bogaty skład chemiczny pozwala na dostarczanie do gleby niezbędnych składników

mineralnych, takich jak: azot, fosfor, potas, wapń, magnez i sód (tab. 1). Zastosowanie nawozów naturalnych jest uważane za korzystne także dla rozwoju mikrobioty glebowej, ponieważ nie zaburza jej fizjologicznej równowagi oraz nie powoduje drastycznych zmian parametrów fizykochemicznych gleby (Oehl i in., 2004; Saxena, Rana i Pandey, 2013; Faissal i in., 2017). W wielu eksperymentach krótkoterminowych nie stwierdzono istotnego oddziaływania nawożenia na stan mikrobioty glebowej, jednakże eksperymenty długoterminowe pokazują, że nawożenie (tak mineralne, jak i organiczne) może na nią korzystnie wpływać (Luo i in., 2015). Jednym z zagrożeń, które niesie zastosowanie nawozów pochodzących z hodowli zwierząt, jest ryzyko kontaminacji środowiska glebowego mikroorganizmami patogennymi, takimi jak *Escherichia coli* czy *Enterococcus faecalis* oraz możliwość przedostania się niekorzystnych drobnoustrojów przez żywność do organizmu człowieka (Faissal i in., 2017).

Tabela 1. Zawartość biogenów w wybranych nawozach naturalnych [% w suchej masie] (Kacorzyk, 2017)

Składnik mineralny	Obornik owczy	Gnojówka
Azot	2,94	7,63
Fosfor	0,60	0,41
Potas	2,56	10,69
Wapń	1,07	0,61
Magnez	0,34	0,76
Sód	0,26	5,19

Ważnym składnikiem runi łkowej są rośliny motylkowe, które mają wysoką wartość pokarmową, dzięki czemu powodują wzrost jakości wytwarzanej paszy. W swoich badaniach Kasperczyk, Szewczyk i Kacorzyk (2010) wykazali, że stosowanie nawozów naturalnych ma pozytywny wpływ na rozwój koniczyny łkowej (*Trifolium pratense* L.), której obecność w runi jest pożądana. Przyniesione badania udowodniły jednocześnie, że zabiegi nawożenia mineralnego i zmiana właściwości gleby związana z jej zakwaszeniem, prowadzą do ustępowania tego gatunku ze stanowiska.

Poważnym problemem, związanym z nawożeniem mineralnym, jest także intensyfikacja rolnictwa i przedostawanie się składników nawozów do wód powierzchniowych, a wraz z nimi do zlewisk (Sapek, Sapek i Pietrzak, 2004). Podniesiony poziom azotu i potasu w wodzie jest jednym z czynników sprzyjających eutrofizacji (Soszka, 2009), która jest procesem niekorzystnym z punktu widzenia ochrony zasobów środowiska. Jednakże użytki zielone działają jako filtr biologiczny, zatrzymując zanieczyszczenia, w tym także azotany pochodzące z nawożenia. Udowodniono, że system korzeniowy traw pozwala usunąć nawet do 90% azotanów z wody przesączającej (Ryszkowski, Bałazy i Kędziora, 2003). Należy zauważyć, że wykorzystanie produkcyjne łąk maleje i dlatego tak istotne jest odpowiednie ich użytkowanie, pielęgnowanie i nawożenie (Doboszyński, 1996).



2. MATERIAŁY I METODY

Doświadczenia prowadzono na łące górskiej, użytkowanej jako pastwisko, zlokalizowanej w Czarnym Potoku w pobliżu Jaworzyny Krynickiej, we wschodniej części Beskidu Sądeckiego (20°55'32,2649" E; 49°24'57,3899" N). Na badanym terenie występują gleby górskie i podgórskie, głównie brunatne, gliniaste i piaszczyste (Systematyka Gleb Polski, 2011). Większość z nich zalicza się do IV i V klasy bonitacyjnej gleb, tj. gleb orných średnich i słabych. Łąka doświadczalna została podzielona na poletka o powierzchni 12 m², osobno dla dwóch wariantów przeprowadzanych eksperymentów (patrz: niżej). Doświadczenia założono metodą bloków losowanych w trzech powtórzeniach. Nawożenie prowadzono przez trzy lata, natomiast analizę mikrobiologiczną wykonywano podczas ostatniego roku trwania eksperymentów.

2.1. Analiza wpływu nawożenia organicznego i mineralnego na drobnoustroje glebowe (eksperyment 1)

Pierwszy eksperyment miał na celu analizę zmian liczebności mikrobioty w glebie łąkowej w zależności od zastosowanego nawożenia – mineralnego lub organicznego. Próbkę pobierano w trzech terminach: w maju, w czerwcu i we wrześniu ostatniego roku prowadzenia doświadczenia. Poletka doświadczalne stanowiły:

- łąka nawożona fosforem w ilości 18 kg/ha i potasem w ilości 50 kg/ha (oznaczona jako PK),
- łąka nawożona azotem w ilości 100 kg/ha, fosforem – 18 kg/ha i potasem – 50 kg/ha (NPK),
- łąka nawożona obornikiem w ilości 10 t/ha (obornik 10t),
- łąka nawożona obornikiem w ilości 10 t/ha z zastosowaniem nawożenia uzupełniającego – fosfor 4 kg/ha i azot 49 kg/ha (obornik 10t + PN),
- łąka nawożona obornikiem w ilości 15 t/ha (obornik 15t).

Źródłem azotu była saletra amonowa (34% N) podawana w dwóch dawkach – pod pierwszy i drugi odrost. Fosfor podawano w formie superfosfatu potrójnego (40% P₂O₅), jednorazowo wiosną, a potas w formie soli potasowej (56% K₂O) w dwóch równych częściach, pod pierwszy i drugi odrost. Obornik, zawierający 23,4% suchej masy, 0,51% N-ogólnego oraz 0,14% P, 0,54% K, 0,26% Ca, 0,08% Mg i 0,05% Na, stosowano wczesną wiosną, przed rozpoczęciem okresu wegetacyjnego.

Dla porównania, jako wariant kontrolny, wykorzystano łąkę nienawożoną, na której mikrobiota glebowa rozwijała się spontanicznie. Ruń koszone dwukrotnie w ciągu roku – w drugiej połowie czerwca oraz na przełomie sierpnia i września.



Próbki gleby pobierano z głębokości 15 cm za pomocą łaski Egnera, z kilku miejsc w obrębie poletka i mieszano w celu uzyskania próbki jednolitej (uśrednionej).

2.2. Analiza wpływu rodzaju nawożenia mineralnego na drobnoustroje w odcieku glebowym (eksperyment 2)

Celem drugiego eksperymentu było określenie, czy stosowane w różnym stężeniu nawozy mineralne wpływają na wymywanie drobnoustrojów z gleby do wód odciekowych. Zastosowano następujące kombinacje:

- nawożenie mineralne w dawce fosfor – 20 kg/ha i potas – 60 kg/ha,
- nawożenie mineralne w dawce azot – 90 kg/ha (50% pod pierwszy i 50% pod drugi odrost), fosfor – 20 kg/ha i potas – 60 kg/ha,
- nawożenie mineralne w dawce azot – 90 kg/ha (70% pod pierwszy i 30% pod drugi odrost), fosfor – 20 kg/ha i potas – 60 kg/ha,
- nawożenie mineralne w dawce azot – 120 kg/ha (50% pod pierwszy i 50% pod drugi odrost), fosfor – 20 kg/ha i potas – 60 kg/ha,
- nawożenie mineralne w dawce azot – 120 kg/ha (70% pod pierwszy i 30% pod drugi odrost), fosfor – 20 kg/ha i potas – 60 kg/ha,
- łąka, która powstała na skutek samozadarnienia gruntu ornego: stosowano nawożenie mineralne w dawce azot – 90 kg/ha (50% pod pierwszy i 50% pod drugi odrost), fosfor – 20 kg/ha i potas – 60 kg/ha,
- łąka nienawożona, ale koszona (wariant kontrolny),
- łąka nieużytkowana (niekoszona i nienawożona).

Ruń łąkową koszone dwukrotnie w ciągu roku w tych samych terminach, co w pierwszym eksperymencie. Probki do badań pobierano dwukrotnie w terminach koszenia.

Próbki wody zbierano za pomocą lizymetrów w modyfikacji Szyłowej (Wikiwand, 2022).

2.3. Analiza próbek

Metodyka analizy mikrobiologicznej polegała na określeniu liczebności drobnoustrojów na podstawie posiewów seryjnych rozcieńczeń zawiesiny mikroorganizmów na optymalne agaryzowane podłoża wzrostowe (Krawczyk i in., 2015). Wykorzystano agar wzbogacony (2,5%) dla bakterii i podłoże Sabouraud (6,5%) dla drożdży i grzybów pleśniowych. Liczbę jednostek tworzących kolonie (jtk) zliczano po trzech dniach inkubacji w temperaturze 25°C dla bakterii i po pięciu dniach inkubacji w 30°C dla drożdży. Przed wykonaniem posiewów próbki zawiesin



bakteryjnych poddawano działaniu ultradźwięków o niskiej mocy przez 10 min w celu rozbicia agregatów komórkowych. W przypadku badań zawiesin wodnych, posiewy wykonywano bezpośrednio, rozcieńczając pobrane próbki, po czym wyniki podawano jako jtk/ml próbki nierozcieńczonej. W badaniach mikrobioty glebowej sporządzano zawiesinę przez wytrząsanie z jałową wodą destylowaną w proporcji 1:9 (gleba:woda) przez 4 h, a wynik przeliczano na jtk/g wyjściowej próbki gleby. Analizowano również pH wody i roztworu glebowego.

Wyniki poddano analizie statystycznej z zastosowaniem modułu Anova programu STATISTICA 12PL. Istotność różnic między średnimi szacowano za pomocą testu Tukeya przy przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

3.1. Analiza wpływu nawożenia organicznego i mineralnego na drobnoustroje glebowe (eksperyment 1)

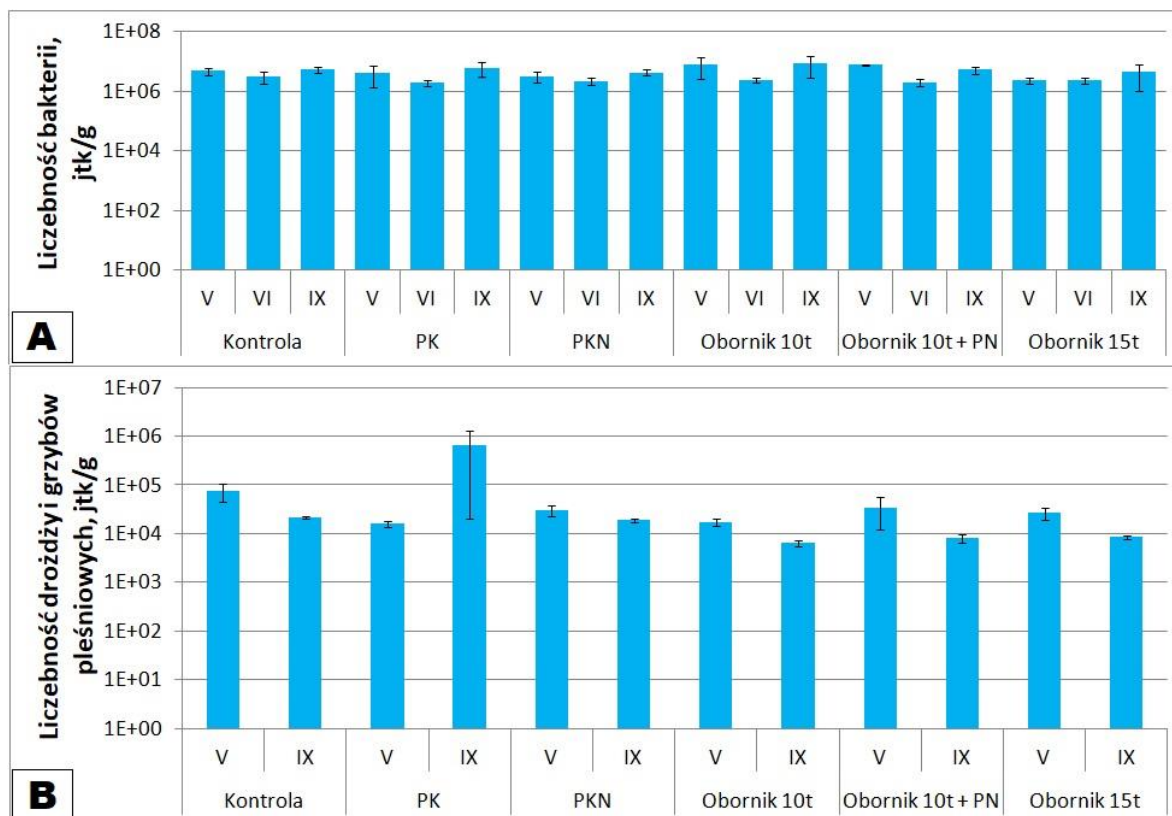
Zastosowane nawożenie nie wpłynęło znacząco na odczyn gleby (tab. 2). We wszystkich próbkach odnotowano pH na poziomie 6,0–6,3, a zmierzone wartości były zbliżone do wartości oznaczonej w próbce kontrolnej (5,9). Podobne wyniki badań nawożenia gleb odnotowali inni autorzy. Luo i in. (2015) wykazali neutralne lub lekko kwaśne pH (zakres 5,17–6,24) analizowanych próbek gleby, zarówno nawożonych nawozem naturalnym (obornik świński), mineralnym, mieszanym, jak i w glebie kontrolnej. Nakhro i Dkhar (2010) odnotowali niski odczyn pH (5,12–5,35), niezależnie od zastosowanego sposobu nawożenia. Z kolei Faissal i in. (2017) obserwowali pH w zakresie 5,44–6,82 w glebach nawożonych obornikiem krowim i kurzym, przy czym testowana przez badaczy gleba, przed zastosowaniem nawożenia, miała znacząco wyższe pH (7,12). Należy zaznaczyć, że za odczyn gleby odpowiadają głównie obecne w niej kwasy humusowe i inne związki kwaśne, wydzielane do gleby przez mikroorganizmy i rośliny, jak również przebiegające w glebie procesy, takie jak nityfikacja i rozkład martwej materii organicznej (Smoliński i Spychaj–Fabisiak, 2005; Luo i in., 2015). Jednocześnie wiadomo, że wprowadzone w testowanych nawozach związki chemiczne mogą również powodować zmiany odczynu (Li, 2003).



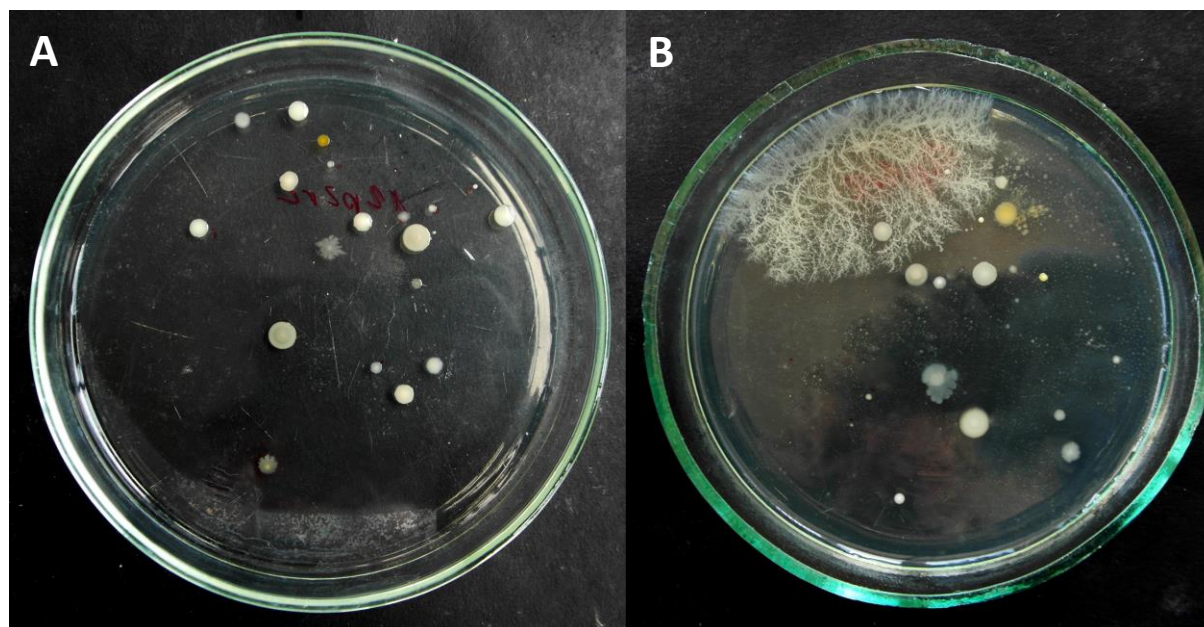
Tabela 2. Zmiana pH roztworów glebowych (nie odnotowano różnic istotnych statystycznie dla $\alpha = 0,05$)

Wariant eksperymentu	V	VI
Kontrola	5,90	5,87
PK	6,15	6,04
PKN	6,24	6,16
Obornik 10t	6,27	6,28
Obornik 10t + PN	6,16	6,24
Obornik 15t	6,31	6,17

W badanych próbkach nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w liczebności drobnoustrojów, w porównaniu do łąki kontrolnej (nienawożonej) (rys. 1). Ocena jakościowa wykazała obecność ośmiu morfotypów bakterii, a także czterech morfotypów grzybów pleśniowych i dwóch morfotypów drożdży. Nie obserwowano znaczących zmian w składzie jakościowym mikrobioty w czasie trwania eksperymentu (fot. 1). Powyższe wyniki stoją w sprzeczności z obserwacjami Faissala i in. (2017) oraz Luo i in. (2015), którzy udowodnili, z wykorzystaniem metod molekularnych, że zastosowany wariant nawożenia organicznego (obornik krowi, kurzy lub świński) może znacząco zmieniać organizację mikrobiomu glebowego, głównie przez zmianę parametrów fizykochemicznych i żyzności gleby. Być może w analizach należy uwzględnić dłuższy okres (np. w pracy zespołu Luo – 33 lata) lub przeanalizować wpływ mikrobioty pochodzącej z wprowadzanego nawozu. Otrzymany wynik może też świadczyć o dużej stabilności i zdolnościach adaptacyjnych mikrobioty obecnej w analizowanej glebie i odpowiednio dobranych, zoptymalizowanych dawkach nawożenia (wskazane możliwie najniższe). Istotny jest także fakt, że doświadczenie prowadzono na łąkach, które w przeciwieństwie do analizowanych przez innych autorów gruntów ornych, doskonale sprawdzają się jako filtr biologiczny i mają większą zdolność buforowania w przypadku zmian parametrów fizykochemicznych środowiska. Nakhro i Dkhar (2010), podczas trwającego dwa lata doświadczenia, obserwowali zmiany liczebności populacji drobnoustrojów w próbkach z zastosowaniem nawożenia organicznego w postaci obornika. Zarówno liczba bakterii, jak i grzybów, była wyższa dla poletek nawożonych obornikiem w porównaniu do nawożenia mineralnego, przy czym najmniejszą liczebność drobnoustrojów autorzy obserwowali w próbkach pobranych z poletek kontrolnych. Podobne wyniki uzyskali Luo i in. (2015) podczas długotrwałych (33 lata) obserwacji, dodatkowo wskazując, że niedobór fosforu w glebie powodował spadek biomasy drobnoustrojów. Zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki pokazują, że testowana gleba posiadała stabilną mikrobiotę o stosunkowo dużej różnorodności i liczebności, która nie uległa wpływowi zastosowanego nawożenia. Być może główną przyczyną obserwowanego stanu rzeczy było zastosowanie odpowiedniej, optymalnej dawki nawozów i długotrwałe użytkowanie, które ustabilizowało środowisko badanej łąki.



Rys. 1. Zmiana liczebności: A – bakterii, B – drożdży i grzybów pleśniowych w testowanych próbkach gleby; nie odnotowano różnic istotnych statystycznie dla $\alpha = 0,05$

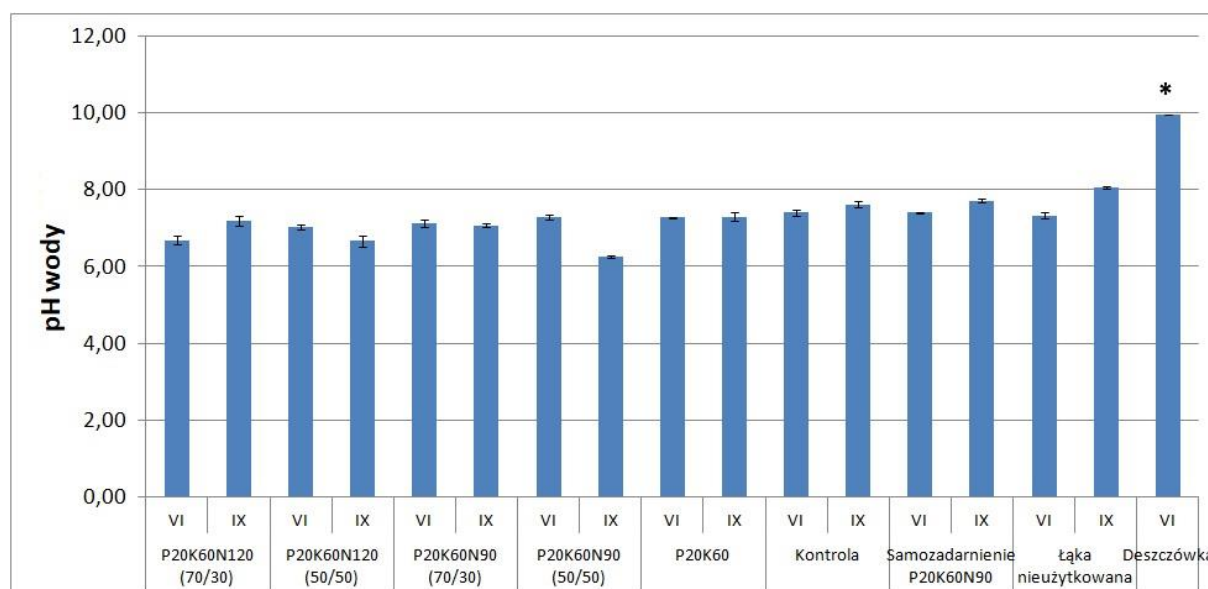


Fot. 1. Fotografie przedstawiające mikrobiotę gleby nawożonej obornikiem (10t, roztwór glebowy rozcieńczony 100-krotnie): A – próbka z czerwca, B – próbka z września



3.2. Analiza wpływu rodzaju nawożenia mineralnego na drobnoustroje w odcieku glebowym (eksperyment 2)

Analiza odczynu próbek wody lizymetrycznej wykazała statystycznie wyższy odczyn jedynie w przypadku wody deszczowej, której pH wynosiło 9,95 (rys. 2). Jednocześnie dla wszystkich pozostałych próbek nie obserwowano istotnych różnic, a ich wartości pH mieściły się w zakresie 6,25–8,06. Mogło to być związane przede wszystkim z obecnością w przesączu glebowym kwasów humusowych i innych łatwo rozpuszczalnych w wodzie kwaśnych składników gleb. Większość mikroorganizmów glebowych należy do grupy neutrofilii, tj. optymalne dla nich pH mieści się w granicach 5–8 i w tym zakresie tolerują one okresowo zmieniające się warunki i odczyn środowiska (Prescott, Harley i Klein, 2002).

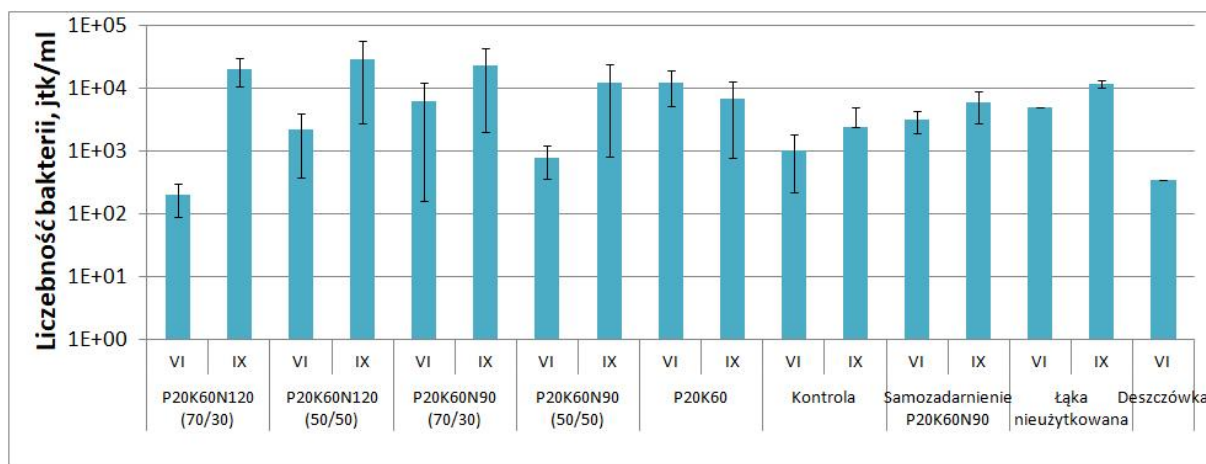


* różnica istotna statystycznie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$

Rys. 2. Zmiana pH przesączu glebowych w sezonie wiosenno-letnim (czerwiec) i jesiennym (wrzesień), w zależności od sposobu nawożenia łąk badawczych

Statystycznie większe wymywanie drobnoustrojów wraz z wodą odciekową odnotowano we wrześniu (rys. 3). Powyższe zjawisko odnotowano dla większości badanych stanowisk, z wyjątkiem wariantu nawożenia mineralnego w dawce fosfor – 20 kg/ha i potas – 60 kg/ha. Prawdopodobnie było to związane z końcem okresu wegetacyjnego roślin, mniejszą masą plonu i zawartością białka w tym okresie (Kocot, 2013). Wyniki otrzymane przez He i in. (2013) potwierdzają związek między niższą masą plonu roślinnego a zmniejszeniem biomasy i różnorodności drobnoustrojów w glebie. Największe sezonowe różnice w liczebności bakterii zaobserwowano dla próbek wody z lizymetrów pochodzących z łąk nawożonych nawozem trójskładnikowym (NPK). Obecność pojedynczych kolonii grzybów pleśniowych i drożdży odnotowano jedynie w kilku próbkach we wrześniu (wynik nieistotny statystycznie). W omawianym doświadczeniu nie stwier-

dzono również istotnych różnic w składzie jakościowym mikrobioty. Zul i in. (2007) w swoich badaniach udowodnili, że zróżnicowanie gatunkowe roślin nie ma znaczącego wpływu na bioróżnorodność mikroorganizmów w przesączu glebowym. Autorzy wnioskują, że zastosowanie nawożenia nieznacznie tylko zmienia proporcje między obserwowanymi grupami drobnoustrojów, jednakże w przypadku stabilnego ekosystemu nie zaburza znacząco jego struktury.



Rys. 3. Zmiana liczebności bakterii w przesączach glebowych w sezonie wiosenno-letnim (czerwiec) i jesiennym (wrzesień), w zależności od sposobu nawożenia łąk badawczych; nie odnotowano różnic istotnych statystycznie dla $\alpha = 0,05$

4. PODSUMOWANIE

Zastosowane metody nawożenia (naturalnego nawożenia obornikiem, mineralnego oraz mieszanego) nie zmieniły znacząco ustabilizowanej mikrobioty gleby, zarówno pod względem liczebności, jak i bioróżnorodności. Niezależnie od zastosowanego wariantu badawczego obserwowano wysoką liczebność bakterii i grzybów (pleśnie i drożdże). Wynosiła ona odpowiednio około $4,6 \times 10^6$ i $7,8 \times 10^4$ jtk/g (wartości uśrednione z wszystkich badanych stanowisk). W przypadku analizy wody odciekowej z zastosowaniem lizymetrów, liczebność bakterii (średnio ok. $8,6 \times 10^3$ jtk/ml) była o trzy rzędy wielkości niższa niż w glebie, co można wytłumaczyć adsorpcją drobnoustrojów na powierzchni minerałów tworzących glebę, a w związku z tym również wysoką stabilnością mikrobioty tego środowiska. Wyniki doświadczenia, zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami, potwierdzają brak negatywnego efektu zastosowania nawozów w postaci zwiększenia liczebności bakterii wymywanych w przesączach. Rezultat ten występował niezależnie od stosowanego wariantu nawożenia, jednakże zależał od terminu – obserwowano wzrost liczebności jesienią, co prawdopodobnie było związane z obniżonym plonowaniem i zakończeniem okresu wegetacyjnego roślin.

Konkludując, uzyskane wyniki wskazują na brak wpływu wprowadzanych nawozów na drobnoustroje, które stanowią istotny czynnik stanowiący o wielkości uzyskiwanego plonu. Nie-



zależnie wykonywane analizy runi łąkowej (Kocot, 2013) wykazały, że nawożenie obornikiem z dodatkiem azotu i fosforu spowodowało wzrost zasobności plonu w białko, na skutek zmiany składu botanicznego, a przede wszystkim dominacji w runi kostrzewy łąkowej i koniczyny białej. W związku z tym zastosowanie tego typu kombinacji nawozowej może być optymalne dla łąki górskiej.

LITERATURA

- Choudhary D. K., Johri B. N. (2009): Interactions of *Bacillus* Spp. and Plants – with Special Reference to Induced Systemic Resistance (ISR). *Microbiological Research*, Vol. 164(5), 493-513.
- Doboszyński L. (1996): Nawożenie użytków zielonych w świetle prac polskich. Lata 1945–1990. Biblioteczka Wiadomości IMUZ, T. 88, 56-60.
- Faissal A., Ouazzani N., Parrado J. R., Dary M., Manyani H., Morgado B. R., Barragán M. D., Mandi L. (2017): Impact of Fertilization by Natural Manure on the Microbial Quality of Soil: Molecular Approach. *Saudi Journal of Biological Sciences*, Vol. 24(6), 1437-1443.
- He Y., Qi Y., Dong Y., Xiao S., Peng Q., Liu X., Sun L. (2013): Effect of Nitrogen Fertilization on Soil Microbial Biomass and Community Functional Diversity in Temperate Grassland in Inner Mongolia, China. *Clean – Soil, Air, Water*, Vol. 41(12), 1216-1221.
- Kacorzyk P. (2017): Wpływ użytkowania i rodzaju nawozów na wartość gospodarczą okrywy roślinnej gleby i zdolności retencyjne w odniesieniu do wody i składników mineralnych na obszarach górskich. Praca habilitacyjna. Kraków, Uniwersytet Rolniczy, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny (niepublikowana).
- Kasperczyk M., Szewczyk W., Kacorzyk P. (2010) Wpływ nawożenia obornikiem i nawozami mineralnymi na pobranie składników z łąki i właściwości chemiczne gleby. *Fragmenta Agonomica*, T. 27(4), 39-44.
- Kocot D. (2013) Wpływ rodzaju nawożenia na jakość runi łąki górskiej. Praca inżynierska. Kraków, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Zakład Łąkarstwa, Instytut Produkcji Roślinnej, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny (niepublikowana).
- Krawczyk A., Supel P., Kaszycki P., Lis-Krzyścin A. (2015) Zastosowanie dwuskładnikowego nawozu bakteryjno-mineralnego w uprawie roślin ozdobnych. *Przemysł Chemiczny*, T. 94(7), 1183-1189.
- Li Z. (2003): Use of Surfactant Modified Zeolite as Fertilizer Carriers to Control Nitrate Release. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 61(1–3), 181-188.
- Luo P., Han X., Wang Y., Han M., Shi H., Liu N., Bai H. (2015): Influence of Long-Term Fertilization on Soil Microbial Biomass, Dehydrogenase Activity, and Bacterial and Fungal Community Structure in a Brown Soil of Northeast China. *Annals of Microbiology*, Vol. 65, 533-542.
- Martin X. M., Sumathi C. S., Kannan V. R. (2011): Influence of Agrochemicals and *Azotobacter* Sp. Application on Soil Fertility in Relation to Maize Growth Under Nursery Conditions. *Eurasian Journal of Biosciences*, Vol. 5, 19-28.
- Mercado-Flores Y., Cardenas-Alvarez I. O., Rojas-Olivera A. V., Perez-Camarillo J. P., Leyva-Mir S. G., Anducho-Reyes M. A. (2014): Application of *Bacillus Subtilis* in the Biological Control of 359 the Phytopathogenic Fungus *Sporisorium Reilianum*. *Biological Control*, Vol. 76, 36-40.
- Miransari M. (2011): Soil Microbes and Plant Fertilization. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 92(5), 875-885.
- Nakhro N., Dkhar M. S. (2010): Impact of Organic and Inorganic Fertilizers on Microbial Populations and Biomass Carbon in Paddy Field Soil. *Journal of Agronomy*, Vol. 9(3), 102-110.
- Oehl F., Sieverding E., Mader P., Dubois D., Ineichen K., Boller T., Wiemken A. (2004): Impact of Long Term Conventional and Organic Farming on the Diversity of Arbusclar and Mycorrhizal Fungi. *Oecologia*, Vol. 138(4), 574-583.
- Prescott L. M., Harley J. P., Klein D. A. (2002): *Microbiology: Food and Industrial Microbiology*. 5th Edition. Boston, McGraw-Hill.



Ryszkowski L., Bałazy S., Kędziora A. (2003): Kształtowanie i ochrona zasobów wodnych na obszarach wiejskich. Poznań, Prodrak.

Sapek A., Sapek B., Pietrzak S. (2004): Strategie ograniczenia zanieczyszczeń wody, atmosfery i gleby w świetle międzynarodowych projektów rolno-środowiskowych realizowanych w IMUZ. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, T. 4(2b), 259-280.

Saxena J., Rana G., Pandey M. (2013): Impact of Addition of Biochar Along with Bacillus Sp. on Growth and Yield of French Beans. Scientia Horticulturae, Vol. 162, 351-356.

Smoliński S., Spychaj-Fabisiak E. (2005): Charakterystyka właściwości kwasów huminowych wydzielonych z gleby inkubowanej z dodatkiem materiału roślinnego. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska. Sectio E. Agricultura, T. 60, 317-324.

Soszka H. (2009): Problemy metodyczne związane z oceną stopnia eutrofizacji jezior na potrzeby wyznaczania stref wrażliwych na azotany. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, T. 9(1), 151-159.

Systematyka Gleb Polski (2011): Systematyka Gleb Polski. Polskie Towarzystwo Gleboznawcze. Roczniki Gleboznawcze, T. 62(3).

Troeh F. R., Thompson L. M. (2005): Soils and Soil Fertility. 6th Edition. New Jersey, Wiley-Blackwell.

Wani S. A., Chand S., Ali T. (2013): Potential Use of Azotobacter Chroococcum in Crop Production: An Overview. Current Agriculture Research Journal, Vol. 1(1), 35-38.

Wikiwand (2022): Lizymetr (gleboznawstwo). Wikiwand. [http://www.wikiwand.com/pl/Lizymetr_\(gleboznawstwo\)](http://www.wikiwand.com/pl/Lizymetr_(gleboznawstwo)) (dostęp: 20.04.2022).

Zul D., Denzel S., Kotz A., Overmann J. (2007): Effects of Plant Biomass, Plant Diversity, and Water Content on Bacterial Communities in Soil Lysimeters: Implications for the Determinants of Bacterial Diversity. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 73(21), 6916-6929.

Łukasz Trzeciński, Michał Turski

Zmniejszenie emisji zanieczyszczeń przez zastosowanie systemu off-grid z magazynowaniem energii





Łukasz Trzciński, Michał Turski
Politechnika Częstochowska – Wydział Infrastruktury i Środowiska

Zmniejszenie emisji zanieczyszczeń przez zastosowanie systemu off-grid z magazynowaniem energii

1. WPROWADZENIE

Zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, a tym samym ze względu na racjonalne gospodarowanie zasobami energii pierwotnej, przy jednoczesnym ograniczaniu zanieczyszczeń powietrza pochodzących z tzw. niskiej emisji ze źródeł o małej mocy, we współczesnej energetyce preferowany jest możliwie duży udział energii odnawialnej (Gielen i in., 2019). Jednym z obiecujących rozwiązań w tym zakresie jest wykorzystanie energii promieniowania słonecznego za pośrednictwem ogniw fotowoltaicznych (PV) i tym samym zredukowanie niemalże do zera emisji towarzyszącej produkcji energii elektrycznej (Chmielewski, 2021). Niestety wadą takiego rozwiązania jest duża zmienność produkcji energii, zależna od pory dnia, pory roku oraz warunków pogodowych (Głuchy, Kurz i Trzmiel, 2013). Jednym z proponowanych w literaturze rozwiązań, umożliwiających stabilne wykorzystanie energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych, jest szerokie zastosowanie systemów magazynowania energii (Mataczyńska, 2018).

2. TYPOWE ROZWIĄZANIA

W Polsce dynamika rozwoju fotowoltaiki, podsumowując 2021 r., może zostać określona wielkością 7670 MW mocy elektrycznej, co oznacza wzrost o 93,6% względem grudnia 2020 r. (ARE, 2021). Powszechnie wiadome jest, że wykorzystanie instalacji PV zmniejsza zapotrzebowanie na energię pierwotną budynku oraz ogranicza obciążenie środowiska naturalnego. Dla systemu elektroenergetycznego jest to głównie zwiększenie udziału odnawialnych źródeł energii w produkcji energii elektrycznej. Obecnie realizowane jest to m.in. przez umowę między prosumentem a zakładem energetycznym, dotyczącą możliwości sprzedaży do sieci nadwyżek wyprodukowanej energii elektrycznej (Biernaciak, 2021). Można zatem przyjąć, że obecna forma magazynowania energii elektrycznej on-grid, realizowana jest jako wirtualny magazyn energii elektrycznej, z której, po wprowadzeniu wyprodukowanej energii, możliwe jest odzyskanie około 70% energii (Błoński, 2021). W takim przypadku jednak nie uwzględnia się sprawności wytwarzania i dostarczania energii elektrycznej do odbiorcy końcowego, która dla systemu elektroenergetycznego wynosi 39,5% dla wytwarzania energii w kotłach kondensacyjnych (ARE, 2020) i 92,7% dla przesyłania energii (Rudźko, 2012).





Kolejnym problemem charakterystycznym dla systemów on-grid, jest ograniczona ilość instalacji PV, które mogą zostać zainstalowane w bliskim sąsiedztwie. Kiedy instalacji fotowoltaicznych jest zbyt wiele, to w momencie nadwyżki produkcji energii elektrycznej i tym samym przekazywania części energii do sieci, będzie to skutkowało wzrostem napięcia w sieci elektroenergetycznej w obrębie miejsc włączenia instalacji fotowoltaicznych. Proces ten będzie miał miejsce aż do granicznych 253 V, przy których następuje awaryjne wyłączenie falownika i przerwanie procesu produkcji energii elektrycznej, co jest równoznaczne ze stratami w produkcji (Chmielowiec i in., 2021).

Kryterium decydującym o zasadności stosowania instalacji PV, z punktu widzenia prosumenta, jest obecnie aspekt ekonomiczny. 1 kwietnia 2022 r. weszła w życie nowelizacja ustawy o odnawialnych źródłach energii (Ustawa, 2021), która jednakże przekształca system upustów dla nowych prosumentów, na tzw. *net-billing*, czyli system sprzedaży nadwyżek wyprodukowanej energii. Dotychczas stosowany system upustów pozwalał na rozliczanie na podstawie bilansu mocy, natomiast w nowym systemie rozliczenie następuje na podstawie średniomiesięcznych godzinowych cen, wraz z opłatami dystrybucyjnymi, w pełnej kwocie. Nowelizacja ta, według analizy Rączki (2021), powoduje, że czas zwrotu nakładów na nowo powstałe systemy fotowoltaiczne, jest dwukrotnie dłuższy. Sytuacja ta może w najbliższej przyszłości sprawić, że tempo rozwoju branży fotowoltaicznej ulegnie spowolnieniu (Biernaciak, 2022). W obliczu zachodzących zmian formalnoprawnych i tendencji wzrostowej cen za energię elektryczną, system magazynowania energii elektrycznej off-grid może stać się opłacalny. Jednak w Polsce magazynowanie energii elektrycznej w systemach off-grid nie jest zagadnieniem dobrze znanym. Biorąc pod uwagę koncepcję miasta przyszłości (*smart city*), *energy intelligent* i *smart grid* wydają się szczególnie interesujące (Stawasz, Sikora-Fernandez i Turała, 2012).

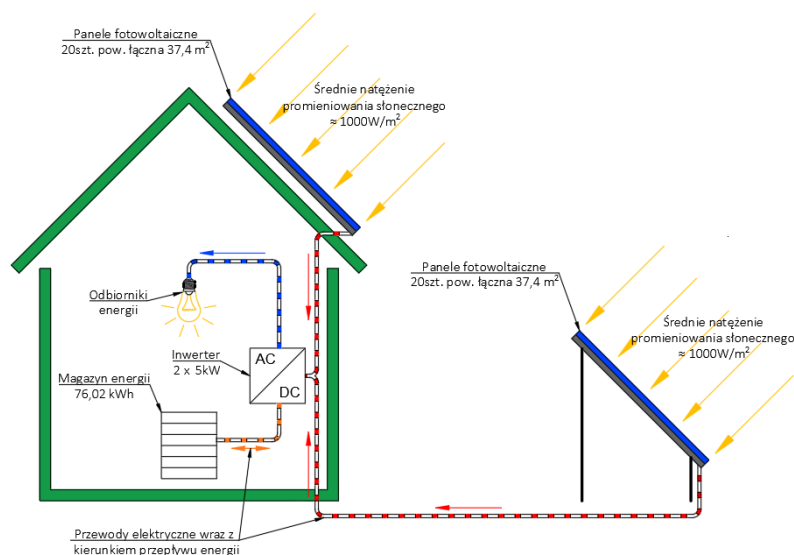
W Polsce udział wytwarzania energii elektrycznej z paliw kopalnych nadal jest wysoki – 73,6% (Maciuk, Zieleniec i Koszniec, 2020). Zastosowanie instalacji PV w systemie off-grid wraz z magazynowaniem energii elektrycznej może więc korzystnie wpłynąć na zmniejszenie emisji zanieczyszczeń. W odróżnieniu od elektrowni węglowych, instalacje PV produkują energię elektryczną bez emisji zanieczyszczeń, a jedyna emisja, jaka towarzyszy panelom fotowoltaicznym, to emisja wydzielana przy ich produkcji i recyklingu, jednakże w skali niewspółmiernie mniejszej (Mościcka, 2020) w porównaniu do produkcji energii przez spalanie paliw kopalnych. Należy zwrócić uwagę, że analiza całego cyklu życia nie odgrywa większej roli, ponieważ ogniwa PV są stosowane zarówno w przypadku on-grid jak i off-grid.



3. KONCEPCJA SYSTEMU OFF-GRID Z MAGAZYNOWANIEM ENERGII

Na podstawie przeglądu literatury została zaproponowana koncepcja systemu off-grid z magazynowaniem energii, przy uwzględnieniu możliwości zmniejszenia emisji zanieczyszczeń w porównaniu do tradycyjnego systemu dostaw energii elektrycznej. Ogólne założenia obejmowały działanie systemu w sposób autonomiczny, rozumiane jako wytwarzanie i magazynowanie energii elektrycznej dla pokrycia zapotrzebowania obiektu budowlanego. Budynek nie posiada podłączenia do sieci elektroenergetycznej, instalacja PV jest więc jedynym źródłem energii elektrycznej, a długoterminowy jej magazyn służy do pokrycia zapotrzebowania na energię w przypadku niedoboru promieniowania słonecznego. Zakłada się, że długoterminowy magazyn energii elektrycznej może przez osiem dni pokrywać zapotrzebowanie budynku na energię. Ideą takiego rozwiązania jest stabilizacja pracy instalacji PV, co tym samym przyczynia się do wydłużenia czasu eksploatacji akumulatorów, gdyż ich stan naładowania często będzie oscylował w górnych granicach (Grendysa, 2020). Zakłada się ponadto wykorzystanie tego rozwiązania w okresie zimowym. Dlatego powierzchnię ogniw PV należy zaprojektować w odniesieniu do najbardziej niekorzystnych warunków.

Koncepcja systemu off-grid z magazynowaniem energii elektrycznej została pokazana na rysunku 1.



Rys. 1. Koncepcja systemu off-grid z magazynowaniem energii elektrycznej

Obiekt analizy stanowił budynek mieszkalny, jednorodzinny, o powierzchni użytkowej 160,3 m². Budynek był standardowo użytkowany przez czteroosobową rodzinę. Składał się z parteru i poddasza użytkowego, miał dwuspadowy dach o kącie nachylenia 40°. Wskazane jest,



aby powierzchnia dachu i jego orientacja względem stron świata, spełniały wymogi związane z instalacją PV. Umożliwiłoby to zmniejszenie powierzchni do zabudowy instalacji PV. W budynku wydzielono pomieszczenie na montaż magazynu energii elektrycznej wraz z urządzeniami do zmiany rodzaju prądu. Powinno być ono wykonane w sposób ograniczający rozprzestrzenianie się ognia, to znaczy ściany, podłoga oraz sufit, powinny być wykonane z materiałów niepalnych, powinny być też zastosowane drzwi przeciwpożarowe oraz odrębna wentylacja grawitacyjna. Do celów grzewczych i do podgrzewania wody użytkowej został zastosowany kocioł gazowy kondensacyjny o znamionowej mocy 24 kW; budynek nie posiadał urządzeń klimatyzacyjnych.

Obiekt analizy został również scharakteryzowany przez zużycie energii elektrycznej. W tabeli 1 przedstawiono dane dotyczące zużycia energii elektrycznej przez rzeczywisty obiekt na podstawie cykli rozliczeniowych. Wielkość zużycia energii elektrycznej wskazuje na występowanie okresów o wzmożonym poborze energii. W związku z tym do dalszej analizy magazynowania energii zostały przyjęte warunki zapewniające pracę systemu dostosowaną do specyfiki obiektu analizy.

Tabela 1. Zużycie energii elektrycznej

Cykl rozliczeniowy	Czas [dni]	Całkowite zużycie energii [kWh]	Zużycie energii na dobę [kWh/doba]
1	67	158	2,36
2	56	345	6,16
3	58	116	2,00
4	62	528	8,52
5	57	488	8,56
6	55	420	7,64
7	62	448	7,23
8	64	584	9,13
Minimalna wartość		116	2,00
Maksymalna wartość		584	9,13
Średnia arytmetyczna		385,88	6,45

4. ZAKRES ANALIZY

Przeprowadzona analiza obejmowała pracę systemu off-grid z magazynowaniem energii w charakterystycznych okresach, istotnych z punktu widzenia poziomu naładowania magazynu energii elektrycznej, jak również dostępności energii promieniowania słonecznego. Dlatego też przeanalizowano dwie charakterystyki pracy w warunkach najbardziej niekorzystnych (okres zimy) pod względem natężenia promieniowania słonecznego: standardowe nasłonecznienie w grudniu, wynoszące $22,4 \text{ kWh}/(\text{m}^2 \cdot \text{mies.})$ i minimalne nasłonecznienie w grudniu, wynoszące $3,8 \text{ kWh}/(\text{m}^2 \cdot \text{mies.})$. Niezbędnymi elementami systemu off-grid, wymagającymi doboru pod względem prawidłowego funkcjonowania, były magazyn energii elektrycznej i zasilająca go instalacja PV. Ostatecznie została przeprowadzona analiza zmniejszenia emisji zanieczyszczeń wynikająca z prezentowanej koncepcji.





4.1. Magazyn energii

Do określenia pojemności długoterminowego magazynu energii elektrycznej zostały wykorzystane dane dotyczące zużycia energii elektrycznej. Czas efektywnego wykorzystania magazynu energii elektrycznej, zgodnie z koncepcją, wynosił osiem dni. Na podstawie zużycia energii elektrycznej obiektu budowlanego wyznaczono wartość netto pojemności magazynu energii elektrycznej zgodnie z równaniem (1). Sprawność zamiany rodzaju prądu w inwerterze wynosiła 93% (Growatt, 2020), czego wynikiem była pojemność magazynu energii PME obliczona z wykorzystaniem równania

$$P_{8 \text{ dni}} = P_{\max} \cdot 8 \text{ dni} [\text{kWh}] \quad (1)$$

$$P_{ME} = \frac{P_{8 \text{ dni}}}{\eta_{\text{linw}}} [\text{kWh}] \quad (2)$$

gdzie:

$P_{8 \text{ dni}}$ – ilość energii zużyta w czasie ośmiu dni [kWh],

$P_{\max}$ – maksymalne dobowe zużycie energii [kWh],

η_{linw} – sprawność inwertera [%],

P_{ME} – pojemność obliczeniowa magazynu energii [kWh].

4.2. Instalacja PV

Do wyznaczenia największego miesięcznego zużycia energii elektrycznej posłużono się wzorem (3). Powierzchnia ogniw PV została obliczona zgodnie z równaniem (4). Miesięczna ilość energii słonecznej dla grudnia, według Ministerstwa Inwestycji i Rozwoju (2019), wynosi 22,4 kWh/(m² · mies.). Sprawność ogniw PV, określona przez producenta, wynosiła 20% (Saronic, 2020). Sprawność akumulatora LiFePO₄ wynosiła 90% (Soltec, 2022), natomiast sprawność instalacji elektrycznej rozumianej jako straty powstałe na przewodach oraz połączeniach elektrycznych, 95%. Liczba ogniw PV została wyznaczona na podstawie równania (5).

$$P_{31 \text{ dni}} = P_{\max} \cdot 31 \text{ dni} [\text{kWh}] \quad (3)$$

$$A_{PV} = \frac{P_{31 \text{ dni}}}{ITH \eta_{PV} \eta_{\text{laku}} \eta_{\text{linst}}} [\text{m}^2] \quad (4)$$



$$X = \frac{A_{PV}}{A_{mod}} \quad (5)$$

gdzie:

$P_{31 \text{ dni}}$ – ilość energii zużyta w czasie 31 dni [kWh],

$P_{\max}$ – maksymalne dobowe zużycie energii [kWh],

A_{PV} – powierzchnia PV [m^2],

ITH – suma całkowitego natężenia promieniowania słonecznego na poziomą powierzchnię [$\text{kWh}/(\text{m}^2 \cdot \text{mies.})$],

η_{PV} – sprawność ogniw fotowoltaicznych [%],

η_{aku} – sprawność akumulatora [%],

η_{inst} – sprawność instalacji elektrycznej [%],

A_{mod} – powierzchnia pojedynczego modułu PV [m^2],

X – liczba paneli PV.

4.3. Efekt ekologiczny

Efekt ekologiczny jest to ilość zanieczyszczeń, jakie, dzięki zastosowaniu systemu off-grid, nie trafią do środowiska. W tabeli 2 przedstawiono ilość zanieczyszczeń wydzielanych przy produkcji prądu elektrycznego w urządzeniach do spalania paliw, w oparciu o najnowsze dane opublikowane przez Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBIZE, 2021).

Tabela 2. Wskaźniki emisji [kg/MWh] dla odbiorców końcowych energii elektrycznej

Rodzaj zanieczyszczenia	Wskaźnik emisji [kg/MWh]
Ditlenek węgla (CO_2)	698,0
Tlenki siarki (SO_x/SO_2)	0,509
Tlenki azotu (NO_x/NO_2)	0,522
Tlenek węgla (CO)	0,203
Pył całkowity	0,026

Ilość zanieczyszczeń określono na podstawie danych z tabeli 2 i według wzoru (6). Współczynniki toksyczności do wzoru (6) zostały zamieszczone w tabeli 3 (Kukła, 2020). Ponieważ ditlenek węgla (CO_2) nie jest traktowany jako gaz toksyczny dla środowiska, dlatego nie został określony współczynnik toksyczności dla tego zanieczyszczenia; w związku z tym emisja równoważna została obliczona z jego pominięciem.





$$Er = \sum Ek \quad (6)$$

gdzie:

Er – emisja równoważna – wielkość charakterystyczna,

E – emisja danego zanieczyszczenia [Mg/rok],

k – współczynnik toksyczności danego zanieczyszczenia według danych z tabeli 3.

Tabela 3. Współczynniki toksyczności

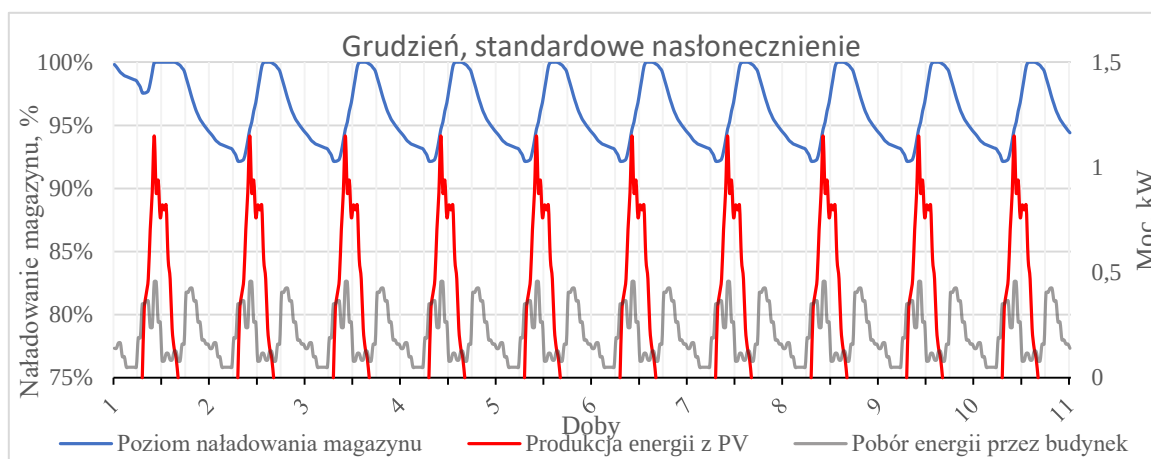
Rodzaj zanieczyszczenia	Współczynnik toksyczności
SO _x /SO ₂	2,9
NO _x /NO ₂	1
CO	0,5
Pył całkowity	2,9

5. ANALIZA WYNIKÓW

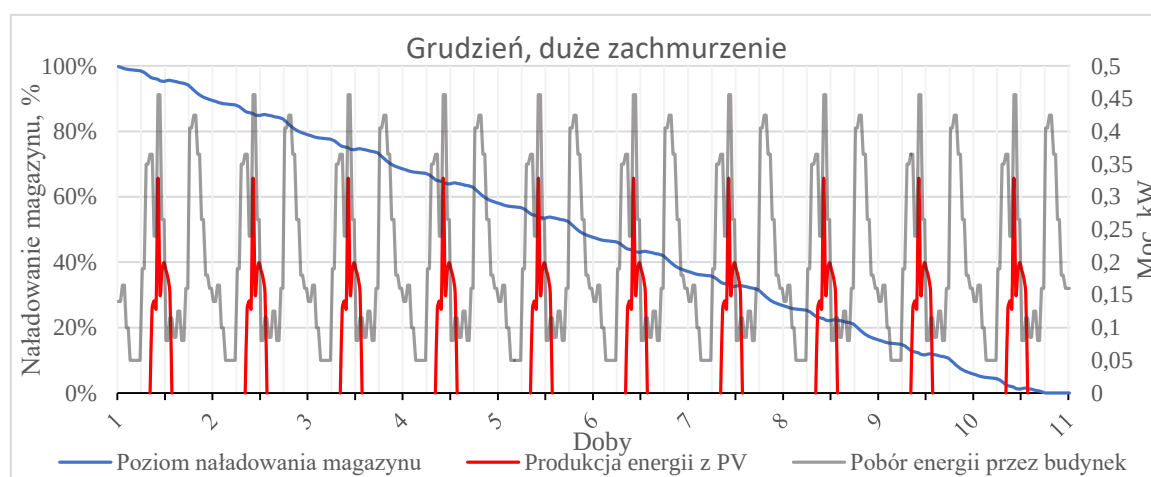
Na rysunku 2 i na rysunku 3 przedstawiono dwie charakterystyki pracy układu w warunkach pogodowych ze standardową i minimalną ilością energii promieniowania słonecznego. Dla warunków standardowych kolorem niebieskim zaznaczono stan naładowania magazynu, który utrzymuje się w górnym zakresie naładowania 92,1–100%, pracując w cyklach dobowych. Od godziny 7.00 rano, gdy ogniwa PV zaczynają proces ładowania magazynu energii, do momentu naładowania w 100% potrzeba sześciu godzin. Pełne naładowanie magazynu energii następuje około godziny 13.00. Od godziny 16.00, o której zachodzi słońce, dochodzi do całkowitej przerwy w produkcji energii przez ogniwa PV. Wyniki potwierdzają, że produkcja energii elektrycznej odpowiadała dokładnie zapotrzebowaniu dla grudnia.

W warunkach utrzymującego się zachmurzenia był widoczny natomiast spadek naładowania magazynu w czasie. Oznacza to, że system PV nie produkował wystarczającej ilości energii dla pokrycia zapotrzebowania budynku. Zaznaczony kolorem czerwonym poziom produkcji energii elektrycznej z systemu PV nie przekraczał poziomu zapotrzebowania dla budynku; deficyt dobowy energii wynosił 1,917 kWh. Wynikiem tego było stopniowe rozładowywanie magazynu, w rezultacie czego każdej doby poziom jego naładowania obniżał się o 7,9 kWh (10,5%). Mimo że poziom naładowania magazynu malał, instalacja PV, nawet w niekorzystnych warunkach, była w stanie produkować energię, która wydłużała okres zasilania budynku z przewidywanych ośmiu dni do prawie 11.





Rys. 2. Charakterystyka pracy układu dla grudnia – standardowe nasłonecznienie



Rys. 3. Charakterystyka pracy układu dla grudnia – minimalne nasłonecznienie

W tabeli 4 przedstawiono wyniki obliczeń dla systemu off-grid z magazynowaniem energii. Zużycie energii elektrycznej w czasie ośmiu dni wynosiło 73,0 kWh. Obliczona pojemność magazynu energii wyniosła 78,49 kWh. Maksymalne dobowe zużycie energii elektrycznej wyniosło 9,13 kWh. Obliczona powierzchnia PV była równa 73,89 m². Przedstawiono powierzchnię pojedynczego modułu fotowoltaicznego, która, według producenta, wynosiła 1,85 m² i wartość dobranych modułów fotowoltaicznych w ilości 40 sztuk, których łączna powierzchnia wyniosła 74,8 m².

Tabela 4. Wyniki obliczeń dla modułu off-grid

Opis	Symbol	Wartość	Jednostka
Zużycie energii elektrycznej w czasie ośmiu dni	$P_{8 \text{ dni}}$	73,0	kWh
Pojemność obliczeniowa magazynu energii	P_{ME}	78,49	kWh
Maksymalne dobowe zużycie energii elektrycznej	P_{max}	9,13	kWh
Powierzchnia obliczeniowa PV	A_{PV}	73,89	m ²
Powierzchnia pojedynczego modułu PV	A_{mod}	1,85	m ²
Liczba modułów Saronic 370 W	X	40	–
Powierzchnia paneli fotowoltaicznych	A_{PV}	74,8	m ²



W tabeli 5 przedstawiono dobrane moduły magazynu energii. Były to dwa rodzaje modułów firmy Growatt (2021) – ARK 25.6L o pojemności 23,04 kWh w ilości trzech sztuk i jedna sztuka modułu ARK 7.6L o pojemności 6,9 kWh. Łączna pojemność magazynu wyniosła 76,02 kWh.

Tabela 5. Magazyn energii elektrycznej

Nazwa modułu	Ilość	Pojemność [kWh]	Łączna pojemność
ARK 25.6L	3	23,04	69,12
ARK 7.6L	1	6,9	6,9
		Suma	76,02

W tabeli 6 przedstawiono wyniki obliczeń efektu ekologicznego dla poszczególnych zanieczyszczeń. Redukcja zanieczyszczeń, osiągnięta dzięki zaproponowanemu systemowi off-grid z magazynowaniem energii, wyniosła: ditlenku węgla: 1616,07 kg/rok, tlenku siarki: 1,18 kg/rok, tlenku azotu: 1,21 kg/rok, tlenku węgla: 0,47 kg/rok, pyłu: 0,06 kg/rok.

Tabela 6. Zanieczyszczenia uniknięte dzięki zastosowaniu systemu off-grid

Efekt ekologiczny [kg/rok]	
Ditlenek węgla (CO ₂)	1616,07
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	1,18
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	1,21
Tlenek węgla (CO)	0,47
Pył całkowity	0,06
Suma [kg]	1618,98

W tabeli 7 przedstawiono efekt ekologiczny wyrażony w postaci emisji równoważnych, które wyniosły: tlenku siarki: 3,42 kg/rok, tlenku azotu: 1,21 kg/rok, tlenku węgla: 0,24 kg/rok, pyłu całkowitego: 0,17 kg/rok. Ponieważ dla ditlenku węgla nie został określony współczynnik toksyczności, nie został on poddany obliczeniom, wynik emisji równoważnej wyniósł zatem 5,04 kg/rok.

Tabela 7. Uniknięte zanieczyszczenia, wyrażone jako emisja równoważna

Rodzaj zanieczyszczenia	Redukcja emisji [kg/rok]	Współczynnik toksyczności	Emisja równoważna [kg/rok]
Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	1,18	2,9	3,42
Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	1,21	1	1,21
Tlenek węgla (CO)	0,47	0,5	0,24
Pył całkowity	0,06	2,9	0,17
Suma			5,04

6. WNIOSKI

Przeprowadzona analiza koncepcji zmniejszenia emisji zanieczyszczeń dla budynku mieszkalnego, jednorodzinnego, o powierzchni użytkowej 160,3 m², przez zastosowanie systemu off-grid z magazynowaniem energii, prowadzi do następujących wniosków:

- przyjęta koncepcja pozwala na pracę systemu off-grid w czasie co najmniej ośmiu dni, co pokrywa zapotrzebowanie na energię elektryczną budynku,





- do prawidłowego funkcjonowania systemu off-grid w czasie ośmiu dni konieczne było zastosowanie magazynu energii elektrycznej o pojemności 76,02 kWh,
- w prezentowanym rozwiązaniu wykorzystano monokrystaliczne ogniwa fotowoltaiczne o powierzchni 74,8 m² i akumulatory litowo-żelazowo-fosforanowe (LiFePO₄) o łącznej pojemności 76,02 kWh,
- według przyjętych profili działania systemu niepełne pokrycie zapotrzebowania na energię elektryczną może nastąpić jedynie w okresie późnojesiennym, zimowym oraz wczesnowiosennym, przy pełnym zachmurzeniu, utrzymującym się co najmniej 11 dni,
- zmniejszenie całkowitej emisji zanieczyszczeń, osiągnięte dzięki zastosowaniu systemu off-grid z magazynowaniem energii, wyniosło 1618,98 CO₂/rok, dla poszczególnych zanieczyszczeń było to: ditlenku węgla – 1616,07 kg/rok, tlenku siarki – 1,18 kg/rok, tlenku azotu – 1,21 kg/rok, tlenku węgla – 0,47 kg/rok, pyłu – 0,06 kg/rok,
- zmniejszenie emisji zanieczyszczeń, wyrażone jako emisja równoważna, wyniosło sumarycznie 5,04 kg/rok.

Na podstawie sformułowanych wniosków stwierdzono, że możliwe jest zasilenie energią budynku mieszkalnego, jednorodzinnego, o powierzchni użytkowej 160,3 m², poza siecią, przy jednoczesnym zmniejszeniu emisji zanieczyszczeń. Należy jednakże poświęcić więcej uwagi stronie ekonomicznej takiego rozwiązania. Należy zwrócić szczególną uwagę na fakt, że zasadność ekonomiczna jest pojęciem względnym, istotnie zależnym od obecnie obowiązujących cen nośników energii oraz materiałów konstrukcyjnych systemu.

Badania naukowe sfinansowano z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

LITERATURA

ARE (2020): Statystyka elektroenergetyki polskiej. Warszawa, Agencja Rynku Energii SA.

ARE (2021): Informacja statystyczna o energii elektrycznej, nr 12(336). Warszawa, Agencja Rynku Energii SA.

Biernaciak E. (2021): Fotowoltaika 2021 – co się działo na rynku? Enerad. <https://enerad.pl/aktualnosci/fotowoltaika-2021/> (dostęp: 4.04.2022).

Biernaciak E. (2022): Fotowoltaika 2022 – zmiana przepisów. Co warto wiedzieć? Enerad. <https://enerad.pl/aktualnosci/fotowoltaika-2022/> (dostęp: 4.04.2022).

Błoński R. (2021): Optymalna dotacja i wielkość magazynu energii dla prosumenta według instalatorów. Gram w zielone. <https://www.gramwzielone.pl/magazynowanie-energii/106947/optimalna-dotacja-i-wielkosc-magazynu-energii-dla-prosumenta-wedlug-instalatorow-01> (dostęp: 4.04.2022).

Chmielewski P. (2021): Odnawialne Źródła Energii – efektywny rozwój gospodarki z troską o środowisko. Magazyn Biomasa. <https://magazynbiomasa.pl/zwiekszenie-wykorzystania-oze-przyczyni-sie-do-redukcji-emisji-co2/> (dostęp: 4.04.2022).



Chmielowiec K., Topolski Ł., Piszczek A. i Hanzelka Z. (2021): Charakterystyki inwerterów fotowoltaicznych w świetle zapisów kodeksu sieciowego oraz wymagań polskich operatorów systemów dystrybucyjnych. *Przegląd Elektrotechniczny*, R. 97(4), 81-87.

Gielen D., Boshell F., Saygin D., Brazilian M. D., Wagner N., Gorini R. (2019): The Role of Renewable Energy in the Global Energy Transformation. *Energy Strategy Reviews*, Vol. 24, 38-50.

Głuchy D., Kurz D., Trzmiel G. (2013): Wpływ wiatru i śniegu na instalacje fotowoltaiczne w Polsce. *Poznan University of Technology Academic Journals. Electrical Engineering*, no. 74, 253-260.

Grendysa P. (2020): Co decyduje o żywotności baterii litowo-jonowych? Gram w zielone. <https://www.gramwzielone.pl/magazynowanie-energii/103989/co-decyduje-o-zywotnosci-baterii-litowojonowych> (dostęp: 22.04.2022).

Growatt (2020): Karta katalogowa, SPF5000ES, SPF3500~5000ES. https://growatt.pl/wp-content/uploads/2020/11/GROWATT-SPF-5000-ES_PL-1.pdf (dostęp: 22.04.2022).

Growatt (2021): Karta katalogowa, System baterijny ARK LV. https://growatt.pl/wp-content/uploads/2021/07/ARK_LV-min.pdf (dostęp: 25.04.2022).

KOBIZE (2021): Wskaźniki emisyjności dla energii elektrycznej za rok 2020 opublikowane w grudniu 2021 r. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami. <https://www.kobize.pl/pl/fileCategory/id/28/wskazniki-emisyjnosci> (dostęp: 8.04.2022).

Kukla K. (2020): Efekt ekologiczny dla przedsięwzięcia pt. „zmiana sposobu ogrzewania w budynku sali gimnastycznej Szkoły Podstawowej nr 2 w Głogówku z olejowego na gazowy wraz z budową instalacji gazowej”. Opole, Termo-Control.

Macuk R., Zieleniec A., Kosznicek K. (2020): Transformacja energetyczna w Polsce. Warszawa, Forum Energii.

Mataczyńska E. (2018): Magazyny energii w erze odnawialnych źródeł energii – rozwiązania australijskie. *Analiza IPE*, nr 4. Instytut Polityki Energetycznej im. Ignacego Łukasiewicza.

Ministerstwo Inwestycji i Rozwoju (2019): Dane do obliczeń energetycznych budynków. Ministerstwo Inwestycji i Rozwoju. <https://www.gov.pl/web/archiwum-inwestycje-rozwoj/dane-do-obliczen-energetycznych-budynkow> (dostęp: 18.04.2022).

Mościcka S. (2020): Czy moja instalacja pv może pomóc naszej planecie? W jaki sposób? <https://fotowoltaikaonline.pl/ekologia> (dostęp: 4.04.2022).

Rączka J. (2021): Analiza propozycji systemów rozliczania energii produkowanej przez prosumentów. Warszawa, Polski Alarm Smogowy.

Rudźko R. (2012): Analiza nt. wielkości strat w przesyłach energii elektrycznej w Polsce. Warszawa, Biuro Bezpieczeństwa Narodowego.

Saronic (2020): Solar Energy Solutions. <http://www.saronic.de/a/Products/Monocrystalline/2020/0603/10.html> (dostęp: 25.04.2022).

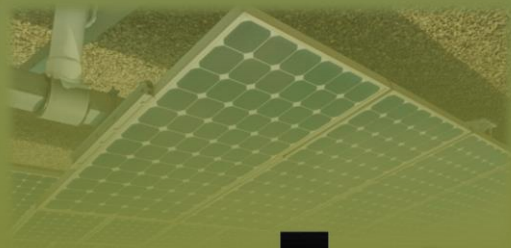
Soltec (2022): Soltec. <https://soltec.pl/pl/akumulatory/761-lifepo4-battery-128v-200ah-smart-8719076045526.html> (dostęp: 22.04.2022).

Stawasz D., Sikora-Fernandez D., Turała M. (2012): Koncepcja smart city jako wyznacznik podejmowania decyzji związanych z funkcjonowaniem i rozwojem miasta. *Zeszyty Naukowe. Studia Informatica / Uniwersytet Szczeciński*, nr 29, 97-109.

Ustawa (2021): Ustawa z dnia 29 października 2021 r. o zmianie ustawy o odnawialnych źródłach energii oraz niektórych innych ustaw. *Dz. U.* 2021 poz. 2376.

Marek Wąsowski

Korzyści i zagrożenia związane z zakupem energii z OZE
– studium przypadku Akademickiej Grupy Zakupowej
Energii Elektrycznej





Marek Wąsowski
Politechnika Wrocławska

Korzyści i zagrożenia związane z zakupem energii z OZE – studium przypadku Akademickiej Grupy Zakupowej Energii Elektrycznej

1. WPROWADZENIE

Powołana do życia 27 czerwca 2013 r. Akademicka Grupa Zakupowa Energii Elektrycznej (dalej GZEE lub Grupa Zakupowa), zgodnie z treścią dokumentu założycielskiego, jako swój cel określiła osiągnięcie efektu skali i silnej pozycji w negocjacjach ze sprzedawcami energii elektrycznej, a w konsekwencji uzyskanie możliwie najlepszych warunków cenowych i pozacenowych, odpowiadających potrzebom wszystkich Partnerów GZEE.

Grupa Zakupowa nie stanowi podmiotu odrębnego od tworzących ją Stron, w szczególności nie posiada odrębnej osobowości prawnej. Jako formę działania GZEE określono agregację przez Lidera GZEE popytu na energię elektryczną wszystkich Partnerów GZEE w skonsolidowany zakup energii elektrycznej pod rygorami prawa zamówień publicznych (dalej: p.z.p.), (Ustawa, 2010; Porozumienie, 2013).

Na dzień 1 maja 2022 r. Akademicka Grupa Zakupowa Energii Elektrycznej liczyła 16 Partnerów:

1. Politechnika Wrocławska – jako Lider Grupy Zakupowej,
2. Akademia Morska w Szczecinie,
3. Akademia Muzyczna im. Karola Lipińskiego we Wrocławiu,
4. Akademia Sztuk Pięknych im. Eugeniusza Gepperta we Wrocławiu,
5. Akademia Sztuk Teatralnych im. Stanisława Wyspiańskiego w Krakowie,
6. Akademia Wojsk Lądowych im. gen. Tadeusza Kościuszki we Wrocławiu,
7. Akademia Wychowania Fizycznego we Wrocławiu,
8. Park Naukowo-Technologiczny Uniwersytetu Zielonogórskiego Sp. z o.o.,
9. Politechnika Opolska,
10. Politechnika Poznańska,
11. Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu,
12. Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu,
13. Uniwersytet Opolski,
14. Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu,



15. Uniwersytet Wrocławski,
16. Uniwersytet Zielonogórski.

Grupa Zakupowa ma charakter stały, zaś jej funkcjonowanie uzależnione jest od zapotrzebowania Partnerów na energię elektryczną. Uczestnictwo w Grupie Zakupowej ma charakter dobrowolny, a jej struktura ma charakter otwarty, tzn. dopuszczalne jest przystąpienie do niej nowych podmiotów i uzyskanie przez nie statusu Partnera, o czym decyduje Lider GZEE. Status Partnera utrzymuje się tak długo, jak długo nie zostaną zakończone wszystkie postępowania o udzielenie zamówień publicznych, przeprowadzane z udziałem tegoż Partnera, zgodnie ze zgłoszonym przez niego zapotrzebowaniem na energię elektryczną, chyba że sam Partner oświadczy inaczej (Demagog, 2022).

Do 1 maja 2022 r. Politechnika Wrocławska przeprowadziła 12 grupowych postępowań zakupowych, obejmujących wolumen około 1,5 TWh energii elektrycznej, o łącznej wartości 370 mln PLN netto. Sprzedaż energii dla GZEE zapewniali – w kolejności chronologicznej: PGE Obrót SA, PKP Energetyka SA, Energa Obrót SA, TAURON Sprzedaż Sp. z o.o., Energia Polska Sp. z o.o. Od 1 maja 2022 r. sprzedawcą energii elektrycznej dla uczelni zrzeszonych w GZEE jest ENEA SA. Sprzedawcy byli wylaniani w drodze przetargów pod rygorem p.z.p.

2. ELASTYCZNY MODEL ZAKUPU ENERGII ELEKTRYCZNEJ

Wykorzystanie efektu skali – poza oczywistą korzyścią w postaci uzyskania dużo niższych cen przez uczelnie wykazujące niewielkie własne zużycie energii – doprowadziło do powstania silnej pozycji Politechniki Wrocławskiej w negocjacjach ze sprzedawcami energii elektrycznej, a w konsekwencji dało możliwość narzucenia sprzedawcom energii długofalowych cenowych i pozacenowych działań w obszarze efektywności energetycznej.

Pierwszą kategorię działań długofalowych – w obszarze cenotwórczym – reprezentuje wybór modelu zakupowego. Energia elektryczna kupowana jest w oparciu o wiele modeli zakupowych, z których najczęściej stosowane są:

- statyczny model FIX, czyli energia dostarczana po stałej cenie – odbiorca ustala ze sprzedawcą stałą cenę energii elektrycznej, która nie zmienia się przez cały okres obowiązywania umowy,
- dynamiczny model SPOT, czyli zakupy po cenach zmiennych – w odróżnieniu od modelu KLIK, cena energii elektrycznej oparta jest na notowaniach na rynku SPOT na TGE; jako że na cenę produkcji energii elektrycznej ma wpływ wiele różnych zmiennych, ceny na rynku SPOT zmieniają się każdego dnia,



- model KLIK, czyli zakupy w transzach – odbiorca ustala ze sprzedawcą stałe składniki ceny (marżę sprzedawcy, wysokość [%] podatku akcyzowego i VAT, wartość praw majątkowych), obowiązujące dla wszystkich transz zakupowych, pozostawiając sobie jednocześnie możliwość określania dla każdej z transz innej wysokości głównego składnika ceny, jakim jest cena jednostkowa energii elektrycznej; cena jednostkowa energii elektrycznej określana jest w tym modelu w oparciu o notowania Rynku Terminowego Towarowego na Towarowej Gieldzie Energii w Warszawie (dalej TGE).

W wyniku przeprowadzonych analiz i po konsultacjach z Partnerami GZEE, Politechnika Wrocławska wdrożyła zakupy energii w modelu KLIK, zgodnie z którym mogła zlecać zakup planowanego w umowie wolumenu energii:

- w czterech zleceniach zakupu na rok, według ceny odpowiadającej indeksowi $BASE_Y$, obejmujących po 25% wolumenu energii planowanego na cały rok lub
- w szesnastu zleceniach zakupu na rok, według ceny odpowiadającej indeksowi $BASE_Q$, obejmujących po 25% wolumenu energii planowanego na dany kwartał, lub
- w innych dowolnych kombinacjach zleceń zakupu, według cen $BASE_Y$ i $BASE_Q$, przy czym suma zleceń zakupu energii w każdym z kwartałów nie może przekroczyć 100% planowanego w umowie wolumenu energii na dany kwartał.

Cena netto energii elektrycznej za jedną megawatogodzinę (cena jednostkowa) była wyliczana w okresach kwartalnych, według następującego wzoru (przykład dla 2021 r.):

$$C_{q21} = \sum_{i=0}^n (BASE_Q-q_i) m_i + \sum_{j=0}^k (BASE_Y-21_j) m_j + K21 + A + M$$

gdzie:

- C_{q21} – cena energii elektrycznej obowiązująca w kwartale q 2021 r. [PLN/MWh],
- q – numer kwartału w roku kalendarzowym 2021 r., w którym będzie realizowana sprzedaż energii elektrycznej,
- $BASE_Q-q_i$ – dzienny kurs rozliczeniowy indeksu $BASE_Q-q$ [PLN/MWh] notowany na TGE, według którego jest rozliczane i -te zlecenie zakupu na kwartał q (notowanie z ostatniego dnia roboczego poprzedzającego dzień złożenia zlecenia przez Politechnikę Wrocławską),
- i – numer zlecenia zakupu w oparciu o indeks $BASE_Q-q$ dla danego kwartału q ,
- n – ilość zleceń zakupu w oparciu o indeks $BASE_Q-q$ dla danego kwartału q ,
- m_i – wyrażona w procentach wielkość transzy w kwartalnym wolumenie energii w ramach jednego zlecenia zakupu w oparciu o indeks $BASE_Q-q$,



- $BASE_Y-21_j$ – dzienny kurs rozliczeniowy indeksu $BASE_Y-21$ [PLN/MWh] notowany na TGE, według którego jest rozliczane j -te zlecenie zakupu (notowanie z ostatniego dnia roboczego poprzedzającego dzień złożenia zlecenia przez Zamawiającego),
- j – numer zlecenia zakupu w oparciu o indeks $BASE_Y-21$,
- k – ilość zleceń zakupu w oparciu o indeks $BASE_Y-21$,
- m_j – wyrażona w procentach wielkość transzy w rocznym wolumenie w ramach jednego zlecenia zakupu w oparciu o indeks $BASE_Y-21$,
- $K21$ – koszt zakupu praw majątkowych dla 2021 r., zgodnie z obowiązującymi przepisami [PLN/MWh]; cena uwzględnia ryzyko zmiany, w szczególności ewentualne zmiany w zakresie określonych w nim udziałów procentowych poszczególnych praw majątkowych, do których zakupu – zgodnie z przepisami prawa – zobowiązany jest Sprzedawca,
- A – podatek akcyzowy zgodnie z przepisami obowiązującymi w 2021 r. [PLN/MWh],
- M – marża handlowa Sprzedawcy, bilansowanie handlowe, opłaty transakcyjne, koszt obsługi, koszt zmienności profilu w 2021 r. [PLN/MWh].

Dzięki takiemu modelowi zakupowemu, korzystając z niskich notowań poszczególnych indeksów, w latach 2013–2018 uzyskano oszczędności w wysokości 9,2 mln PLN netto w odniesieniu do bazowego kosztu energii elektrycznej poniesionej przez Partnerów GZEE w 2013 r.

W 2018 r. rozpoczął się kryzys na krajowym i europejskim rynku energii, objawiający się szybkim wzrostem cen energii elektrycznej. Kryzys ten dotknął również GZEE, w przypadku której cena energii elektrycznej wzrosła z 219,69 PLN/MWh netto do 271,19 PLN/MWh netto, tj. o 23%.

Większość państw Unii Europejskiej – w tym także Polska – interweniowało, łagodząc skutki wzrostu cen energii elektrycznej. Sejm RP Ustawą z dnia 28 grudnia 2018 r. o zmianie ustawy o podatku akcyzowym oraz niektórych innych ustaw, zwanej potocznie „ustawą prądową”, postanowił o zastosowaniu trzech mechanizmów ochronnych:

- obniżenia stawki podatku akcyzowego,
- obowiązku „zamrożenia cen” energii elektrycznej dla odbiorców końcowych i prawa po stronie przedsiębiorstw obrotu do uzyskania stosownej rekompensaty w związku ze sprzedażą energii elektrycznej po niższej cenie niż wynikająca z warunków rynkowych,
- obniżenia stawki opłaty przejściowej.

Mechanizmy te obowiązywały do 30 czerwca 2019 r. W tym okresie praktycznie został wyłączony wolny rynek energii, a ceny energii elektrycznej były regulowane przez państwo. W przypadku GZEE cena energii elektrycznej została ustalona na 233,67 PLN/MWh netto.



Partnerzy GEE ocenili, że stosowany elastyczny model zakupów energii elektrycznej, w warunkach pierwszego kryzysu cenowego na rynku energii, sprawdził się i zagwarantował Partnerom GZEE dostęp do energii elektrycznej po optymalnej rynkowej cenie. Postanowiono o kontynuacji tego modelu w latach 2019–2022.

3. ODPOWIEDZIALNOŚĆ SPOŁECZNA ZA WYKORZYSTYWANIE ZASOBÓW NATURALNYCH ŚRODOWISKA DO WYTWARZANIA ENERGII ELEKTRYCZNEJ

Politechnika Wrocławska w warunkach ogłaszanych przetargów nie stawiała warunku ekologiczności, tj. udokumentowania wytwarzania dostarczanej energii elektrycznej, np. z wiatru, wody, słońca, źródeł geotermalnych, biogazu z zakładów przekształcania odpadów czy oczyszczalni ścieków. Jednak w Grupie Zakupowej stale był podnoszony temat pozyskiwania energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii.

W 2004 r., gdy Polska przystępowała do UE, 94,5% energii elektrycznej było wytwarzane z węgla kamiennego i brunatnego. Od tego czasu udział ten systematycznie malał do 2014 r., kiedy wyniósł 81%. Przez kolejne cztery lata udział węgla w produkcji energii elektrycznej w Polsce ustabilizował się na poziomie około 78%, lecz od 2018 r. zaczął dynamicznie spadać (2019 r. – 74%, 2020 r. – 71%) (Morawiec, 2019).

Obserwując zachodzące na polskim rynku energii zmiany, Politechnika Wrocławska rozpoczęła przygotowania do rozpoczęcia zakupów energii elektrycznej bezpośrednio od producentów energii ze źródeł odnawialnych, w modelu *power purchase agreements* (PPA). Zainteresowanie zakupem energii z OZE, w oparciu o PPA, wynikało z następujących przesłanek:

- proekologicznego podejścia Partnerów GZEE do produkcji energii (nawet, jeżeli zmiana jest spowodowana względami społeczno-marketingowymi),
- wzrostu kosztów wytwarzania energii z węgla (zapowiadany wzrost cen z uwagi na system ETS),
- niskich cen sprzedaży energii z OZE podczas aukcji organizowanych przez Urząd Regulacji Energetyki, wynikających z niższych kosztów wytwarzania energii z OZE,
- możliwości długofalowego zapewnienia dostaw energii elektrycznej po z góry ustalonej cenie.

W Polsce możliwe i dopuszczalne są różne modele umów typu PPA, np.:

- on-site PPA – kiedy instalacja OZE producenta położona jest bezpośrednio przy instalacji odbiorczej odbiorcy, np. instalacja fotowoltaiczna na dachu fabryki,

- near site direct wire PPA – kiedy instalacja OZE położona jest w niedalekim sąsiedztwie odbiorcy, a prąd jest przesyłany dedykowaną linią dystrybucyjną,
- off-site PPA – kiedy energia elektryczna z instalacji OZE przesyłana jest do odbiorcy za pośrednictwem linii przesyłowej/dystrybucyjnej operatora sieciowego.

Najczęściej stosowanym w Polsce typem umowy jest umowa off-site PPA, która występuje w kilku wariantach, z których wyróżniają się:

- single-seller PPA – kiedy jeden producent OZE sprzedaje energię jednemu odbiorcy na podstawie jednego kontraktu,
- multi-seller PPA – kiedy kilku producentów OZE sprzedaje energię jednemu odbiorcy na podstawie jednego kontraktu,
- multi-buyer PPA – sytuacja odwrotna, jeden producent energii sprzedaje energię w oparciu o jeden kontrakt zawarty z kilkoma odbiorcami (Zielona energia, 2020).

Rozpisując przetarg na dostawy energii elektrycznej w latach 2019–2020 Grupa Zakupowa jednak nie zdecydowała się na bezpośrednią kontraktację energii u Producenta, lecz, pozostając przy dotychczasowym modelu zakupowym, postawiła przyszłemu sprzedawcy dodatkowy – pozacenowy – warunek w postaci udziału energii wytworzonej z odnawialnych źródeł energii (OZE) w energii sprzedawanej GZEE. Postępowanie zakończyło się zwycięstwem TAURON Sprzedaż Sp. z o.o., który zadeklarował 100% dostaw energii elektrycznej z OZE. Dostawy energii elektrycznej realizowane przez TAURON były potwierdzane certyfikatami (rys. 1).



Rys. 1. Certyfikat pochodzenia energii elektrycznej dostarczany Partnerom GZEE przez Tauron Sprzedaż Sp. z o.o w latach 2019–2020



Sprawdzony model współpracy powtórzono w kolejnym postępowaniu zakupowym. Tym razem doszło do wyjątkowej konstelacji biznesowej, bowiem całość energii elektrycznej zakontraktowanej na lata 2021–2022 miała pochodzić z Instalacji Termicznej Przekształcania Odpadów Komunalnych w Poznaniu, powstałej na mocy umowy o partnerstwie publiczno-prywatnym zawartej w dniu 8 kwietnia 2013 r. między Miastem Poznań, a PreZero Zielona Energia Sp. z o.o. (dawniej: SUEZ Zielona Energia Sp. z o.o.). Jednak umowa nie została zawarta bezpośrednio z ITPOK, lecz za pośrednictwem firmy Energia Polska Sp. z o.o., która wygrała postępowanie przetargowe.

Spalarnia odpadów komunalnych ITPOK to nowoczesne, ekologiczne, bezpieczne rozwiązanie problemu odpadów. Spalarnia jest ostatnim etapem w postępowaniu z odpadami – po zapobieganiu powstawaniu odpadów i ich selektywnej zbiórce – w którym, dzięki odzyskowi energetycznemu, odpad staje się zasobem służącym do produkcji energii. Jedyna taka spalarnia odpadów komunalnych w Polsce, jaką jest ITPOK, przetwarza rocznie 210 000 Mg odpadów komunalnych na energię elektryczną i ciepłą (UM Poznań, 2022). W ten sposób misja Lidera Grupy Zakupowej – Politechniki Wrocławskiej, którą jest odpowiedzialność społeczna za wykorzystywanie zasobów środowiska naturalnego do produkcji energii elektrycznej, została praktycznie zrealizowana w postaci:

- redukcji ilości odpadów komunalnych trafiających na składowiska,
- zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych,
- skuteczniejszej ochrony wód gruntowych przed negatywnym oddziaływaniem odpadów komunalnych,
- oszczędność węgla kamiennego i brunatnego.

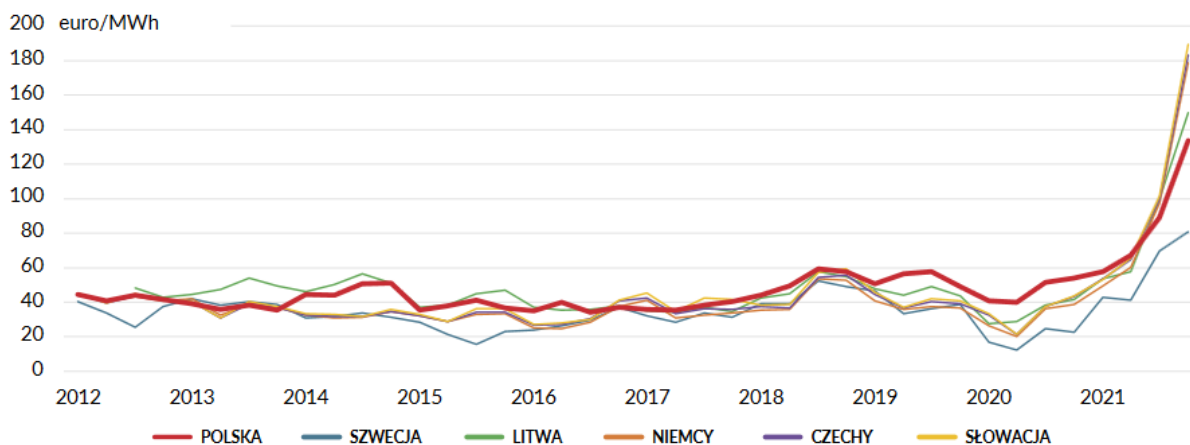
4. RYZYKO ZAKUPU ENERGII ELEKTRYCZNEJ Z OZE – STUDIUM PRZYPADKU AKADEMICKIEJ GRUPY ZAKUPOWEJ ENERGII ELEKTRYCZNEJ

Produkcją i sprzedażą energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii zajmują się najczęściej przedsiębiorstwa z sektora małych i średnich przedsiębiorstw (MŚP), a tym samym rozwojowi OZE od początku towarzyszą liczne potencjalne problemy finansowe, z których szczególnie ważne wydają się:

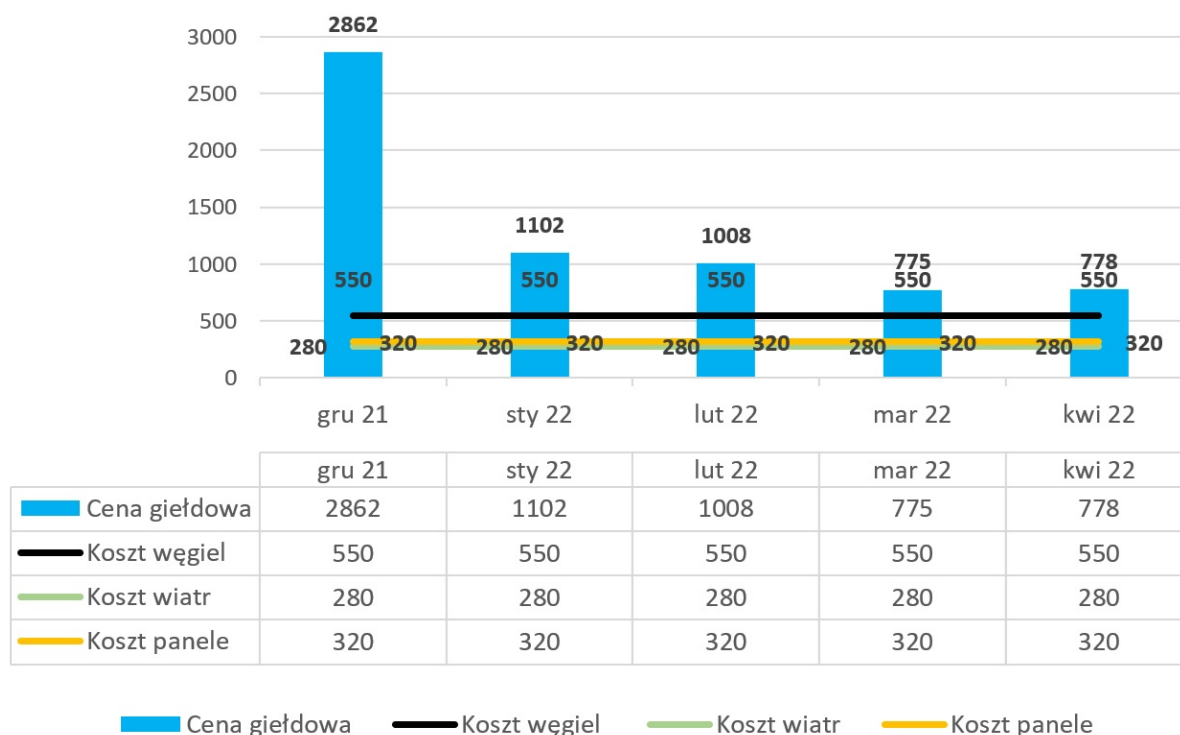
- wysokie koszty inwestycyjne technologii związanych z OZE,
- dłuższy okres zwrotu nakładów niż w energetyce konwencjonalnej (węglowej),

- niechęć banków, szczególnie w czasach kryzysu, do finansowania projektów, w których niewielkie zyski związane są z wysokimi kosztami administracyjnymi, preferujących też klasyczne inwestycje wielkoprzemysłowe, mające gwarancje rządowe,
- zagrożenie płynności finansowej wynikające ze zbyt długo zamrożonych środków na inwestycje,
- zagrożenie płynności finansowej wynikające z ryzyka gwałtownych zmian cen,
- brak odpowiedniej wiedzy czy doświadczenia w podejmowaniu właściwych decyzji finansowych (Gnatowska, 2009).

Na opisane powyżej problemy, jesienią 2021 r. nałożyły się skutki drugiego kryzysu energetycznego w XXI w. w krajach Unii Europejskiej. Kryzys na europejskim rynku gazu spowodował nienotowane wzrosty cen energii elektrycznej (rys. 2) oraz niepewność cen w 2022 r. Ceny w grudniu 2021 r. były prawie pięciokrotnie wyższe od cen „uzasadnionych” kosztami, wynoszącymi w tym czasie 550–600 zł/MWh, z uwzględnieniem cen zakupu pozwoleń na emisje (ETS). Relację ceny energii elektrycznej do kosztów uzasadnionych przedstawiono na rysunku 3. W tym samym czasie kontrakty na styczeń i luty 2022 r. zawierano w cenach dwukrotnie wyższych od najwyższych kosztów produkcji łącznie z kosztami emisji. Tak wysokie ceny nie wynikały ze wzrostu kosztów produkcji, lecz głównie z obawy o brak dostaw energii elektrycznej w sytuacji ogólnoeuropejskiego kryzysu energetycznego.



Rys. 2. Porównanie cen energii elektrycznej w latach 2012–2021 w wybranych krajach UE [ceny SPOT w PLN/MWh] (Forum Energii, 2022)



Rys. 3. Ceny energii elektrycznej w okresie od grudnia 2021 r. do kwietnia 2022 r. na rynku hurtowym w Polsce [PLN/MWh] (Mielczarski, 2022)

W zaistniałej sytuacji szczególnego znaczenia nabrały zasygnalizowane powyżej problemy finansowe MŚP działających w obszarze OZE, a w szczególności zagrożenie utratą płynności finansowej i brak odpowiedniego doświadczenia w podejmowaniu właściwych decyzji finansowych.

W ostatnich dniach grudnia 2021 r. Lider i Partnerzy GZEE otrzymali od firmy Energia Polska Sp. z o.o. pismo zawiadamiające, że począwszy od 3 stycznia 2022 r. Spółka nie jest w stanie zapewnić sprzedaży energii w sposób zgodny z zawartą umową, z przyczyn leżących po stronie Energii Polskiej Sp. z o.o.

Konsekwencje zaistniałego stanu okazały się następujące:

- Zgodnie z art. 3 pkt 6b ustawy Prawo energetyczne (Ustawa, 1997), w przypadku zaprzestania sprzedaży energii elektrycznej przez dotychczasowego sprzedawcę, sprzedaż energii elektrycznej realizowana jest przez Sprzedawcę Rezerwowego; zawiadomienie zawierało ponadto informację, że fakt ten został już zgłoszony do TAURON Sprzedaż Sp. z o.o., jako sprzedawcy rezerwowego.
- Instytucja sprzedaży rezerwowej ma na celu zapewnienie odbiorcy końcowemu ciągłości dostarczania energii elektrycznej i uchronienie go przed negatywnymi skutkami zdarzeń leżących po stronie sprzedawcy energii, jednak ustalona urzędowo cena sprzedaży rezerwowej jest kilkukrotnie wyższa niż cena wynikająca z łączącej strony umowy.





- Politechnika Wrocławska i pozostałe uczelnie należące do Grupy Zakupowej zostały zmuszone do przeprowadzenia dodatkowego postępowania zakupowego, aby wyłonić nowego sprzedawcę kontraktowego, a dzięki temu jak najszybciej zakończyć zakup energii elektrycznej w warunkach sprzedaży rezerwowej.

Motywy działania Energii Polskiej Sp. z o.o., jak również związek zaprzestania przez Energię Polską Sp. z o.o. sprzedaży energii elektrycznej na rzecz GZEE, z wywiązaniem się z umowy sprzedaży energii przez Instalację Termiczną Przekształcania Odpadów Komunalnych w Poznaniu, podlegają obecnie ocenie przez służby prawne.

Nie był to jedyny taki przypadek na polskim rynku energii, ani na europejskim. Sprzedawcy energii, którzy nie zabezpieczyli wcześniej na rynku wolumenów energii dla swoich klientów, chroniąc się przed bankructwem, rozwiązywali umowy z klientami. Z taką samą sytuacją mieliśmy już do czynienia na przełomie 2018 r. i 2019 r., podczas pierwszego kryzysu energetycznego.

Nowością w trakcie drugiego kryzysu w 2021 r. były spekulacyjne zachowania producentów energii, także tych wytwarzających energię z OZE. Część producentów OZE sprzedawała energię w cenach kilkukrotnie wyższych od najwyższych kosztów produkcji energii. Badane były ponadto przypadki rozwiązywania przez producentów OZE starych umów handlowych, aby zawrzeć nowe umowy na znacznie korzystniejszych warunkach.

Takich praktyk nie zanotowano w przypadku przedsiębiorstw reprezentujących energetykę węglową.

5. PODSUMOWANIE

Zakup energii elektrycznej wytwarzanej z odnawialnych źródeł energii świadczy o dojrzałości podmiotu korzystającego z takiej energii. Na szczególne podkreślenie zasługuje społeczna odpowiedzialność takiego podmiotu za wykorzystywanie środowiska naturalnego, w którym energia elektryczna jest wytwarzana i konsumowana.

Korzystanie z OZE oznacza praktycznie redukcję emisji gazów cieplarnianych, zapobieganie degradacji środowiska naturalnego przez zakłady wydobywcze oraz stanowi wyraz świadomego działania na rzecz efektywności energetycznej.

Należy jednak pamiętać, że produkcją i sprzedażą energii elektrycznej z OZE zajmują się najczęściej przedsiębiorstwa z sektora MŚP. Przedstawione studium przypadku Akademickiej Grupy Zakupowej Energii Elektrycznej dowodzi, że zakup energii produkowanej z OZE obarczony jest ryzykiem prawno-ekonomicznym, którego koszty na koniec ponosi odbiorca końcowy.



Praktyka z kilku ostatnich lat pokazuje, że zakup energii elektrycznej od dużych spółek energetycznych tego ryzyka był pozbawiony.

LITERATURA

Demagog (2022): Więcej OZE, mniej węgla. Jak zmienia się polski miks energetyczny? Demagog. https://demagog.org.pl/analizy_i_raporty/wiecej-oze-mniej-wegla-jak-zmienia-sie-polski-miks-energetyczny/ (dostęp: 1.05.2022).

Forum Energii (2022): Transformacja energetyczna w Polsce. Edycja 2022. Forum Energii. www.forum-energii.eu (dostęp: 1.05.2022).

Gnatowska R. (2009): Formalno-prawne aspekty rozwoju odnawialnych źródeł energii. *Polityka Energetyczna*, T. 12(2/2), 131-143.

Mielczarski W. (2022): Jakie są prawdziwe przyczyny wzrostu cen energii elektrycznej? *Biznes Alert*. <https://biznesalert.pl/ceny-energii-energia-elektryczna-oze-eu-ets-unia-europejska-emisje-co2-energetyka-polityka-klimatyczna-gaz-atom-wegiel-transfomacja-energetyczna-polska-europa/> (dostęp: 1.05.2022).

Morawiec P. (2019): Umowy PPA w Polsce. Co warto o nich wiedzieć? *Gram w zielone*. <https://gramwzielone.pl/umowy-ppa-w-polsce-co-warto-o-nich-wiedziec> (dostęp: 1.05.2022).

Porozumienie (2013): Porozumienie w sprawie utworzenia Grupy Zakupowej Energii Elektrycznej, zawarte we Wrocławiu w dniu 27 czerwca 2013 r. (niepublikowane).

UM Poznań (2022): Instalacja Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych – ITPOK. Urząd Miasta Poznania. <https://www.poznan.pl/mim/wortals/wortal,285/-,p,51601,51602,51614.html> (dostęp: 1.05.2022).

Ustawa (1997): Ustawa z dnia 10 kwietnia 1997 r. – Prawo energetyczne. *Dz. U.* 1997 nr 54 poz. 348.

Ustawa (2010): Ustawa z dnia 11 września 2019 r. – Prawo zamówień publicznych. *Dz. U.* 2019 poz. 2019.

Zielona energia (2020): Zielona energia na PWi. Wrocław, Politechnika Wrocławska. <https://pwr.edu.pl/uczelnia/aktualnosci/pwr-i-13-innych-uczelniach-od-nowego-roku-beda-korzystac-z-zielonej-energii-11837.html> (dostęp: 1.05.2022).



Dane adresowe

Główny Instytut Górnictwa
Obserwatorium Technologie dla Ochrony Środowiska
Plac Gwarków 1
40-166 Katowice

www.gig.eu

