POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH

MONOGRAFIE

„INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM”

TOM 14

OCHRONA ŚRODOWISKA

pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Pawła Bronickiego
Adama Gołuba

Białystok 2015

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH

MONOGRAFIE

TOM 14

OCHRONA ŚRODOWISKA

MONOGRAFIE

TOM 14

Patronat
Rektora Politechniki Białostockiej
prof. dr hab. inż. Lecha Dzienisa

Wydział Budownictwa
i Inżynierii Środowiska
Politechniki Białostockiej

Honorowy Patronat
Prezydenta
Miasta Białegostoku

Serdecznie dziękujemy za pomoc w organizacji uroczystości
i wydaniu niniejszej publikacji.

Sponsorzy:

Patronaty medialne:

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM

TOM 14

OCHRONA ŚRODOWISKA

pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Pawła Bronickiego
Adama Gołuba

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
Białystok 2015

Redaktor tomu:

Iwona Skoczko
Janina Piekutin
Paweł Bronicki
Adam Gołub

Zespół redakcyjny:

Iwona Skoczko – Redaktor Naczelny
Janina Piekutin – Redaktor Naczelny
Paweł Bronicki – skład monografii
Adam Gołub – skład monografii

Recenzenci monografii:

dr hab. Aneta Dorota Petelska
dr inż. Jacek Leszczyński

Zespół naukowy:

dr hab. inż. Iwona Skoczko – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Janina Piekutin – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Józefa Wiater – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Rafał Miłaszewski – Politechnika Białostocka
prof. Aleksey Ternovtsev – Kijowski Narodowy Uniwersytet Budownictwa i Architektury
prof. Dmitry Spitsov – Moskiewski Państwowy Uniwersytet Budownictwa
prof. Javier Bayo – Uniwersytet Techniczny Cartagena
dr hab. inż. Mariusz Dudziak – Politechnika Śląska
dr hab. Aneta Dorota Petelska – Uniwersytet w Białymstoku
prof. nzw. dr hab. Bożena Łozowicka – Instytut Ochrony Roślin
dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK - Politechnika Koszalińska
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Mirosław Żukowski, prof. PB - Politechnika Białostocka
dr n. tech. Joanna Szczykowska – Politechnika Białostocka
dr inż. Anna Siemieniuk – Politechnika Białostocka
dr inż. Elżbieta Grygorczuk-Petersons – Politechnika Białostocka
dr inż. Dariusz Andraka – Politechnika Białostocka
dr inż. Katarzyna Gładyszewska-Fiedoruk – Politechnika Białostocka
dr inż. Jacek Leszczyński – Politechnika Białostocka

Wszystkie zamieszczone w monografii prace są recenzowane

Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2015

ISBN – 978-83-62582-69-3

Publikacja nie może być w jakikolwiek sposób powielana i rozpowszechniana
bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
Ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok
Tel.: 85 746 91 37 fax: 85 746 90 12
e-mail: oficyna.wydawcznicza@pb.edu.pl
www.pb.edu.pl

SPIS TREŚCI

Rola urządzeń elektronicznych w ochronie środowiska.....9

Mateusz Babula

Energetyka wiatrowa - energią przyszłości 18

inż. Agnieszka Bielska, inż. Ewa Burzyńska

Rolno-środowiskowe znaczenie trwałych użytków zielonych w Polsce w różnych systemach gospodarowania.....33

mgr inż. Robert Piotr Cabaj, mgr inż. Milena Kosiorek

Polimery z odwzorowaniem jonowym w ochronie środowiska: synteza, charakterystyka i zastosowanie 45

mgr Marzena Cejner, mgr Agnieszka Mróz, mgr Aleksandra Bogusz

Gospodarka osadami z komunalnych oczyszczalni ścieków.....72

mgr inż. Joanna Kazimierowicz

Degradacja i rekultywacja gruntów w Polsce w latach 2000-2012.....95

mgr inż. Milena Kosiorek, mgr inż. Robert Piotr Cabaj

Surfaktanty a środowisko – zagrożenia i ochrona.....108

mgr Diana Mańko, dr hab. Anna Zdziennicka

Występowanie bakterii metaloopornych w glebie terenu Huty Częstochowa.....138

mgr Diana Rogacz, mgr Kamila Lewicka, mgr Tomasz Głąb, mgr inż. Dominik Bubel, mgr inż. Karol Szczygieł, Piotr Kucharek, mgr Agnieszka Godela, mgr inż. Sylwia Bednarek, dr Dominika Olszewska, dr inż. Iwona Zawierucha

Zrównoważony rozwój gminy na przykładzie gmin powiatu olsztyńskiego 149

mgr Natalia Sławińska

Analiza zróżnicowania przestrzennego atrakcyjności turystycznej w gminie Drawno 173

mgr Agata Staszak-Piekarska

Rębnie gniazdowe a grzyby zlichenizowane w ochronie środowiska.....199

mgr Justyna Szydłowska

Bioremediacja gleb przy udziale mikroorganizmów 218

dr inż. Elżbieta Wołejko, mgr inż. Urszula Wydro, inż. Kinga Tokarzewska

Wpływ zamierania jesionu wyniosłego na ekosystem leśny na przykładzie siedlisk *Fraxino-Alnetum* w Nadleśnictwie Durowo 232

mgr inż. Krzysztof Turczański

Związki promieniochronne a środowisko 251

mgr inż. Waldemar Studziński

Słodkie ciecze jonowe w ochronie środowiska 278

inż. Weronika Piontek, mgr inż. Urszula Świerczek, dr Joanna Feder-Kubis

Metale ciężkie w środowisku wodnym 288

dr hab. inż. Elżbieta Skorbiłowicz, dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz,
inż. Emilia Zamojska, inż. Paulina Wójtowicz

Rozwój Natura 2000 na Podlasiu 299

inż. Magdalena Horysz, inż. Łukasz Malinowski,
mgr inż. Ewa Szatyłowicz, dr hab. inż. Iwona Skoczko

Mateusz Babula[1]
Uniwersytet Technologiczno – Humanistyczny w Radomiu
Wydział Transportu i Elektrotechniki
Radom, ul. J. Malczewskiego 29
e-mail: [1]babula.mateusz94@gmail.com

Rola urządzeń elektronicznych w ochronie środowiska

Słowa kluczowe: *odpady elektroniczne, technologie, proekologiczne, sprzęt elektroniczny*

Streszczenie: Elektronika pełni ważną rolę w życiu człowieka. Ma również duży wpływ na środowisko. Dzięki wykorzystaniu nowoczesnych technologii możliwa jest efektywniejsza ochrona środowiska. Poprzez wykorzystanie komputerów możliwe jest wykonywanie długofalowej prognozy zanieczyszczeń środowiska, monitoring elementów środowiska oraz interpretacja parametrów meteorologicznych. Z dnia na dzień powstają różnego rodzaju nowoczesne mierniki zanieczyszczeń oraz nowe technologie zmniejszania zanieczyszczeń w różnych dziedzinach życia. Jednak urządzenia elektroniczne, gdy już nie są nam potrzebne tworzą niebezpieczne odpady, które należy odpowiednio składować i poddać trudnemu procesowi recyklingu. Dzięki niemu dużą ilość metali ciężkich jaki i innych materiałów można poddać powtórnej obróbce oraz wykorzystać je przy produkcji nowych urządzeń elektrycznych i elektronicznych.

1. Wstęp

W dzisiejszych czasach trudno wyobrazić sobie życia bez elektrycznego oświetlenia, radia, telewizora, pralki i wielu innych elektrycznych urządzeń. Na co dzień korzystamy z nowoczesnych technologii i osiągnięć elektroniki. Posiadanie komputera i dostęp do internetu to dla wielu z nas podstawa funkcjonowania zarówno w sferze zawodowej, jak i prywatnej. Telefon komórkowy stał się naszym nieodłącznym przedmiotem do tego stopnia, że czujemy się zagubieni, kiedy zostawimy go w domu. Wszystkie te ważne i często rzeczywiście niezbędne dla naszego codziennego funkcjonowania urządzenia w końcu się zużywają i trzeba je wymienić na nowe. A dzieje się tak, że sprzęty zużywają się coraz szybciej.

2. Odpady elektryczne i elektroniczne

Elektrośmieci są to popsute, przestarzałe albo niepotrzebne urządzenia elektryczne i elektroniczne, które działały na prąd lub na baterie. Zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny (ZSEE) może być odpadem niebezpiecznym i nie powinien trafiać na zwykłe składowiska [15].

Najczęstszą przyczyną wyrzucania elektrośmieci jest „śmierć techniczna". Polega ona na wymianie starych urządzeń na nowocześniejszy sprzęt dający większy komfort użytkownikowi. Wraz ze wzrostem ilości nabywanych urządzeń elektrycznych i elektronicznych zwiększa się ilość odpadów tego sprzętu [10]. Elektrośmieci nie wolno wyrzucać do śmietnika z innymi odpadami. Jeśli chcesz się ich pozbyć zgodnie z prawem możesz to zrobić bezpłatnie oddając je do sklepu, skupu złomu, serwisu, gminnego punktu zbierania. Zużyty sprzęt oddany do punktu zbierania powinien być kompletny. Gdy jest źle zagospodarowany lub amatorsko zdemontowany może zanieczyszczać środowisko oraz stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka, ponieważ trujące substancje zawarte w mechanizmach urządzeń łatwo wydostają się na zewnątrz. Według nowych przepisów, za demontaż poza wyspecjalizowanym zakładem przetwarzania grozi kara od 2 do 100 tys. złotych, zarówno dla firm jak i osób fizycznych. Z kolei, za wyrzucenie elektrośmieci do śmietnika obowiązuje kara grzywny do 5 tys. złotych[11].

Nadmierne zużycie energii i surowców, szkodliwość niektórych materiałów, szkodliwość promieniowania elektromagnetycznego oraz rosnący strumień odpadów to zjawiska, które towarzyszą przy produkcji jak i użytkowaniu elektroniki [6, s.36].

2.1. Zbiórka ZSEE w 2013 roku

W zakresie zbierania zużytego sprzętu w 2013 r. łącznie zebrano 171 727 608,94 kg zużytego sprzętu, w tym z gospodarstw domowych 163 687 697,16 kg, co stanowi 95,32 % masy zebranego zużytego sprzętu, a z innych źródeł niż gospodarstwa domowe 8 039 911,78 kg, co stanowi 4,68 % masy ww. sprzętu. Najwięcej zużytego sprzętu zebrano w grupie 1 – Wielkogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego, tj. 76 518 018,50 kg, co stanowi 44,55 % masy zebranego zużytego sprzętu oraz w grupie 3 – Sprzęt teleinformatyczny i telekomunikacyjny, tj. 30 781 163,74 kg, co stanowi 17,92 % masy zebranego zużytego sprzętu. Istotny udział w masie zebranego zużytego sprzętu stanowi również sprzęt audiowizualny z grupy 4, tj. 27 735 934,51 kg, co stanowi 16,15 %. Najmniej zużytego sprzętu zebrano w grupie 10 – Automaty do wydawania, tj. 250 929,00 kg, co stanowi 0,14 % masy zebranego zużytego sprzętu. W 2013 r. osiągnięto poziom zbierania zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w wysokości 35,32 %, w tym poziom zbierania sprzętu z gospodarstw domowych wynosił 33,66 %. W przeliczeniu na jednego mieszkańca zebrano 4,25 kg zużytego sprzętu (przyjmując liczbę ludności w 2013 r. 38 496 tys. osób – źródło GUS) [7, s.8-9].

Całkowita masa odpadów powstałych ze zużytego sprzętu poddanych w 2013r. procesowi recyklingu wyniosła 129 771 009,67 kg. Natomiast całkowita masa odpadów powstałych ze zużytego sprzętu poddanych procesowi odzysku innego niż recykling wyniosła 914 777,70 kg, przy czym największą część, tj. 516 093,00 kg, stanowią odpady powstałe ze zużytego sprzętu z grupy 1. Masa zużytego sprzętu przekazanego do ponownego użycia wynosiła 1 139 106,10 kg. Największą masę sprzętu przeznaczonego do ponownego użycia stanowił sprzęt z grupy 3 [7,s. 10].

W celu zmniejszenia ilości wyrzucanych elektroodpadów można naprawiać, odnawiać i modernizować produkt w celu ponownego jego użycia. Taki proces nazywa się recyklingiem I stopnia. Recyklingiem II stopnia nazywa się proces demontażu podzespołów elektronicznych nadających się do ponownego wykorzystania w procesie produkcji. Sortowanie i rozdrabnianie elementów i podzespołów elektronicznych w celu odzyskania materiałów i surowców to recykling III stopnia [6,s. 38].

Dzięki recyklingowi wiele materiałów może mieć podarowane drugie życie. Wiele urządzeń elektronicznych ma drogocenne materiały. Przykładowo z odpadów w postaci jednego miliona telefonów komórkowych odzyskano około: - 34 kg złota, - 350 kg srebra, - 15 kg palladu, - 15,87 ton miedzi [21].

2.2. Substancje szkodliwe w ZSEE

Odpady elektroniczne zawierają liczne substancje szkodliwe oraz trujące, które po wydostaniu się z uszkodzonego sprzętu: lodówki, pralki, komputera, świetlówki czy innego urządzenia elektronicznego łatwo przenikają do gleby, wód gruntowych i powietrza. Może to powodować zanieczyszczenie środowiska naturalnego, stanowiąc tym samym zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Do substancji tych można zaliczyć rtęć, ołów, związki bromu, chrom, kadm, nikiel, PCB, freon, azbest [4].

Oto przykłady materiałów, elementów i podzespołów urządzeń elektrycznych oraz elektronicznych zawierają substancje niebezpieczne:

a) elementy zawierające rtęć, np. wyłączniki, podświetlacze;

b) płytki obwodów drukowanych zawierają stopy lutownicze na bazie ołowiu;

c) izolacja okablowania elektrycznego – zwłaszcza polichlorek winylu (PVC);

d) świetlówki – zawierają rtęć i luminofory;

e) układy chłodzące lodówek i ich izolacje – mogą zawierać niebezpieczne dla środowiska freony;

f) lampy kineskopowe: szczególnie niebezpieczne substancje to arsen, ołów, kadm, chrom,

miedź, nikiel, rtęć, cynk;
g) baterie: dwutlenek manganu, żelazo, cynk, grafit, chlorek amonowy, rtęć, nikiel, lit, kadm, rtęć;
h) wnętrze baterii i akumulatorów wypełniają elektrolity – są to kwasy i zasady mające właściwości żrące i korozyjne [14].

2.3. Uregulowania prawne w Polsce i Unii Europejskiej

Głównym aktem Unii Europejskiej dotyczącym działania systemów zbierania ZSEE jest Dyrektywa 2002/96/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ZSEE) [3]. Dyrektywa ma na celu zmianę wspólnotowej polityki ochrony środowiska. Za główny cel Dyrektywy 2002/96/WE uznano „ograniczenie ilości zużytych urządzeń elektrycznych i elektronicznych (ZSEE), a ponadto ponowne użycie, recykling oraz inne formy odzysku takiego złomu tak, aby ograniczyć ilość usuwanych odpadów". Drugim celem Dyrektywy jest „dążenie do poprawy funkcjonowania w środowisku naturalnym wszystkich podmiotów zaangażowanych w cykl życia urządzeń elektrycznych i elektronicznych, tzn. producentów, dystrybutorów i konsumentów, w szczególności podmiotów bezpośrednio zaangażowanych w przetwarzanie zużytych urządzeń elektrycznych i elektronicznych". Na państwa członkowskie został również nałożony obowiązek zachęcania do „projektowania i produkcji urządzeń elektrycznych i elektronicznych w sposób uwzględniający i umożliwiający ich demontaż oraz odzysk, w szczególności ponowne użycie i recykling ZSEE oraz ich części składowych i materiałów". Działania te zostały częściowo wsparte wytycznymi Dyrektywy 2002/95/WE z dnia 27 stycznia 2003 r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym (tzw. Dyrektywa RoHS) [2].

Dyrektywa 2002/96/WE w celu lepszego monitorowania realizacji jej wytycznych wprowadziła podział sprzętu elektrycznego i elektronicznego na 10 kategorii:
1. Wielkogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego
2. Małogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego
3. Urządzenia IT i telekomunikacyjne
4. Urządzenia konsumenckie
5. Urządzenia oświetleniowe
6. Przyrządy elektryczne i elektroniczne
7. Zabawki, sprzęt rekreacyjny i sportowy
8. Wyroby medyczne

9. Przyrządy do nadzoru i kontroli
10. Automaty [3].

Dyrektywa wprowadziła dla każdej z grup wymagane minimalne poziomy odzysku oraz minimalne poziomy ponownego użycia i recyklingu. Dzięki Dyrektywie wszedł w życie także wymóg jednolitego oznaczania urządzeń elektrycznych i elektronicznych, wprowadzonych na rynek po 13 sierpnia 2005 r., symbolem, który przedstawia znak przekreślonego kontenera na śmieci. Oznaczenie ma na celu zminimalizowanie ilości usuwanych ZSEE jako nieposortowanych odpadów komunalnych i ułatwienie ich selektywnej zbiórki [3].

Głównym aktem prawnym regulującym w Polsce kwestie związane z postępowaniem ze zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym jest ustawa z dnia 29 lipca 2005 roku wraz z jej późniejszą nowelizacją z dnia 21 listopada 2008 roku [9]. Stanowi ona implementację prawodawstwa unijnego. Do istotnych ustaw z punktu widzenia zagospodarowania ZSEE są również: Ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach z 13 września 1996 roku(wraz z późniejszymi zmianami)[17], Ustawa o Prawie Ochrony Środowiska z 27 kwietnia 2001 roku (wraz z późniejszymi zmianami)[19], Ustawa o odpadach z 27 kwietnia 2001 roku (wraz z późniejszymi zmianami)[18], Ustawa o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej z 11 maja 2001 roku (wraz z późniejszymi zmianami)[16]. Szczegółowe regulacje dotyczące niektórych, głównie technicznych, aspektów funkcjonowania systemu gospodarowania zużytym sprzętem zawarte zostały w szeregu rozporządzeń Ministra Środowiska.

W ustawie o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym szczegółowo zdefiniowane i opisane zostały prawa i obowiązki wszystkich podmiotów tworzących system gospodarowania ZSEE. Określone zostały również m. in. obowiązki przedsiębiorstw wprowadzających sprzęt na rynek, użytkowników sprzętu, podmiotów zbierających zużyty sprzęt, prowadzących działalność w zakresie przetwarzania i odzysku (w tym recyklingu), organizacji odzysku ZSEE oraz zadania Inspekcji Ochrony Środowiska. Przedstawione zostały także przepisy karne w stosunku do podmiotów nie wywiązujących się z nałożonych na nie przez ustawę obowiązków. Załącznik nr 1 do ustawy o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym określa grupy i rodzaje urządzeń, które mogą stać się elektroodpadami. Załącznik ten ma jednak charakter otwarty, tak wiec wymienione w nim urządzenia należy traktować jako przykładowe. Sprzęt niewymieniony w załączniku dosłownie, ale spełniający kryteria ustawy również powinien być traktowany jako elektroodpad [20].

3. Technologie proekologiczne

Podstawowy cel proekologicznych technologii można zdefiniować jako podnoszenie ekoefektywności techniki. Ekoefektywność oznacza dążenie do redukcji wsadu materiałowego i energetycznego oraz zmniejszenia strumienia odpadów i zanieczyszczeń w procesach produkcji dóbr i usług przy zachowaniu efektów ekonomicznych. Zwiększanie ekoefektywności odbywa się przez dematerializację i zmniejszenie polutogenności. Procesy te opierają się na doskonaleniu procesów technologicznych, doskonaleniu produktów i konwersji produktów w usługi oraz zmianach strukturalnych (np. praca w domu) [1, s. 325].

3.1. Technologie energooszczędne, materiałooszczędne i bezodpadowe

Marnotrawstwo energii i surowców energetycznych jest poważnym problemem. Przestarzałe i niedoinwestowane urządzenia przesyłowe powodują straty energii równe jej półtora krotnemu zużyciu przez ludność kraju. Przestarzałe technologie przemysłowe i urządzenia, zła organizacja produkcji także pochłaniają ogromne ilości energii. W efekcie energochłonności polskiego przemysłu jest dwu- do czterokrotnie wyższa niż w krajach rozwiniętych. Konieczna jest więc racjonalizacja wydobycia, modernizacja sieci przemysłowych i wprowadzenie energooszczędnych technologii. Należą do nich między innymi: zastosowanie izolacji cieplnej obiektów i urządzeń oraz wtórne wykorzystanie pary z kotła grzewczego. W przemyśle można zastosować zmianę metody obróbki, zmianę struktury wytwarzanego produktu na skutek substytucji materiałów oraz zastosować recykling materiałów.

Technologie bezodpadowe umożliwiają likwidację wszelkich odpadów u źródła, a więc zmniejszenie zapotrzebowania na surowce. Zakładają całkowite wykorzystanie wprowadzanych do procesu surowców i czynników energetycznych. Głównym celem technologii małoodpadowych i bezodpadowych, zwane też technologiami czystymi, jest zabezpieczenie środowiska przyrodniczego przed zanieczyszczeniem i jednocześnie racjonalne wykorzystanie zasobów naturalnych i energii; dąży się w nich do uzyskania obiegów zamkniętych w procesach produkcji i w konsumpcji. Przestawienie gospodarki na technologie małoodpadowe i bezodpadowe jest procesem stopniowym; stosowanie tych technologii ma decydujące znaczenie w rozwiązywaniu problemów ochrony środowiska [5].

W ostatnich latach w Polsce opracowano kilkadziesiąt technologii wykorzystania odpadów przemysłowych jako substytutu części lub całości surowców naturalnych. Są to np. technologie: produkcji kruszyw i materiałów budowlanych, produkcji kruszyw do robót

inżynieryjnych i drogownictwa, produkcji kruszyw do podsadzki wyrobisk podziemnych, produkcji wypełniaczy mineralnych dla różnych gałęzi przemysłu, pigmentów ceramicznych, odzyskiwania metali nieżelaznych różnymi metodami, odzyskiwania licznych substancji chemicznych, odzyskiwania olejów przepracowanych, odzyskiwania mas celulozowych, kompostu [12, s.36].

3.2. Urządzenia ochrony środowiska

Urządzenia lub sprzęt techniczny przeznaczone do wykorzystania w ochronie środowiska. Mogą to być urządzenia w rodzaju urządzeń: końca rury - nieingerujące w proces produkcyjny, lecz redukujące zanieczyszczenia w procesie produkcji, lub w rodzaju technologii (urządzeń) zintegrowanych, które mogą stanowić część większego procesu produkcyjnego, redukujące ilość i zmieniające jakość produkowanych zanieczyszczeń na bardziej przyjazne środowisku. Nie obejmują urządzeń przeznaczonych wyłącznie do zachowania przemysłowych norm bezpieczeństwa [13].

Do nich można zaliczyć maszyny i urządzenia do ochrony powietrza atmosferycznego przed zanieczyszczeniami pyłowymi i gazowymi, urządzenia stosowane w oczyszczalniach mechanicznych, chemicznych i biologicznych, urządzenia do utylizacji odpadów oraz regeneracji gleby, urządzenia do pomiaru stężeń zanieczyszczeń w powietrzu i wodzie [22].

Dzięki wykorzystaniu nowoczesnych technologii i komputerów możliwe jest, wykonywanie długofalowej prognozy zanieczyszczeń środowiska, monitoring elementów środowiska oraz interpretacja parametrów meteorologicznych. Z dnia na dzień powstają różnego rodzaju nowoczesne mierniki zanieczyszczeń oraz nowe technologie zmniejszania zanieczyszczeń w różnych dziedzinach życia [8].

4. Posumowanie

Elektronika pełni ważną rolę w życiu każdego z nas. Cały przemysł elektroniczny staje się coraz bardziej proekologiczny. Przejawia się to w procesie powstawania coraz to nowych technologii proekologicznych jak również zarządzania odpadami elektrycznymi i elektronicznymi. Dzięki wykorzystaniu procesu recyklingu zmniejszamy zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego jak również oszczędzamy dzięki powtórnemu wykorzystaniu materiałów pozyskanych z odzysku. Technologie proekologiczne kładąc nacisk na zmniejszenie zanieczyszczeń w momencie ich powstawania prowadzą do zwiększenia

jakości wyprodukowanych urządzeń oraz lepszego wykorzystania zasobów materiałów, energii oraz pracy ludzi.

Literatura

1. Dobrzańska B.M., Dobrzański G., *Technika w ochronie* środowiska, [w:] Ochrona środowiska przyrodniczego, pod red. Dobrzański G., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008, s. 325
2. Dyrektywa 2002/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym http://www.tti.pl/pliki/ROHS.pdf
3. Dyrektywa NR 2002/96/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE) orka.sejm.gov.pl/Drektywy.nsf/all/32002L0096/$File/32002L0096.pdf
4. Elektroodpady. Segreguj, odzyskuj, utylizuj, Kampania promocyjno – informacyjna oraz aktywna edukacja, http://www.elektroodpady.edu.pl/elektroodpady/
5. Encyklopedia PWN hasło: technologie małoodpadowe i bezodpadowe http://encyklopedia.pwn.pl/haslo/technologie-maloodpadowe-i-bezodpadowe;3985973.html
6. Friedel K., *Recykling sprzętu elektronicznego,* Recykling 2004, vol 47 nr. 11, s. 38
7. Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym w 2013 roku,* Warszawa, 2014r., http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/Raport_ZSEiE_2013.pdf
8. Kulik M., *Nowe technologie w ochronie środowiska,* Nowe Technologie 2006/2007, http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT/Sprawozdania2007/Marta_Kulik_Nowe_technologie_w_ochronie_srodowiska.pdf
9. Nowelizacja ustawy o ZSEE z dnia 21 listopada 2008 r. (Dz. U. z 2008 r., Nr 223, poz. 1464).
10. Pikoń K., *Przyszłość gospodarki odpadami elektronicznymi w Polsce*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, vol. 10, 2008,
11. Recykling, *Oddaj elektrośmieci do recyklingu – to łatwe,* http://www.recykling.pl/recykling/index/r/odpady/266/o/17
12. Rosik – Dulewska C., *Podstawy gospodarowania odpadami,*Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010 s. 36

13. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 2 marca 1999 r. w sprawie Polskiej Klasyfikacji Statystycznej Dotyczącej Działalności i Urządzeń Związanych z Ochroną Środowiska (Dz. U. Nr 25 poz. 218).
14. Starostwo Powiatowe w Kielcach, *ZSEE = zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny,* https://www.powiat.kielce.pl/star2/images/dokumenty/srodowisko/zseie.pdf
15. Sulejczak E., *Drugie życie elektrośmieci. Edukacja na temat zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Publikacja dla nauczycieli,* http://www.drugiezycieelektrosmieci.pl/2014/materialy/10.pdf
16. Ustawa z 11 maja 2001 roku o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej (wraz z późniejszymi zmianami), (Dz.U. 2001 nr 63 poz. 639).
17. Ustawa z 13 września 1996 roku o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (wraz z późniejszymi zmianami) (Dz. U. z 2005 r., Nr 236, poz. 2008).
18. Ustawa z 27 kwietnia 2001 roku o odpadach (wraz z późniejszymi zmianami), (Dz. U. 2001 nr 62 poz. 628).
19. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 roku Prawo Ochrony Środowiska (wraz z późniejszymi zmianami), (Dz. U. 2001 nr 62 poz. 627).
20. Ustawa z dnia 29 lipca 2005 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym, (Dz.U. 2005 Nr 180 poz. 1495).
21. WP tech, *Co można odzyskać ze starych sprzętów?* http://tech.wp.pl/kat,1009779,title,Co-mozna-odzyskac-ze-starych-sprzetow,wid,12859801,wiadomosc.html?ticaid=1bd13
22. Wydział Mechaniczny Politechnika Krakowska, *Urzdzenia i Instalacje Ochrony Środowiska,* http://mech.pk.edu.pl/index.php/energetykaspec/562-urzdzenia-i-instalacje-ochrony-rodowiska

inż. Agnieszka Bielska[1], inż. Ewa Burzyńska[2]
Politechnika Białostocka, Katedra Ciepłownictwa
ul. Wiejska 45a; 15-351 Białystok
e-mail: [1]agnieszkabielska661@gmail.com, [2]ewaburzynska92@interia.pl

Energetyka wiatrowa - energią przyszłości

Słowa kluczowe: *„zielona" technologia, turbiny wiatrowe, energetyka wiatrowa, farmy wiatrowe*

Streszczenie: Energetyka wiatrowa jest obecnie jedną z najbardziej rozwijających się metod pozyskiwania energii odnawialnej zarówno w Polsce jak i na świecie. Jest ona wiodącą technologią walki z globalnym ociepleniem oraz najważniejszym wyzwaniem w rozwoju współczesnej cywilizacji. Energetyka wiatrowa jest bardzo dobrze rozwinięta w krajach takich jak: Niemcy, Hiszpania czy Wielka Brytania. Europa zajmuje przodującą pozycję w wielkości zainstalowanych mocy turbin wiatrowych, na drugiej pozycji są Stany Zjednoczone a następnie Chiny i Indie. W niniejszej pracy przedstawiono kierunki rozwoju energetyki wiatrowej, opisano jej rozwój w Polsce i na świecie oraz opisano korzyści zarówno gospodarcze jak i społeczne wynikające z rozwoju energetyki wiatrowej.

1. Wstęp

Energetyka na świecie i w Polsce związana jest z dużą emisją gazów cieplarnianych i oparta jest na wykorzystywaniu ropy naftowej, węgla oraz gazu. Powoduje to zmiany klimatu oraz zanieczyszczenia powietrza, gleby i wody. Energetyka odnawialna to kluczowe zagadnienie w realizacji przemiany w dziedzinie energetyki, co może zapewnić bezpieczną przyszłość.

Energia pozyskiwana ze słońca, wiatru, morza, ciepła Ziemi, wody i biomasy może być przyjazną dla środowiska alternatywną metodą zaspokojenia potrzeb światowego zapotrzebowania na energię. Pozyskiwanie energii ze źródeł odnawialnych może wpłynąć korzystnie na środowisko szczególnie poprzez zapewnienie przystępnej cenowo, niezawodnej i czystej energii dla wszystkich. Jednym z najbardziej rozwijających się metod energetyki odnawialnej jest energetyka wiatrowa. Dostarcza ona ok 2% globalnego zużycia energii elektrycznej i jest światowym liderem „zielonych" technologii.

Energia wiatru jest jednym z najstarszych źródeł energii odnawialnej stosowanych przez człowieka. Pierwsze wiatraki powstały w Chinach oraz w krajach basenu Morza Śródziemnego. Były one wykorzystywane przede wszystkim do pompowania wody oraz do mielenia ziarna. Po raz pierwszy energię elektryczną w turbinie wiatrowej wyprodukowano w latach 80-tych XIX wieku. Kiedyś budowano elektrownie o mocy ok 12 kW natomiast obecnie największe turbiny wiatrowe mają moc nawet 7 MW [1],[2].

2. Budowa elektrowni wiatrowej

Elektrownia wiatrowa zbudowana jest z wirnika oraz gondoli usytuowanej na wieży. Podstawowym elementem elektrowni jest wirnik (o prędkość 15-20 obr/min), który odpowiada za zmianę energii wiatru na energię mechaniczną. Umieszczony jest on na wale, który z kolei napędza generator. Generator wytwarza energię przy prędkości powyżej 1500 obr/min co warunkuje wykorzystanie skrzynki przekładniowej (zwiększenie prędkości obrotowej). Najczęściej wykorzystywanymi wirnikami są wirniki trójpłatowe wykonane z włókna szklanego wzmocnionego poliestrem. W piaście wirnika zamieszczany jest serwomechanizm odpowiedzialny za odpowiednie ustawienie kąta nachylenia łopat, czyli skoku. Gondola musi być tak zbudowana oraz umieszczona, aby zapewnić jej możliwość obrotu o 360˚ (możliwość ustawienia pod wiatr). Na szczycie wieży znajduje się silnik, który dzięki przekładni zębatej ma możliwość obracania gondolą. Za ustawienie łopat oraz kierunkowanie elektrowni odpowiada układ mikroprocesowy. Dodatkowo w gondoli instalowane są: transformator, łożyska, układ smarowania oraz hamulec [11].

Rysunek 2.1. Schemat budowy typowej siłowni wiatrowej

Źródło: [11]

3. Elektrownie wiatrowe w Polsce

W Polsce można wyróżnić następujące farmy wiatrowe [12]:

Tabela 3.1. Fatmy wiatrowe występujące w Polsce

Nr.	Farma wiatrowa	Rok	Investor	Typ turbiny	Ilość	Moc
1	Barzowice	2001	Elektrownie Wiatrowe	Vestas V-52	6	5,1
2	Cisowo	2002	Energia Eco / EEZ	Vestas V-80	9	18
3	Zagórze	2003	Vattenfall / Elsam	Vestas V-80	15	30
4	Lisewo I	2005	Eurowind	Enercon E-40	14	8,4
5	Połczyno	2006	Wiatropol	Enercon E-48	2	1,6
6	Tymień	2006	EEZ Sp. z o.o.	Vestas V-80	25	50
7	Kamieńsk	2007	EWK Sp. z o.o.	Enercon E-70	15	30
8	Jagniątkowo	2007	DONG Energy	Vestas V-90	17	30,6
9	Kisielice	2007	Iberdrola	GE Energy 1.5	27	40,5
10	Lisewo II	2007	Eurowind	Enercon E-48	3	2,4
11	Gnieżdzewo I	2007	Polish Energy Partners	Gamesa G87	11	22
12	Łebcz I	2007	Eurowind	Enercon E-48	4	3,2
13	Łebcz II	2007	EWG Wind Energy	Vestas V-80	4	8
14	Zajączkowo	2008	Mitsui J. Power	Vestas V-80	24	48
15	Koniecwałd	2008	Iberdrola	GE Energy 1.5	12	18
16	Karścino	2008	Iberdrola	Fuhrländer FL1500	60	90
17	Gnieżdżewo II	2008	EWG Wind Energy	Nordex N90	4	10
18	Hnatkowice-Orzechowice	2008	Iberdrola	Gamesa G87	6	12
19	Wałcz	2008	RP Global Poland	Nordex S77 1500	3	4,5
20	Suwałki	2009	RWE (PEP)	Siemens SWT-2.3	18	41,4
21	Łęki Dukielskie	2009	Martifer Renewables	REpower MM92	5	10
22	Kończewo	2009	RP Global Poland	Enercon E-82	21	42
23	Inowrocław	2009	Vortex Energy	Vestas V-90 2 MW	16	32
24	Tychowo	2009	RP Global Poland	Nordex N90 2,5 MW	20	50
25	Dobrzyń	2010	Vortex Energy	Vestas V-90	17	34
26	Krzęcin	2010	Eolia Renovables	Nordex S77 1500	4	6
27	Margonin	2010	EDP Renewables	Gamesa G90	60	120
28	Śniatowo	2010	Vortex Energy	Vestas V-90	15	30
29	Karnice I	2010	DONG Energy	Siemens SWT-2.3	13	29,9
30	Karcino	2010	DONG Energy	Vestas V-90 3 MW	17	51
31	Wielkopolska	2010	e.on	GE Energy 2.5	21	52,5

Źródło: [12]

Rysunek 3.2. Farma wiatrowa pod Suwałkami

Źródło: [12]

4. Współczesna technologia energii wiatrowej

Obecnie rozwój energetyki wiatrowej na świecie odbywa się w dwóch kierunkach:

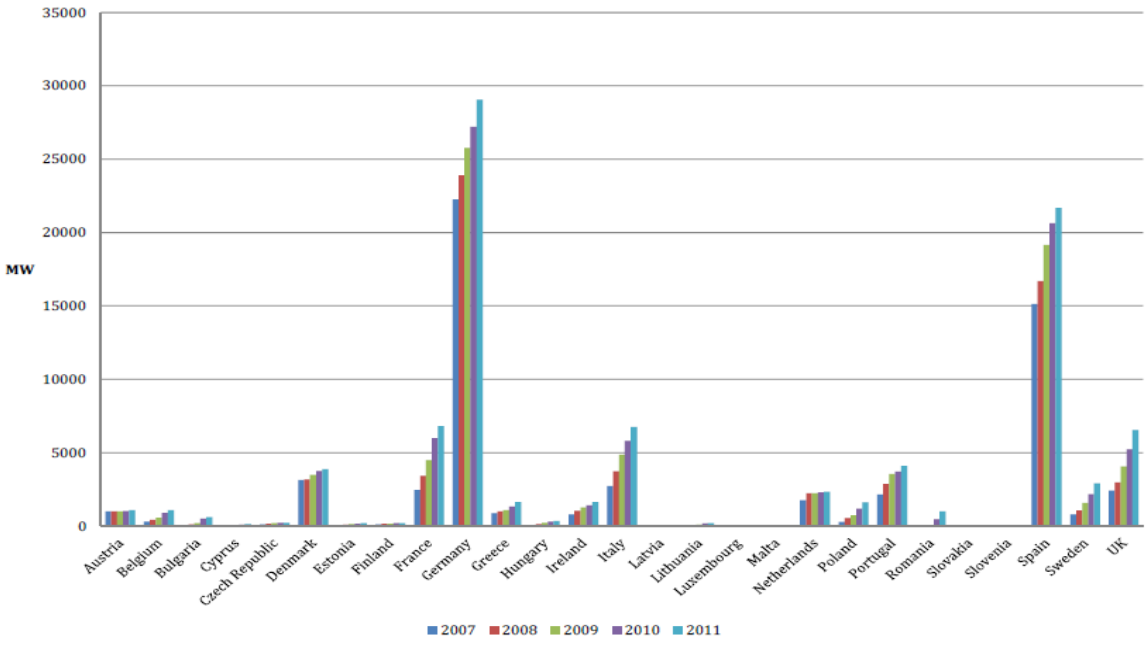
- lądowa energetyka wiatrowa, (w której wyróżniamy wielkoskalową energetykę wiatrową czyli np. farmy wiatrowe produkujące energię elektryczną w celu jej sprzedaży do sieci o mocy powyżej 1 MW oraz małą energetykę wiatrową, czyli pojedyncze turbiny o mocy nie przekraczającej 100 kW).
- morska energetyka wiatrowa (farmy wiatrowe zlokalizowane na otwartych wodach morskich(obecnie są to konstrukcje trwale związane z dnem morskim).

Obecnie instaluje się najczęściej turbiny o poziomej osi wirnika i trzech łopatach. Wielkoskalowe turbiny wiatrowe są instalowane na wieżach o wysokości od kilkudziesięciu do ponad 100 m. Zależne jest to od typu turbiny, jej mocy i warunków wiatrowych panujących w danej lokalizacji. Oferowane są turbiny o bardzo szerokim zakresie mocy od kilku watów (mikroturbiny) do kilku MW. Wydajność turbiny wiatrowej opisuje współczynnik wykorzystania mocy, który określa ilość energii, jaką elektrownia wiatrowa jest w stanie wyprodukować w ciągu roku, w stosunku do maksymalnej możliwej produkcji. Wyrażany jest w % lub w godzinach pracy pełną mocą w ciągu roku. Współczesne turbiny, które są dobrze zlokalizowane charakteryzują się współczynnikiem wynoszącym ok 30 %. Znacznie większą wydajność mają morskie farmy wiatrowe (powyżej 40 %). Typowa turbina wiatrowa rozpoczyna pracę przy prędkości wiatru 3-4 m/s i osiąga moc nominalną przy prędkości 11-12 m/s.

Najwięcej farm wiatrowych działa w północnej części Polski (województwo pomorskie i zachodniopomorskie). Jednak w większości obszarów Polski występują niewielkie prędkości wiatru, dlatego też od kilku lat istnieją na rynku specjalne turbiny przeznaczone na obszary o niskich prędkościach wiatru. Są to urządzenia o zwiększonej powierzchni wirnika w stosunku do mocy generatora. Takie rozwiązanie powoduje wzrost wydajności turbiny nawet do 20 %. Typowe turbiny zainstalowane w Polsce mają moc 2-3 MW, wysokość wieży od 60 do 100 m i średnicę wirnika ok 80 m. Jedną z największych farm wiatrowych zarówno w Polsce jak i w Europie jest farma w Margoninie o całkowitej mocy 120 MW [3],[4].

5. Rozwój energetyki wiatrowej na świecie

Według danych opublikowanych przez EWEA w 2011 w krajach UE zainstalowanych było 93957 MW turbin wiatrowych. Liderami przemysłu wiatrowego są obecnie Niemcy, Hiszpania, Francja, Włochy i Wielka Brytania. Moc zainstalowanych elektrowni wiatrowych w krajach UE przedstawiono na rysunku nr 1.



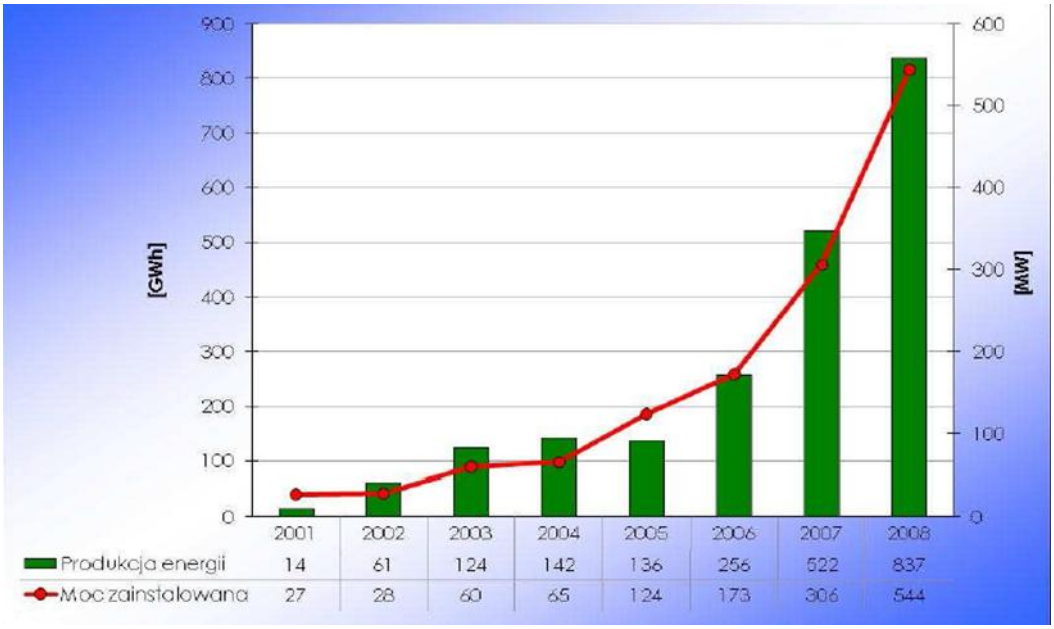
Rysunek 5.1. Moc zainstalowana energetyki wiatrowej w krajach UE

Źródło: [3]

Energetyka wiatrowa lądowa rozwija się intensywnie i zyskuje dużą popularność w Chinach czy USA (światowa moc zainstalowana to obecnie ponad 238000 MW, z czego ponad 41 000 MW przypada na Chiny), natomiast energetyka wiatrowa na morzu znajduje się obecnie w początkowym stadium rozwoju. W UE na morzu zainstalowanych jest ok 1500 turbin o łącznej mocy ponad 3800 MW [3].

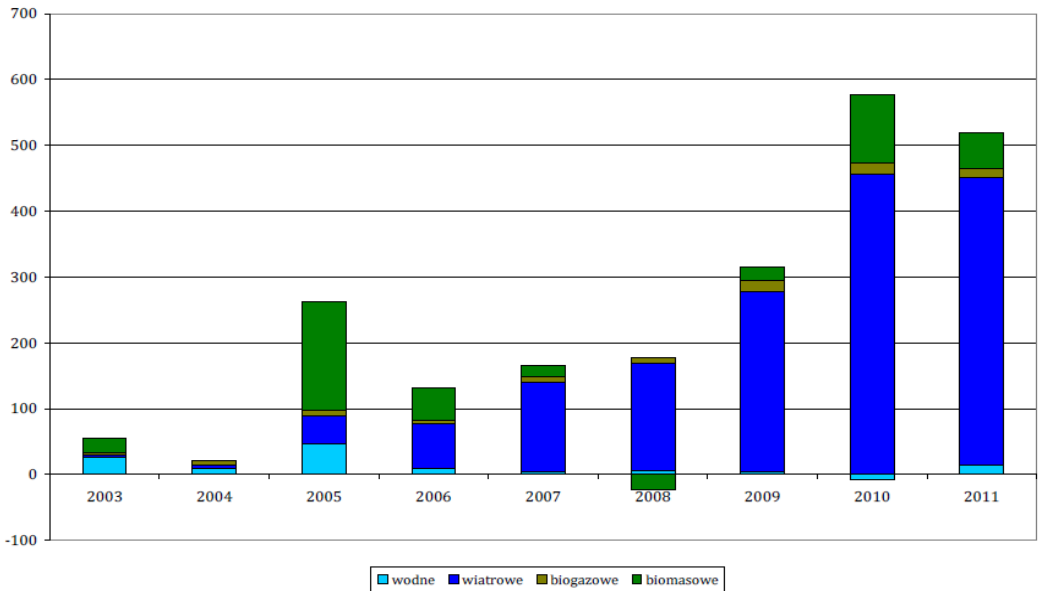
6. Rozwój energetyki wiatrowej w Polsce

Według danych Agencji rynku Energii całkowita moc zainstalowana elektrowni wiatrowych w Polsce wynosiła w 2008 roku 544 MW, natomiast w końcu 2011 roku moc ta wzrosła do 1616 MW. W latach 2002-2005 rynek energetyki wiatrowej w Polsce cechowała stagnacja, spowodowana głównie niestabilnością systemu wsparcia i niedostosowaniem regulacji prawnych, skutkującym zbyt wysokim ryzykiem dla inwestorów. Dopiero od 2005 roku po przystąpieniu Polski do UE zaczęła wzrastać ilość realizowanych inwestycji [3,5].



Rysunek 6.1. Produkcja energii i moc zainstalowanych elektrowni wiatrowych w latach 2001-2008
Źródło: [2]

Najwięcej farm wiatrowych zlokalizowanych jest w północnej części Polski. W 2011 roku energetyka wiatrowa po raz pierwszy wyprodukowała więcej energii elektrycznej niż energetyka wodna. Jednakże pomimo szybkiego rozwoju tej technologii energetyka wiatrowa stanowiła w 2011 roku jedynie 1,6 % udziału w zużyciu energii elektrycznej w Polsce. Odnotowane przyrosty mocy zainstalowane w Polsce na przestrzeni lat pokazano na rysunku nr 2.



Rysunek 6.2. Moce odnawialnych źródeł energii zainstalowane w Polsce w latach 2003-2011

Źródło: [3]

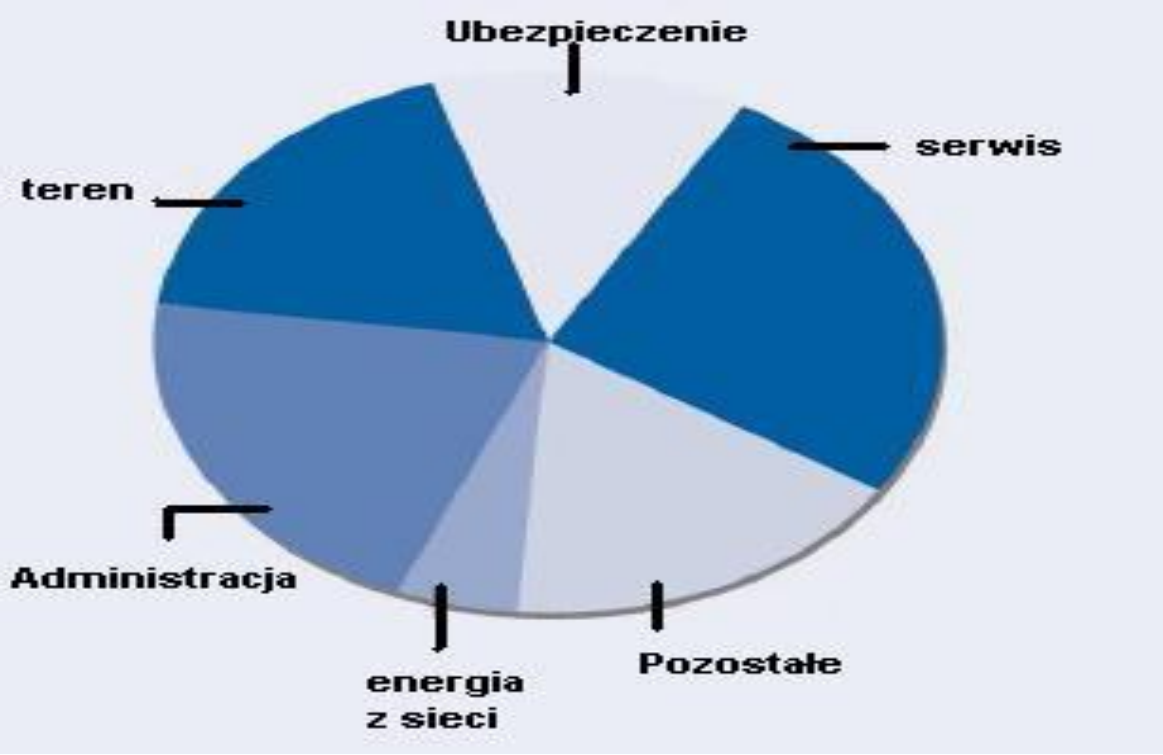
W światowym rankingu atrakcyjności inwestycyjnej w zakresie energetyki odnawialnej Polska została sklasyfikowana na czternastym miejscu pod względem zainteresowania inwestycjami w energetykę wiatrową. Jednocześnie jest to dziewiąte miejsce w UE, co świadczy o tym, że krajowa energetyka wiatrowa ma bardzo duży potencjał wzrostu [4],[5].

7. Ekonomika energii wiatrowej

Do głównych parametrów, wyrażających ekonomikę inwestycji pochodzącej z energii wiatru zalicza się m.in.: nakłady inwestycyjne (wybudowanie fundamentów, podłączenie do sieci itd.), koszty eksploatacyjne wiążące się z utrzymaniem inwestycji, produkcja energii zasilającej, czyli energii elektrycznej zależnej od warunków wiatrowych oraz okres eksploatacji turbiny szacowany na ok. 20 lat. Do najważniejszych grup należą: zakup turbiny oraz nakłady inwestycyjne. Lokalizacja natomiast uwarunkowana jest poprzez odpowiednie warunki wiatrowe występujące na danym terenie. W gruncie rzeczy to ona odpowiada za główną produkcję prądu elektrycznego, a w konsekwencji opłacalność inwestycji. Tendencjami, jakie zauważono w dziedzinie turbin wiatrowych są m.in. [8]:

- wyższe oraz większe turbiny,
- zwiększenie wydajności elektrowni,
- obniżenie nakładów inwestycyjnych (w przeliczeniu na 1 kW).

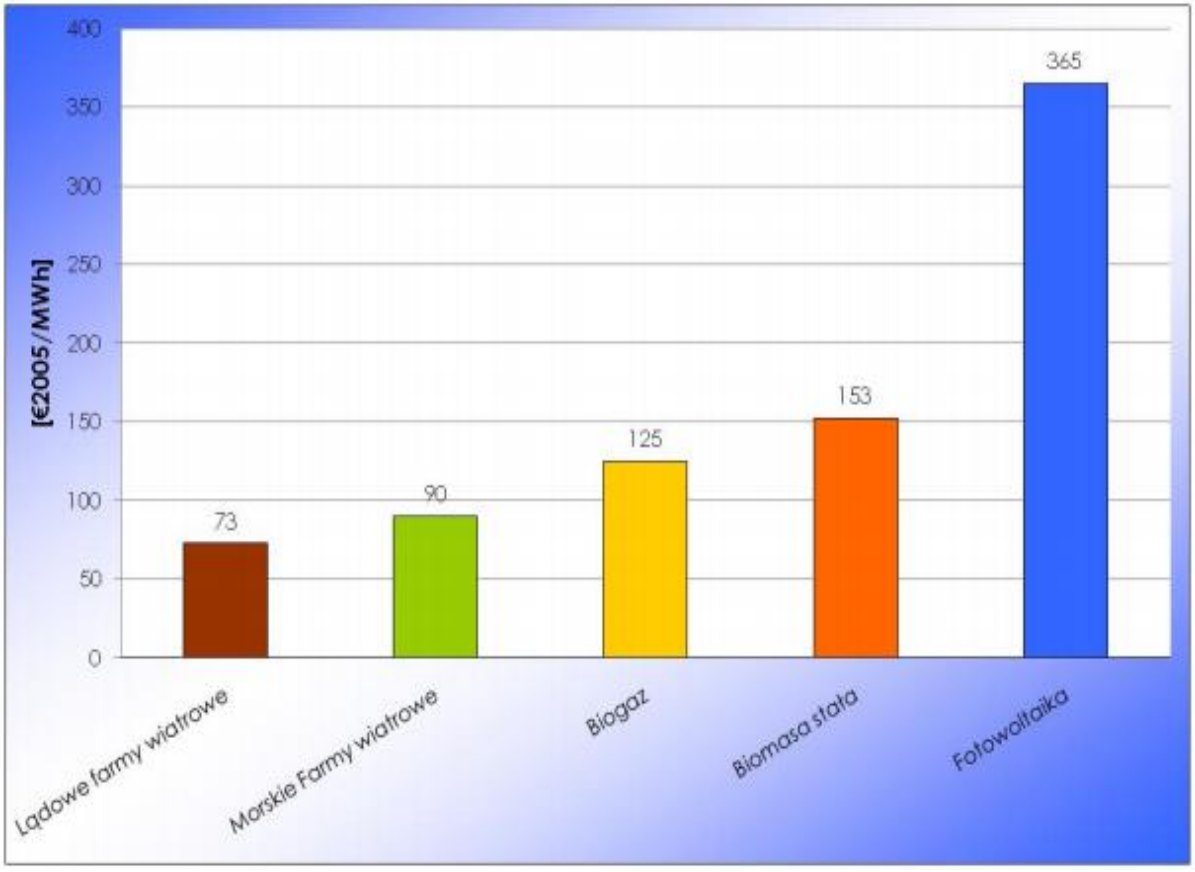
Nakłady przeznaczone na zakup turbiny sięgają rzędu 70-80% całkowitych koszów inwestycji. Do nakładów tych dodatkowo wlicza się wcześniej wspomniane koszty, czyli: przyłącza do sieci, instalacja elektryczna, budowa fundamentów. Ponadto ok 24% nakładów inwestycji przeznaczone jest na budowę drogi dojazdowej na teren inwestycji. Ponadto występowanie ewentualnych dodatkowych kosztów uwarunkowane jest od kraju, w którym wykonywana jest inwestycja, a także wykorzystanego modelu turbiny. Do kosztów eksploatacji oraz utrzymania zalicza się: ubezpieczenie, części zamienne, naprawy, koszty administracyjne. Graficznie przedstawiono je na rysunku 6.1. [8].



Rysunek 7.1. Koszty ponoszone w trakcie eksploatacji i utrzymania (średnia w latach 1997-2001)
Dane : DWIA 2002 [8]

Zgodnie z przewidywaniami Komisji Europejskiej rok 2020 będzie odznaczał się spadkami kosztów, a także poprawą efektywności ekonomicznej technologii wykorzystywanej do pozyskania odnawialnej energii. Staną się one konkurencją dla energetyki konwencjonalnej oraz jądrowej. Ponadto zakłada się, iż w roku 2020 koszty produkcji energii elektrycznej pochodzącej z elektrowni wiatrowych będą porównywalne do kosztów energii elektrycznej pochodzącej z elektrowni wodnych, lecz będą one niższe niż dla innych technologii opartych na spalaniu węgla, gazu oraz ropy naftowej dla każdego przyjętego scenariusza zmiany cen paliw kopalnych. Dodatkowo odznaczają się one najkrótszym okresem budowy, które porównywalne są z instalacjami wykorzystania gazu

wysypiskowego (2-krotnie niższy czas budowy w porównaniu do systemu kogeneracyjnego na biomasę, 4-krotnie krótszy niż elektrownie wodne oraz 6-krotnie krótszy niż elektrownie jądrowe) [9].



Rysunek 7.2. Przewidywane średnie koszty produkcji energii elektrycznej w Europie w roku 2020 (€/MWh)

Źródło: Komisja Europejska, opracowanie IEO [9]

8. Korzyści gospodarcze i społeczne wynikające z rozwoju energetyki wiatrowej

Główną zaletą energetyki wiatrowej mającą wpływ na rozwój społeczno-gospodarczy jest wpływ na rynek pracy. Szacuje się, że w Europie sektor ten zapewnia zatrudnienie dla ponad 150 tys. osób (ok.15 pełnoetatowych stanowisk na 1MW mocy zainstalowanej w ciągu roku). Dodatkowo przewiduje się wzrost liczby osób zatrudnianych po roku 2020 do ok 350 tys. Zgodnie z danymi przedstawionymi przez EurObserv'ER 201130, w latach 2009-2010 najwięcej osób zatrudnianych w sektorze energetyki wiatrowej wystąpiło w takich państwach jak: Niemcy, Hiszpania, Włochy, Dania, Francja oraz Wielka Brytania. W Polsce do końca 2011 roku w sektorze tym zatrudnienie znalazło ponad 3 tys. osób. Zakładając pełne wykorzystanie potencjału rynkowego liczba ta w 2020 roku mogłaby wzrosnąć do 66 tys. miejsc pracy [9].

Rozwój farm wiatrowych miałby również znaczący wpływ na dochody budżetów gmin. Zgodnie z przyjętymi symulacjami, do kas gmin z racji podatku od nieruchomości (liczonego od zlokalizowanych na terenie gmin elektrowni wiatrowych) mogłoby wpłynąć ok. 212 mln. złotych. Należy również wspomnieć o wynagrodzeniu dla rolników z racji dzierżawy terenu pod elektrownie wiatrowe dochody mogłyby wynosić ponad 100 mln zł/rok. Ponadto wysokość dopłat bezpośrednich do obszarów, których wykorzystanie rolnicze byłoby niemożliwe w wyniku zainstalowanej 11 GW lądowej energetyki wiatrowej wyniosłaby ok 166 tys. zł. [9].

9. Fakty związane z elektrownią wiatrową

1. Nieuciążliwość technologii

Bardzo często słyszymy o tym, że elektrownie wiatrowe wytwarzają nieznośny hałas. Budowa elektrowni wiatrowej tak jak również innej inwestycji jest zawsze poprzedzona licznymi analizami i pomiarami. Wykonuje się to w celu wyboru optymalnej lokalizacji i minimalizacji potencjalnego wpływu na otoczenie. Wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 14 czerwca 2007 r, w sprawie dopuszczalnych poziomów hałasu w środowisku [Dz. U. Nr 120, poz. 826] hałas związany z funkcjonowaniem elektrowni wiatrowej nie może przekroczyć 40 dB w strefie zabudowy mieszkaniowej. Niezastosowanie się do tego rozporządzenia skutkuję odmową wydania decyzji środowiskowej, a gdy poziomy hałasu są przekroczone- nakazem rozbiórki.

Elektrownie wiatrowe są źródłem hałasu infradźwiękowego. Jest to hałas, w którego widmie występują składowe o częstotliwościach infradźwiękowych od 1 do 20 Hz i o niskich częstotliwościach słyszalnych. Zdania naukowców w kwestii dźwięków emitowanych przez turbiny wiatrowe są podzielone, lecz nie ma dowodów na to, by hałas czy infradźwięki, których źródłem są elektrownie wiatrowe wywierały negatywny wpływ na zdrowie lub samopoczucie, o ile nie są one zlokalizowane bezpośrednio w okolicy stałego przebywania ludzi [2],[6].

2. Zgodność ze środowiskiem

Często planowane inwestycje wymagają przeprowadzenia monitoringów i screeningów omitologicznych i chiropterologicznych. Lokalizacja elektrowni wiatrowych może stanowić zagrożenie dla przelatujących i gniazdujących ptaków lub skupisk nietoperzy. Dzięki przeprowadzanym badaniom można wybrać najbardziej dogodne rozmieszczenie elektrowni, tak, aby miały one jak najmniejszy wpływ na otoczenie. Również po wybudowaniu elektrowni wykonuje się monitoring porealizacyjny, będący wymogiem

zawartym w decyzji środowiskowej. Ma ona na celu zbadanie ewentualnych skutków inwestycji oraz przedsięwzięciu działań zaradczych w przypadku zaistnienia jakichkolwiek nieprawidłowości. W przypadku rozwoju energetyki wiatrowej na obszarach Natura 2000, wymagania, co do ilości monitoringów oraz wydłużenia czasu ich przeprowadzenia są zwiększone [2].

3. Ekologiczność

Energia wiatru jest odnawialnym źródłem energii i niezanieczyszczającym środowiska. Do wytworzenia tej energii nie jest wymagane użycie jakiegokolwiek paliwa (z wyjątkiem etapu związanego z wyprodukowaniem elektrowni). Warto tu wspomnieć o korzyściach środowiskowych wynikających z zastosowania tejże technologii. Jedna turbina wiatrowa o mocy 2 MW produkuje rocznie około 5 GWh energii elektrycznej. Średnie zużycie energii elektrycznej przez jednego mieszkańca w Polsce to ok 3800 kWh/rok. Oznacza to, że 1 turbina zaspokoi rocznie potrzeby ok 1300 mieszkańców [2],[7].

4. Niezawodna technologia

Nowoczesne turbiny posiadają bardzo niską awaryjność. Rozwój turbin wiatrowych ma na celu zwiększenie ich mocy oraz zmniejszenie oddziaływania na środowisko. Nowo powstałe turbiny są cichsze, maja pomalowane łopaty wirnika specjalną farbą utrudniającą osiadanie na nich lodu, są wydajniejsze, co powoduje obniżenie kosztów wytwarzania z nich energii elektrycznej [2].

5. Powierzchnia

Elektrownie wiatrowe nie wpływają na konieczność pozyskiwania powierzchni w takiej skali jak wydajne plantacje energetyczne. Jednocześnie nie wpływają na użytkowanie przestrzeni pod inne kierunki wykorzystania oraz obniżają presję użytkowania bardziej ograniczonych zasobów energetycznych bądź rolniczych. Wykorzystanie zielonej energii elektrycznej zapobiega wzrostowi cen żywności, jednocześnie przekazując dodatkowe dochody rolnikom [9].

Rysunek 9.1.Farma wiatrowa w Cisowie k. Darłowa, wykorzystanie terenu farmy wiatrowej jako pastwiska dla koni

Źródło: IEO [9]

10. Oddziaływanie elektrowni wiatrowej na środowisko i zdrowie człowieka

Zgodnie z twierdzeniami przedstawionymi w artykule prof. Jerzego Jurkiewicza odnośnie elektrowni wiatrowych ich wpływ na środowisko oraz zdrowie człowieka jest następujący [10]:

- zagospodarowanie terenu i wykorzystanie gruntów,
- efekty wizualne i wpływ na krajobraz,
- hałas,
- wibracje,
- wpływ na ptaki i zwierzęta,
- niszczenie naturalnych siedlisk,
- problemy z widocznością,
- powstawanie aerozoli,
- odbijanie fal i cząstek,
- zakłócenia komunikacji elektromagnetycznej,
- podwodny hałas i wibracje,
- wypadki

Według opracowania A. Janiaka oraz H. Wociechowskiego ujemnymi skutkami oddziaływania elektrowni wiatrowych są [10]:

1. szkodliwość dla ludzi i zwierząt:
   - emisje szkodliwego hałasu,
   - emisje niesłyszalnych infradźwięków,
   - szkodliwe migotanie światła,
   - mogą wpływać na lokalne zmiany klimatu,
   - zniszczenie krajobrazu i walorów turystycznych, leczniczych i rekreacyjnych terenów zajętych na farmy wiatrowe,
   - istotny spadek cen gruntów,
   - gmina poniesie koszty rekultywacji.

Należy jednak zwrócić uwagę, iż eksploatowanie elektrowni wiatrowych jest stale monitorowane oraz badane pod względem wpływu na wszelkie elementy środowiska, w tym również człowieka. W krajach takich jak Niemcy, Dania czy USA funkcjonują instytucje badawcze, które są odpowiedzialne za omawiane zagadnienia a także publikację wyników. Wynika z nich, że energetyka wiatrowa jest uznawana za najkorzystniejszą ze wszystkich technologii energetycznych. Na konferencji WHO (Światowej Organizacji Zdrowia) w 2004 roku uznano, że wpływ energetyki wiatrowej na zdrowie, a także życie ludzi jest pomijalny (stopień jej wpływu na zdrowie ludzkie nie występuje lub jest minimalny). Do chwili obecnej, niezależne instytucje zajmujące się badaniem wpływu omawianych elektrowni nie wykazały jakiegokolwiek wpływu na stan zdrowia ludzi znajdujących się w sąsiedztwie farm wiatrowych (dane oparte na wieloletnim monitoringu). W przypadku tego sposobu pozyskiwania energii można mówić jedynie o negatywnym wpływie na komfort zamieszkania czy pewnych uciążliwości. Wynikają one jednak zazwyczaj z błędnej lokalizacji elektrowni, popełnianych w początkowej fazie rozwoju, starszych typów elektrowni, bądź błędną eksploatacją. Należy również zwrócić uwagę, że w ostatnich latach nastąpił znaczny postęp w energetyce wiatrowej, zarówno w zakresie produkcji energii, jak również minimalizacji ewentualnych wpływów na środowisko (również człowieka). Uwarunkowane jest to poprzez ulepszoną: konstrukcję wiatrową, metody lokalizacji oraz eksploatacji, oprogramowanie wykorzystywane do optymalizacji rozmieszenia elektrowni, szacowanie wpływu na środowisko itp.[9].

11. Podsumowanie

Zastosowanie odnawialnych źródeł energii umożliwia zastąpienie tradycyjnych, pierwotnych a także nieodnawialnych nośników energii. Energia wiatrowa jest prężnie rozwijającym się sektorem odnawialnych źródeł energii. Do głównych zalet zalicza się m.in: ułatwione uzupełnianie zasobów w naturalnych procesach, proekologiczność, czyli brak oddziaływania na środowisko, zmniejszenie emisji szkodliwych substancji w szczególności gazów cieplarnianych, bezpieczeństwo dostaw energii (biorąc pod uwagę wahania cen ropy naftowej oraz gazu). Obecnie energetyka wiatrowa uznana jest za „zieloną" technologię wyprzedzającą m.in. energetykę wodną czy technologię wykorzystującą biomasę. Jest to technologia wiodącą oraz perspektywiczna, która odgrywa ważną rolę w walce z globalnym ociepleniem. Głównymi państwami wzmacniającymi trend rozwoju energetyki wiatrowej są głównie: Chiny, USA, Indie, Niemcy, Hiszpania, Włochy, Francja oraz Wielka Brytania. Polska natomiast odznacza się wysokim potencjałem pozyskiwania energii poprzez elektrownie wiatrowe, jednak mimo znacznego postępu, jest on nadal wykorzystywany w zbyt małym stopniu Należy jednak zwrócić uwagę, że w tej kwestii Polska zajmuje czołowe miejsce wśród nowo przyjętych państw UE [13].

Współczesna energetyka wiatrowa to technologia odznaczająca się wyżej wymienionym korzystnym oddziaływaniem na środowisko (w porównaniu do pozostałych technologii produkcji energii), a tym samym umożliwia ekonomiczne realizowanie celów Pakietu klimatycznego UE. Pozwala to na usunięcie wad, a także zminimalizowanie kosztów pozyskania energii. Ponadto energetyka wiatrowa ma znaczący wpływ na rozwój regionalny oraz lokalny, poprzez zwiększanie dochodów samorządów regionalnych oraz tworzenie nowych miejsc pracy. W związku z tym należy kształtować politykę państwa w taki sposób by technologie wykorzystywane w kraju pozwalały na dorównanie osiągnieciom pozostałych krajów będących pionierami rozwoju energetyki wiatrowej [9].

Literatura:

1. Stiftung H.: *Małoskalowe odnawialne źródła energii i mikroinstalacje*, Poradnik opracowany przez Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa 2012.
2. http://domrel.pl/_publikacje/Energeia_wiatrowa_energia_przyszlosci_Gazeta_Wyborcza.pdf.
3. Wiśniewski G., Michałowska-Knap K.: *Energetyka wiatrowa- stan aktualny i perspektywy rozwoju w Polsce*, Instytut energii odnawialnej, Warszawa 2012.

4. Wiśniewski G.: *Wind of change,* Instytyt energii odnawialnej, www.ieo.pl
5. Wiśniewski G., Dziamski P.: *Wizja rozwoju energetyki wiatrowej w Polsce do 2020r.,* Instytut energii odnawialnej, Warszawa 2009.
6. http://www.oddzialywaniawiatrakow.pl/oddzia%C5%82ywaniawiatrak%C3%B3w,menu,72,79.html [data wejścia:12.02.2015].
7. http://old.stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/SE_zuzycie_paliw_nosnikow_energii2012.pdf [data wejścia:12.02.2015].
8. http://zasoby1.open.agh.edu.pl/dydaktyka/inzynieria_srodowiska/c_odnaw_zrodla_en/files/efektywnosc.htm [data wejścia:12.02.2015].
9. Wiśniewski G., Michałowska-Knap K., Koć S. , *Energetyka wiatrowa – stan aktualny i perspektywy rozwoju w Polsce,* Warszawa 2012 , Adres artykułu: http://www.senat.gov.pl/gfx/senat/userfiles/_public/k8/senat/zespoly/energia/raport.pdf [data wejścia:12.02.2015].
10. Jurkiericz J., *Oddziaływanie farm wiatrowych na środowisko naturalne i zdrowie człowieka–przegląd opinii i poglądów sporządził prof. Jerzy Jurkiewicz*, Warszawa 2012. Adres artykułu: http://www.malawies.pl/attachments/article/170/prof-jurkiewicz-wiatraki czerwiec2012.pdf [data wejścia:12.02.2015].
11. http://www.dwspit.pl/konkurs/feniks3/technologia.html [data wejścia:12.02.2015].
12. http://www.polishwindenergy.com/index.php/farmy-wiatrowe-w-polsce[data wejścia:12.02.2015].
13. Mazur-Wierzbicka E., *Stan i perspektywy rozwoju energetyki wiatrowej na świecie*, Szczecin 2013.

mgr inż. Robert Piotr Cabaj[1], mgr inż. Milena Kosiorek[2]
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie[1,2]
Katedra Entomologii, Fitopatologii i Diagnostyki Molekularnej[1], Katedra Chemii Środowiska[2]
ul. Michała Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn
e-mail: [1]r.p.cabaj@gmail.com

Rolno-środowiskowe znaczenie trwałych użytków zielonych w Polsce w różnych systemach gospodarowania

Słowa klucze: *użytek zielony, system rolniczy, rolnictwo, środowisko*

Streszczenie:. Trwałe użytki zielone odgrywają istotną rolę w rolniczej przestrzeni produkcyjnej. Łąki i pastwiska dostarczają taniej paszy wykorzystywanej w żywieniu zwierząt gospodarskich dzięki czemu stały się ważną częścią składową każdego gospodarstwa. Należy jednak pamiętać, że poza niekwestionowaną produkcyjną zaletą użytków zielnych, obszary te mają również istotne znaczenie z punktu widzenia ochrony środowiska. Bardzo zróżnicowany pod względem gatunkowym skład runi łąkowo pastwiskowej sprawia, iż użytki zielone są swego rodzaju rezerwuarem różnorodności biologicznej. Należy w tym miejscu również wspomnieć, iż środowiskowa rolą łąk i pastwisk, która wiąże się również z ochroną różnorodności biologicznej nabiera obecnie w Polsce coraz większego znaczenia. Procentowy udział użytków zielonych w gruntach rolnych w kraju utrzymuje się od kilku lat na stałym poziomie i wynosi nieco ponad 20%. Natomiast w przypadku rozmieszczenia przestrzennego użytków zielonych występuje w Polsce duże zróżnicowanie zwłaszcza na poziomie regionalnym i gminnym. Zróżnicowanie to wynika głównie ze specyfiki prowadzonej w danym regionie produkcji. Obecnie w rolnictwie Polskim wyróżnia się cztery systemy gospodarowania. Należą do nich system konwencjonalny, integrowany, ekologiczny i precyzyjny. Rolnictwo precyzyjne, jako sposób gospodarowania, zostało wyodrębnione stosunkowo niedawno. Ideą jego funkcjonowania jest zastosowanie różnych innowacji technologicznych. Celem niniejszej pracy jest wskazanie rolno-środowiskowego znaczenia obszarów trawiastych w Polsce w zależności od określonego systemu gospodarowania rolniczego.

1. Wstęp

Trwałe użytki zielone w Polsce stanowią niewiele, ponad 20% użytków rolnych. W skład trwałych użytków zielonych jako obszarów zajętych pod uprawę roślin trawiastych wchodzą łąki i pastwiska przy czym udział łąk w ogólnej powierzchni trwałych użytków zielonych przekracza 70% [1]. Łąki i pastwiska pełnią skali świata ważną funkcję gospodarczą. Dzięki pozyskiwaniu taniej zielonki wykorzystywanej w żywieniu zwierząt obszary te stanowią nieodłączny element rolnictwa, które stanowi bardzo ważny element gospodarki krajowej [2]. Rolnictwo w Polsce charakteryzuje się jednak stosunkowo dużym zróżnicowaniem. Zróżnicowanie to dotyczy przede wszystkim zajmowanej powierzchni, od małych kilkuhektarowych rodzimych gospodarstw po wielkoobszarowe przedsiębiorstwa

rolne [3]. Równie odmienny jest też sposób prowadzenia gospodarki, który w dużej mierze uzależniony jest od warunków klimatyczno-glebowych jakie panują w danym regionie kraju. Zróżnicowanie na poziomie obszarowym jak i również dotyczące sposobu prowadzenia gospodarki rolnej przyczynia się także do stosunkowo dużego rozdrobnienia udziału trwałych użytków zielonych w powierzchni użytków rolnych, które jest widoczne na poziomie poszczególnych województw [4]. W ostaniem czasie zauważalny jest wzrost znaczenia pozaprodukcyjnych funkcji użytków zielonych. Powodem takiego stanu jest systematyczne wdrażanie do Polskiego rolnictwa idei zrównoważonego rozwoju. Należy pamiętać, że większe zainteresowanie przyrodniczą funkcją łąk i pastwisk oprócz niewątpliwie pozytywnego wpływu na wzrost miedzy innymi poziomu różnorodności biologicznej analogicznie wiąże się też z mniejszym wykorzystaniem produkcyjnej funkcji tych obszarów. Skala wykorzystania funkcji przyrodniczych lub produkcyjnych jest ściśle związane rodzajem prowadzonej w danym województwie czy też regionie gospodarki lub też samego typu gospodarowania rolniczego [5].

Celem niniejszej pracy jest wskazanie rolno-środowiskowego znaczenia trwałych użytków zielonych w Polsce w różnych systemach gospodarowania.

2. Pojęcie oraz podział systemów rolniczych

Pod pojęciem systemu rolniczego należy rozumieć sposób zagospodarowania ziemi pod kątem dalszego jej przeznaczenia do produkcji roślinnej i zwierzęcej oraz późniejszego ich przetwarzania [6]. System taki wycenia się na podstawie kryteriów ekonomicznych i ekologicznych. Obecnie w rolnictwie wyróżnia się trzy główne systemy gospodarowania rolniczego:

- konwencjonalny,
- ekologiczny,
- integrowany.

Podziału takiego dokonano na podstawie poziomu wykorzystania przez rolnictwo przemysłowych środków produkcji do jakich zaliczyć należy zastosowanie pestycydów oraz nawozów mineralnych. Równie istotnym czynnikiem zastosowanym przy wyodrębnieniu wspomnianych systemów jest także intensywność oddziaływania danego rodzaju rolnictwa na środowisko [7].

Rolnictwo konwencjonalne jest to sposób prowadzenia gospodarki ukierunkowanej na osiągnięcie maksymalnych zysków z produkcji zwierzęcej i roślinnej. Wysokie zyski uzyskuje się w takim sposobie gospodarowania poprzez wysokie zużycie nawozów środków

ochrony roślin przy jednoczesnej minimalizacji nakładów przeznaczonych na robociznę. Konwencjonalny system gospodarowania charakterystyczny jest dla wielkoobszarowych gospodarstw o wysoko wyspecjalizowanym profilu produkcji [8].

Rolnictwo ekologiczne jest to sposób prowadzenia gospodarki wykorzystujący do produkcji roślinnej i zwierzęcej naturalne nieprzetworzone środki produkcji jak np. nawozy organiczne. Stosowanie nieprzetworzonych technologicznie komponentów produkcji w takim typie rolnictwa zapewnia dobrą żyzność gleby, zdrowotność zwierząt karmionych naturalnie wytworzoną paszą oraz ogólnie wysoką jakość biologiczną wytworzonego produktu rolniczego [9].

Rolnictwo integrowane jest to sposób prowadzenia gospodarki oparty na łączeniu celu ekologicznego i ekonomicznego. Synteza obu tych celów odbywa się poprzez wprowadzenie nowoczesnych technik wytworzenia produktów rolniczych, a także wdrażania nowoczesnych sposobów zarządzania produkcją. Ważnym jest również systematyczne wprowadzanie do produkcji różnych innowacji w zakresie postępu biologicznego jednakże w sposób, który umożliwi realizacje wspomnianych wcześniej celów ekonomicznych i ekologicznych [9].

W ostaniem czasie w rolnictwie Polskim wykształcił się obok wcześniej omówionych systemów rolniczych, także tak zwany system precyzyjny. Oparty na zastosowaniu w produkcji rolniczej nowoczesnych technologii nawigacyjnych i informatycznych. Szczególnie ważną technologią mającą w rolnictwie precyzyjnym zastosowanie w produkcji jest technika GPS *Global Positioning System*, umożliwiającą przede wszystkim dokładniejszą lustracje pul uprawnych. Powodem wykształcenia się rolnictwa precyzyjnego w Polsce są duże zmiany w strukturze agrarnej jakie wystąpiły w kraju na przestrzeni ostatnich lat. Do wykształcenia się w Polsce rolnictwa precyzyjnego oprócz coraz liczniejszego tworzenia się wielko obszarowych gospodarstw przyczynił się także bardzo dynamiczny rozwój umaszynowienia gospodarstw rolnych. Należy pamiętać, że stosowanie technologii rolnictwa precyzyjnego jest ekonomicznie uzasadnione tylko w gospodarstwach składających się z dużej ilości hektarów [10].

3. Znaczenie łąk i pastwisk w rolnictwie

Produkcyjna rola trwałych użytków zielonych w rolnictwie jest związana z możliwością wytworzenia z roślinności trawiastej zdrowej, a przede wszystkim taniej paszy wykorzystywanej w żywieniu przeżuwaczy Dlatego też, trwałe użytki zielone są nierozerwanie związane z produkcją zwierzęcą. Gospodarczą funkcję użytków zielonych

można w ujęciu ogólnym sprowadzić do produkcji pasz. Jednak duże możliwości produkcyjne użytków zielonych jako obszarów są obecnie w Polsce niedostatecznie wykorzystane [11]. Fakt ten jest spowodowany niewłaściwie prowadzoną przez rolników gospodarką na obszarach trawiastych. Zła gospodarka łąkowo pastwiskowa objawia się między innymi poprzez zbyt późne dokonanie zbioru pierwszego pokosu. Bardzo często po przekwitnięciu wartościowych gatunków występujących w runi. Powoduje to znaczne obniżenie wartości wytworzonej zielonej paszy. Przy czym należy pamiętać, że termin zbioru jest uzależniony całkowicie od warunków klimatycznych panujących w danym czasie [12]. Natomiast innym czynnikiem zależnym od człowieka i mającym również wpływ na wydajność użytków zielonych jest odpowiednia organizacja wypasu zwierząt. Do tej pory można jeszcze spotkać zwierzęta wypasane na uwięzi co ma negatywny wpływ na pasące się zwierzęta, które mają ograniczony ruch jak i również na ruń pastwiskową, która po przez tego rodzaju wypas trudniej się regeneruje [13]. Niskie plony uzyskiwane w obecnym czasie z trwałych użytków są również spowodowane zbyt niskim poziomem nawożenia zwłaszcza azotem. Nawożenie bowiem w największym stopniu wpływa na wielkość uzyskanych plonów. W latach 2009-2011 struktura plonów uzyskanych z użytków zielonych w kraju jak i poszczególnych województwach przedstawiała się następująco (Tab.1). W okresie tym w Polsce udział siana w ogólnej strukturze zbiorów w każdym z analizowanych 3 lat stanowił ponad 50%. Fakt ten dowodzi o dużej przewadze paszy zebranej w postaci siana w porównaniu procentem zielonki przeznaczonej na bieżące skarmianie. Bowiem w latach 2009-2011 w kraju zielona pasza spożytkowana na bieżące skarmianie stanowiła niespełna 10% ogółu uzyskanych plonów. Na dość wysokim poziomie utrzymywał się udział sianokiszonek. Zielona pasza w taki sposób przetworzona stanowiła w tym okresie średnio 24% plonów. Szacuje się, iż udział sianokiszonek w strukturze pasz zielonych będzie systematycznie wzrastał. Powodem tego są niekorzystne do zbioru siana warunki klimatyczne panujące w kraju [14].

Tabela 1. Struktura zbiorów z trwałych użytków zielonych w latach 2009-2011

Rok	2009			2010			2011		
Województwa	trawę zebrano			trawę zebrano			trawę zebrano		
		jako zielonkę z przeznaczeniem na			jako zielonkę z przeznaczeniem na			jako zielonkę z przeznaczeniem na	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Polska	51,4	23,3	9,30	54,2	23,9	9,45	56,9	24,5	9,60
Dolnośląskie	53,1	10,4	12,5	52,6	9,50	12,6	52,0	8,60	12,7
Kujawsko-Pomorskie	46,4	23,6	14,4	46,9	24,0	14,7	47,3	24,3	14,9
Lubelskie	68,6	9,70	8,40	71,1	9,75	7,45	73,5	9,80	6,50
Lubuskie	49,6	11,4	11,7	51,2	11,1	11,8	52,7	10,7	11,9
Łódzkie	57,4	15,5	12,8	58,1	16,6	12,1	58,7	17,6	11,4
Małopolskie	61,5	11,7	11,2	61,7	12,5	11,2	61,8	13,3	11,1
Mazowieckie	49,3	29,3	8,00	49,1	30,1	8,35	48,8	30,8	8,70
Opolskie	48,6	27,7	12,3	50,7	28,4	13,5	52,7	29,0	14,6
Podkarpackie	70,5	2,70	7,20	68,0	5,35	7,10	65,4	8,00	7,00
Podlaskie	28,3	46,1	8,50	28,8	45,6	9,35	29,3	45,0	10,2
Pomorskie	44,4	24,2	10,7	43,7	25,5	11,4	43,0	26,8	12,0
Śląskie	58,6	13,6	13,2	56,8	15,3	13,7	54,9	16,9	14,1
Świętokrzyskie	65,9	7,10	10,3	67,8	7,50	9,85	69,7	7,90	9,40
Warmińsko-Mazurskie	38,1	37,7	5,30	38,9	37,1	5,85	39,6	36,5	6,40
Wielkopolskie	57,0	26,8	7,50	55,9	28,2	7,90	54,8	29,6	8,30
Zachodniopomorskie	45,8	17,2	9,00	51,3	14,9	8,90	56,8	12,5	8,80

Źródło : Opracowanie własne na podstawie danych GUS za lata 2009-2011

LEGENDA
Przeznaczenie zielonki na:
1- siano,
2- kiszenie,
3- bieżące skarmianie.

Wzmocnienie znaczenia łąk i pastwisk w rolnictwie jest możliwe dzięki większemu wykorzystaniu dużego potencjału produkcyjnego tych obszarów. W tym celu właściwym kierunkiem jest rozwój chowu przeżuwaczy. Udział łąki pastwisk w użytkach rolnych w gospodarstwach zajmujących się hodowlą krów mlecznych stanowi około 30%. Jednak szanse rozwoju takich gospodarstw z roku na rok są mniejsze z uwagi na coraz większe restrykcje stawiane producentom mleka przez Unię Europejską. Restrykcje te dotyczą przede

wszystkim dostosowania gospodarstwa do określonych norm w zakresie higieniczno-weterynaryjnym oraz wyposażenia obór w odpowiedni sprzęt [15].

Czynnikiem, który obok wspomnianych restrykcji w największym stopniu nie tylko negatywnie wpływa na rozwój gospodarstw o mlecznym profilu produkcji, ale również przyczynia się do likwidacji już istniejących jest wprowadzenie przez Unię Europejską tak zwanej kwoty mlecznej i wprowadzeniu kar za przekroczeniu ustalonego dla każdego producenta limitu produkcji mleka. Sytuacja ta przyczynia się do coraz rocznego spadku liczby gospodarstw trudniących się hodowlą krów mlecznych. Wprowadzenie limitów do produkcji mlecznej i kar za ich przekroczenie spowodowało w ostatnim czasie w Polsce znaczny wzrost zainteresowania rolników hodowlą krów ras mięsnych [16].

Zmiana specyfiki produkcji z mlecznej na mięsną nie jest trudna z uwagi na posiadane już budynki gospodarcze oraz odpowiednią bazę paszową w postaci określonego areału łąk i pastwisk. Chów bydła mięsnego umożliwia także lepsze wykorzystanie użytków zielonych umiejscowionych w gorszych warunkach fizjograficznych. Zaletą mięsnych ras bydła jest fakt, iż mogą one przebywać cały czas na pastwisku pod warunkiem zapewnienia im schronienia się na przed upałem oraz umożliwienie dostępu do wodopoju. Dzięki temu bydło mięsne może być wypasane na terenach nieco bardziej oddalonych od gospodarstwa [17].

Równie istotnym czynnikiem przemawiającym za rozpoczęciem hodowli mięsnych ras bydła jest wartość paszowa runi łąkowo pastwiskowe, która jak w przypadku żywienia ras mięsnych nie musi odznaczać się wysoką jakością być wysoka. Ponieważ bydło opasowe preferuje także mniej wartościowe gatunki traw. Pomimo dużego zainteresowania hodowlą ras opasowych rozwój produkcji żywca wołowego w Polsce jest zróżnicowany na poziomie regionalnym. Dużym mankamentem jest też nie właściwa struktura stada bydła opasowego w której większość stanowią krowy, a brakuje sztuk młodych. Sytuacja taka występuje głównie w województwach południowych. Odznaczających się dużym udziałem łąk i pastwisk w użytkach rolnych jak również rozdrobnieniem przestrzennym gospodarstw. Zróżnicowanie w chowie bydła mięsnego w Polsce jest wynikiem braku tradycji w hodowli tych ras w porównaniu z krajami Europy Zachodniej. Zwiększenie obsady bydła oraz poprawa struktury stada pozwoli lepiej wykorzystać możliwości produkcyjne łąk i pastwisk zwłaszcza w województwach gdzie występuje znaczny ich udział [18].

4. Znaczenie środowiskowe trwałych użytków zielonych

Znaczenie łąki i pastwisk w środowisku stanowi bardzo szerokie pojęcie. Dlatego też wielorakie funkcje środowiskowe stanowią obszar wciąż prowadzonych badań wielu

uczonych. Oprócz niekwestionowanej roli produkcyjnej użytków zielonych są one często obiektami o cennych walorach przyrodniczych i krajobrazowych. Należy w tym miejscu wspomnieć, że ciągły rozwój rolnictwa jak i innych gałęzi przemysłu negatywnie wpływa na takie komponenty środowiska jak: klimat, woda, krajobraz oraz gleba. Użytki zielone pełnią natomiast dla każdego z nich funkcje ochroną [19].

Ochrona klimatu przez obszary trawiaste polega przede wszystkim na oczyszczaniu powietrza. Proces ten odbywa się za przyczyną specyficznego mikroklimatu jakim charakteryzują się te obszary. Do specyfiki takiego klimatu należą: wysoka wilgotność powietrza i darni oraz częsta i długo utrzymującą się rosa. Szybkość ruchu powietrza ulega zmniejszeniu w wyniku zetknięcia z powierzchnią utworzoną przez roślinność trawiastą. Dzięki zwolnieniu ruchu powietrza na powierzchni roślin osadzone zostają różne zanieczyszczenia [20].

Kolejny ważny element środowiska naturalnego stanowią zbiorniki wodne. Do głównych problemów gospodarki wodnej, zalicza się przede wszystkim obniżenie poziomu wód w jeziorach i różnego typu mokradłach i oczkach wodnych oraz zwiększona ilość zanieczyszczeń pochodzenia przemysłowego jakie dostają się do wód. Dlatego też, obszary bezpośrednio przylegające powinny stanowić strefę buforową, która będzie zapobiegać przenikaniu zanieczyszczeń różnego rodzaju do wód powierzchniowych. Badania dowodzą, iż z terenów zajmowanych przez łąki i pastwiska do wód spływa ponad trzykrotnie mniej fosforu, który w największym stopniu przyczynia się do procesu eutrofizacji zbiorników wodnych [21]. Z kolei Falkowski i in. 1996 dowodzą w swych badaniach ,iż obszary trawiaste pozytywnie wpływają na skład chemiczny wód powierzchniowych i gruntowych przez cały okres wegetacji. Można zatem stwierdzić, iż trwale użytki zielone zlokalizowane w pobliżu zbiorników wodnych pełnią funkcje swego rodzaju bariery biologicznej. Pozytywny wpływ w oczyszczaniu wód jaki mają rośliny trawiaste stanowi podstawę do poszukiwania nowych odmian traw przydatnych do oczyszczania wód. Należy wspomnieć, że odmiany takie powinny charakteryzować się zróżnicowanym systemem korzeniowym. Pozwoli to na lepsze przystosowanie się tych roślin do prawidłowego wzrostu na terenach otaczających różnego rodzaju zbiorniki wodne. Trwałe użytki zielone swą ochronną funkcją obejmują również glebę, która stanowi kolejny element środowiska, który jest ściśle związany z rolnictwem jako sektorem gospodarki [22].

Problem w skali nie tylko krajowej, ale i globalnej stanowi erozja glebowa, czyli niszczenie warstwy gleby. Możemy wyróżnić erozje: wietrzną oraz wodną, powierzchniową i wąwozową. W Polce prawie 30% gruntów ornych i leśnych zagrożonych jest wystąpieniem

na ich obszarze różnego typu erozji. W rejonach gdzie występuje większy udział trwałych użytków zielonych w strukturze gruntów zauważalne jest mniejsze zniszczenie gleby tego typu procesem. Wśród wielu pozytywnych funkcji jakie bez wątpienia pełnią w środowisku przyrodniczym użytki zielone coraz większego znaczenia nabiera w ostatnim czasie także ich rola krajobrazowa. Dzięki różnorodności gatunkowej roślin łąkowych obszary trawiaste mają duże walory estetyczne. Należy pamiętać, iż łąki i pastwiska stanowią też schronienie dla wielu gatunków zwierząt, dlatego też przyczyniają się do ochrony różnorodności biologicznej [23].

5. Trwałe użytki zielone a system gospodarowania

Z punktu widzenia systemu rolniczego jako sposobu gospodarowaniu można powiedzieć, że użytki zielone są bardziej doceniane jako obszary w systemie konwencjonalnym i ekologicznym. Istota natomiast systemu zrównoważonego polega na odpowiednim łączeniu ze sobą celu przyrodniczego i ekonomicznego. W rolnictwie konwencjonalnym największą uwagę w odniesieniu do łąk i pastwisk poświęca się maksymalnemu wykorzystaniu możliwości produkcyjnych tych obszarów. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu w tym typie gospodarowania wysokiego poziomu pratotechniki, której najważniejszym elementem jest wielkość zastosowanego nawożenia zwłaszcza azotem. Potwierdzają to wyniki badań Barszczewskiego i in. 2013, w których to analizie poddano 29 gospodarstw prowadzonych w systemie konwencjonalnym. Jako miernik intensywności prowadzenia gospodarki na trwałych użytkach zielonych tego typu gospodarstwach przejęto wysokość zastosowanej dawki azotu. Jednak z badań tych wynika, że poziom nawożenia był w gospodarstwach stosunkowo zróżnicowany. Na łąkach i pastwiskach stosowano zarówno nawożenie azotem jak i nawożenie organiczne. Siedemdziesiąt procent z przebadanych gospodarstw stanowiły gospodarstwa, w których poziom stosowania nawozów na trwałe użytki zielone był bardzo wysoki. W gospodarstwach konwencjonalnych wykorzystanie możliwości produkcyjnych obszarów trawiastych jest uzależnione nie tylko od procentowego udziału tych obszarów w powierzchni gruntów danego gospodarstwa, ale przede wszystkim od obsady bydła. Poziom zaawansowania danego profilu produkcji w gospodarstwach konwencjonalnych oraz stan gospodarki łąkowej pozwala podzielić ten typ gospodarowania na 3 grupy: intensywne, półintensywne oraz ekstensywne. Każda z trzech wyróżnionych grup gospodarstw konwencjonalnych zajmuje się produkcją zwierzęcą [24].

W gospodarstwach należących do grupy półintensywnych ponad siedemdziesiąt procent gospodarstw zajmuje się hodowlą krów mlecznych zaś w śród intensywnych tylko

dziesięć procent mniej. W gospodarstwach konwencjonalnych najmniejszy odsetek przeżuwaczy stanowi bydło ras mięsnych. Należy jednak zaznaczyć, iż część gospodarstw konwencjonalnych w kraju decyduje się na prowadzenie mleczno-mięsnego profilu produkcji [25]. W ostatnim czasie w Polsce bardzo intensywnie rozwija się ekologiczny system gospodarowania rolniczego, czego dowodem jest wzrastająca co roku liczba gospodarstw przechodzących na ekologiczny system produkcji. Najważniejszym celem ekologicznego rolnictwa jest wytworzenie najwyższej jakości żywności poprzez zastosowanie nawozów organicznych oraz wprowadzenie do produkcji rolniczej biologicznych metod zwalczania szkodników i chorób. Ideą propagowanego obecnie w Polsce rolnictwa zrównoważonego jest racjonalne korzystanie z zasobów środowiska. W celu jak największego ograniczenia negatywnego wpływu mechanizacji oraz innych elementów produkcji rolniczej na środowisko przyrodnicze [26].

W ramach ochrony dziedzictwa przyrodniczego Unia Europejska wprowadziła zespół pomocy finansowej dla rolników określany jako Program Rozwoju Obszarów Wiejskich. Program ten składa się z dziewięciu pakietów, z których jeden określony jako „rolnictwo ekologiczne" ma na celu propagowanie wspomnianego wcześniej ekologicznego systemu gospodarowania. Powodem tak dużego zainteresowania rolników rolnictwem ekologicznym są duże dopłaty jakie mogą oni otrzymać do produkcji roślinnej oraz zwierzęcej pod warunkiem spełnienia określonych wymogów. Założeniem ekologicznego chowu bydła jak i innych przeżuwaczy jest zapewnienie im odpowiednich warunków bytowania. Na dobrostan zwierząt w gospodarstwie ekologicznym wpływa nie tylko odpowiednia wielkość pomieszczeń dla nich przystosowanych, ale również zapewnienie im wolnego wypasu na dobrej jakości łąkach i pastwiskach. Obecnie uważa się, że wypasane zwierzęta doskonale wpisują się w krajobraz rolniczy stanowiąc ważny jego element. Oprócz wspomnianych wcześniej dopłat właściciel gospodarstwa ekologicznego może, także starać się o dofinansowanie na utrzymanie cennych przyrodniczo terenów wchodzących w skład gospodarstwa. Różnorodność gatunkowa roślin trawiastych oraz fakt, iż łąki i pastwiska stanowią środowisko bytowania wielu cennych przyrodniczo gatunków zwierząt sprawia, iż obszary te są często uznawane za obiekty o dużych walorach przyrodniczych. Dzięki temu trwałe użytki zielone w gospodarstwach ekologicznych stanowią nie tylko źródło zdrowych pasz dla zwierząt ale stanowią również ważny element z punktu widzenia ochrony krajobrazu rolniczego [27].

6. Wnioski

1. Trwałe użytki zielone niezależnie od systemu gospodarowania są integralnym elementem każdego gospodarstwa rolniczego.
2. W dynamicznie rozwijającym się w Polsce ekologicznym systemie gospodarowania rolniczego użytki zielone będące elementem rolnictwa są najbardziej doceniane dzięki racjonalnemu korzystaniu z produkcyjnych jak i pozaprodukcyjnych ich funkcji.
3. W gospodarstwach opartych na systemie konwencjonalnym dąży się do maksymalnego wykorzystania jedynie produkcyjnej funkcji użytków zielonych.

Literatura

1. Grzegorczyk S.: *Kierunki rozwoju gospodarki łąkowej*. Pamiętnik Puławski 125, 2001.
2. Kasperczyk M.. Szewczyk W.: *Dynamika plonowania łąk w zależności od sumy opadów atmosferycznych i rodzaju nawożenia*. Acta Agrophysica 9 (2), 2007.
3. Kosiorek M., Cabaj R. P.: *Mechanizacja gospodarstw rolnych w latach 2000-2012*.Monografia naukowa 1 Instytutu Ekonomiczno- Przyrodniczego MarGo z/s Oleśnicy „Ekonomia Nauki Przyrodnicze", 2014.
4. Kozikowski A., Tyburski J.: *Użytkowanie pastwisk trwałych w różnych warunkach siedliskowych*: Trwałe użytki zielone w gospodarstwach ekologicznych, 2013.
5. Stypiński P., Grzegorczyk S.: *Gospodarcze i środowiskowe funkcje użytków zielonych we współczesnym rolnictwie.* Bibliotheca Fragmenta Agronomica 9, 2005.
6. Mądry W., Gozdowski D., Roszkowska-Mądra B., Hryniewski R.: *Typologia systemów produkcji rolniczej: koncepcja, metodologia i zastosowanie*. FragmentaAgronomica 28(3), 2011.
7. Zimny L.: *Definicje i podziały systemów rolniczych.* Artykuł problemowy.Acta Agrophysica 10(2), 2007.
8. Kuś J.: *Systemy gospodarowania w rolnictwie*. Rolnictwo integrowane. Materiały szkoleniowe IUNG 42/95, 1995.
9. Motyka T.: *Rolnictwo ekologiczne programu rolnośrodowiskowego 2007-2013*. Biblioteczka programu rolnośrodowiskowego 2007-2013. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Warszawa, 2009.
10. Wasilewski Z. *Stan obecny i kierunki gospodarowania na użytkach zielonych zgodnie z wymogami Wspólnej Polityki Rolnej.* Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. T. 9. Z. 2 (26), 2009.

11. Jankowska-Hufejt H., Domański P.J.: *Aktualne i możliwe kierunki wykorzystania trwałych użytków zielonych w Polsce*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. T. 8. Z. 2b (24), 2008.
12. Grzegorczyk S., Tyburski J.: *Wypas wielogatunkowy*. Użytki zielone w gospodarstwach ekologicznych. UWM Olsztyn, 2013.
13. Grzegorczyk S.: *Użytki zielone w rolniczej przestrzeni produkcyjnej Polski na tle państw Unii Europejskiej*. Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Rolniczych 549, 2010.
14. Ziętara W.: *Organizacyjno-ekonomiczne uwarunkowania produkcji pasz gospodarskich*. Wieś Jutra 3 (104), 2007.
15. Jończyk K., Stalenga J.: *Możliwości rozwoju różnych systemów gospodarowania w Polsce*. W: Możliwości rozwoju gospodarstw o różnych kierunkach produkcji rolniczej w Polsce. Studia i Raporty IUNG-PIB Z22, 2010.
16. Niżnikowski R.: *Znaczenie owiec i owczarstwa w Europie i na świecie*. Roczniki Nauk Zootechnicznych suplement 11, 2001.
17. Głowacki M.: *Regionalne zróżnicowanie intensywności rolnictwa w Polsce*. Pamiętnik Puławski 130/1, 2002.
18. Jaszczak A.: *Ochrona przyrodniczych i kulturowych wartości krajobrazu rolniczego*. Krajobraz kształtowany przez kulturę rolną. Olsztyn, 2006.
19. Rogalski M.: *Łąkarstwo*. Wydawnictwo Kurpisz, Poznań, 2004.
20. Kotowski W.: *Wartości przyrodnicze fitocenoz siedlisk rolniczych w dolinach rzecznych*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. Rozprawy naukowe i monografie 4, 2002.
21. Falkowski M., Kukułka I., Kozłowski S.: *Łąka jako bariera ekologiczna migracji składników mineralnych do wód.* Roczniki Akademii Rolniczej, 1996.
22. Gotkiewicz J., Gotkiewicz M.: *Gospodarowanie azotem na glebach torfowych*. Biblioteka Wiadomości IMUZ 77, 1991.
23. Barszczewski J., Wasilewski Z., Wróbel B.: *Ocena pratotechnicznych wskaźników intensywności gospodarowania na trwałych użytkach zielonych w systemie konwencjonalnym.* Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. T. 13 Z. 3 (43), 2013.
24. Jończyk K., Stalenga J.: *Możliwości rozwoju różnych systemów gospodarowania w Polsce.* Możliwości rozwoju gospodarstw o różnych kierunkach produkcji rolniczej w Polsce. Studiai Raporty IUNG-PIB. Z. 22,2010.
25. BŁAŻEJ J.: *Kompendium rolnictwa ekologicznego*, 2011.
26. Alberski J.: *Programy rolno środowiskowe a ochrona walorów przyrodniczych i wydajność użytków zielonych siedlisk nizinnych.* Użytki zielone w gospodarstwach ekologicznych. UWM Olsztyn, 2013.

27. Marks M., Młynarczyk K., Marks E.: *Użytki zielone w różnych systemach rolniczych*. Pamiętnik Puławski 125, 2001.

Źródło zamieszczonych wyników w publikacji:

Produkcja upraw rolnych i ogrodniczych GUS za lata 2009-2011.

mgr Marzena Cejner[1a], mgr Agnieszka Mróz[a], mgr Aleksandra Bogusz[b]
Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej, [a]Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej,
[b]Zakład Chemii Środowiskowej
Pl. Marii Curie – Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: [1]marzena.cejner@wp.pl

Polimery z odwzorowaniem jonowym w ochronie środowiska: synteza, charakterystyka i zastosowanie

Słowa klucze: *polimery z odwzorowaniem jonowym, ekstrakcja do fazy stałej, odwzorowanie jonowe*

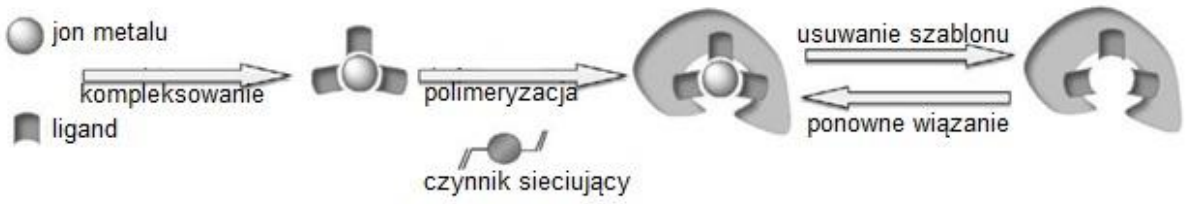
Streszczenie: W pracy przedstawiono przegląd danych literaturowych dotyczących polimerów z odwzorowaniem jonowym (IIPs). Omówiono sposoby otrzymywania IIPs, do których zaliczyć można sieciowanie liniowych łańcuchów polimerowych zawierających grupy wiążące metale, chemiczną immobilizację na skutek formowania kompleksu grupy winylowej z jonem metalu, a następnie polimeryzację z monomerem, odwzorowanie powierzchni na wodno-organicznej granicy faz oraz pułapkowanie nie funkcjonalizowanych ligandów w sieci polimerowej. Przedstawiono wykorzystywane podczas otrzymywania IIPs metody polimeryzacji skupiając się na polimeryzacji w masie, polimeryzacji w roztworze, polimeryzacji suspensyjnej i emulsyjnej. W publikacji znajduję się także przegląd potencjalnych zastosowań polimerów z odwzorowaniem jonowym, do których należą przed wszystkim ekstrakcja do fazy stałej, czujniki chemiczne i membrany separacyjne. Skupiono się na omówieniu zastosowań IIPs w celu oczyszczania próbek środowiskowych z toksycznych jonów metali poprzez sorpcję na polimerowym materiale z odwzorowaniem jonowym.

1. Wstęp

Polimery z odwzorowaniem jonowym (IIPs) mogą być zdefiniowane jako wysoce selektywne materiały, które rozpoznają wybrane jony w obecności innych jonów konkurencyjnych pochodzących z tej samej matrycy. IIP zachowują się w podobny sposób jak polimery z odwzorowaniem molekularnym (MIPs), które bazują na działaniu przeciwciał oraz enzymów. Różnica pomiędzy IIPs i MIPs polega na rodzaju rozpoznawanej substancji, ponieważ może być to odpowiednio jon lub cząsteczka. Pierwsze materiały z odwzorowaniem molekularnym zaproponowali Wulf i Klotz w 1972 roku [1, 2]. IIPs zostały wprowadzone przez Nishide i in. [3] poprzez usieciowanie poli(4-winylopirydyny) z 1,4-dibromobutanem w obecności jonów: Co(II), Cu(II), Fe(III), Hg(II), Ni(II) i Zn(II), pełniących rolę szablonów. Liczba publikacji związanych z IIPs, choć powstały w 1796 roku, wzrosła drastycznie w ciągu ostatniej dekady.

Polimery z odwzorowaniem jonowym posiadają wybitne zdolności rozpoznawania wybranych jonów. IIPs charakteryzują się wysokim powinowactwem, selektywnością w stosunku do jonu docelowego, prostym i niekosztownym sposobem przygotowania,

możliwością ponownego użycia, łatwością przechowywania oraz długą żywotnością [4]. IIP na ogół wytwarza się z mieszaniny reakcyjnej złożonej z monomeru funkcyjnego, środka sieciującego, środka inicjującego oraz szablonu [5, 6, 7]. W pierwszym etapie syntezy dochodzi do wytworzenia kompleksu pomiędzy monomerem funkcyjnym i szablonem. Następnie zachodzi polimeryzacja z sieciowaniem wytwarzając trójwymiarową strukturę materiału. W ostatnim etapie syntezy jony szablonu są wymywane pozostawiając w sieci polimerowej miejsca komplementarne w stosunku do szablonu pod względem kształtu, rozmiaru i oddziaływań. Schemat pokazujący syntezę IIPs został przedstawiony na Rysunku1. IIPs mogą być podzielone ze względu na sposób wytwarzania, metodę polimeryzacji oraz rodzaj oddziaływań pomiędzy miejscami wiążącymi i jonami szablonu [8].



Rysunek 1. Schemat syntezy polimerów z odwzorowaniem jonowym
Źródło:[8]

Liczne zalety IIPs powodują, że są one używane w: ekstrakcji do fazy stałej [9], selektywnej adsorpcji i separacji [10, 11], analizie środowiskowej [12], membranach i czujnikach jonów metali [13]. W pracy omówione zostaną różne sposoby syntezy IIPs, wykorzystywane techniki polimeryzacji, charakterystyka oraz zastosowania IIPs.

2. Podstawowe kroki w technice odwzorowania

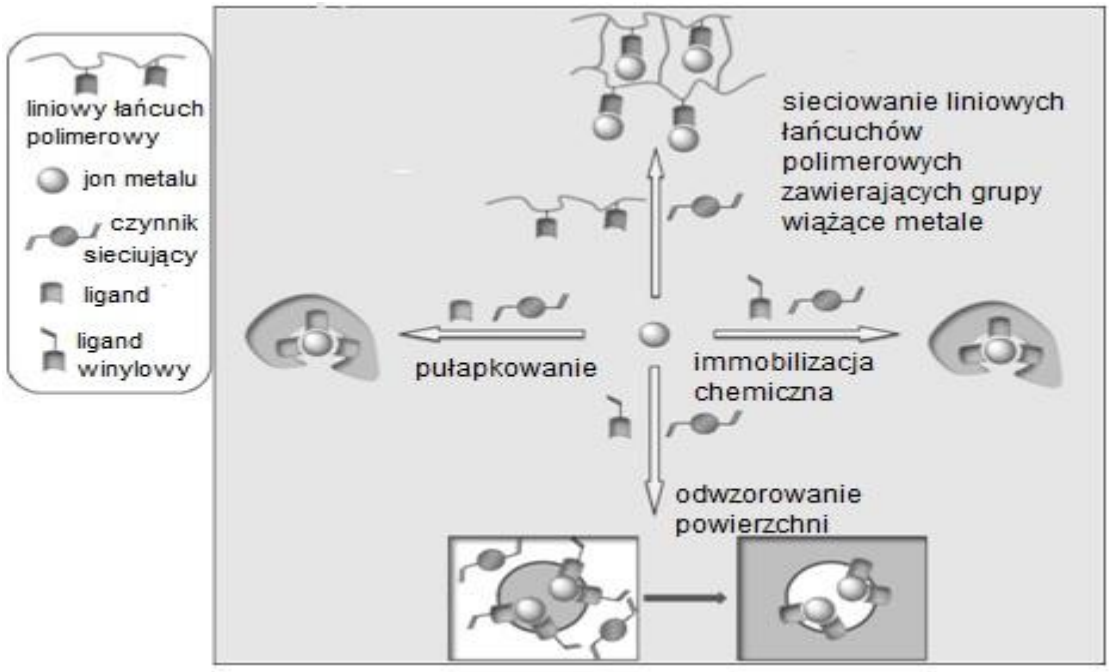
Podstawowa procedura syntezy IIPs opiera się na trzech głównych krokach [14]:

- kompleksowanie jonu (szablonu) z ligandem,
- polimeryzacja kompleksu,
- usunięcie szablonu po polimeryzacji.

W pierwszym etapie zostaje wytworzone połączenie pomiędzy jonem szablonu i monomerem funkcyjnym. Ten krok syntezy określa typ użytej metody odwzorowania, a tym samym rodzaj wytworzonego polimeru. Jony szablonu mogą oddziaływać z monomerami funkcyjnymi na 2 podstawowe sposoby, poprzez wiązania kowalencyjne i niekowalencyjne. Wiązania kowalencyjne zapewniają stabilną interakcję pomiędzy monomerem a szablonem, jednak ponowne wiązanie jonów szablonu, a tym samym ponowne wykorzystanie IIPs, jest bardzo

nieefektywne. Ponadto oddziaływania te często są zbyt silne, aby w całości usunąć jony matrycowe, a wiązanie ich jest bardzo powolne. Z tego powodu wymagane było zbadanie innych typów oddziaływań poprawiających właściwości materiałów z odwzorowaniem jonowym. Szybszą kinetykę kompleksowania szablonu i monomeru funkcyjnego uzyskano wykorzystując wiązania niekowalencyjne, bazujące na wiązaniach wodorowym, oddziaływaniach hydrofobowych, jonowych oraz siłach van der Waalsa.

W kolejnym etapie syntezy IIPs do kompleksu szablon-monomer funkcyjny dodawany jest inicjator oraz czynnik sieciujący i rozpoczyna się polimeryzacja. W syntezie polimerów z odwzorowaniem jonowym używa się czterech głównych metod polimeryzacji: polimeryzacja blokowa (w masie), rozpuszczalnikowa, suspensyjna i emulsyjna, które zostaną bliżej opisane w dalszej części pracy. W ostatnim etapie syntezy IIPs jony szablonu zostają usunięte z sieci polimerowej. Po ich ekstrakcji w strukturze materiału pozostają wgłębienia oraz miejsca aktywne, które pod względem morfologii odpowiadają wypłukiwanym jonom. Tak przygotowane polimery charakteryzują się wysoką selektywnością w stosunku do jonów szablonu.



Rysunek 2. Sposoby syntezy polimerów z odwzorowaniem jonowym

Źródło: [15]

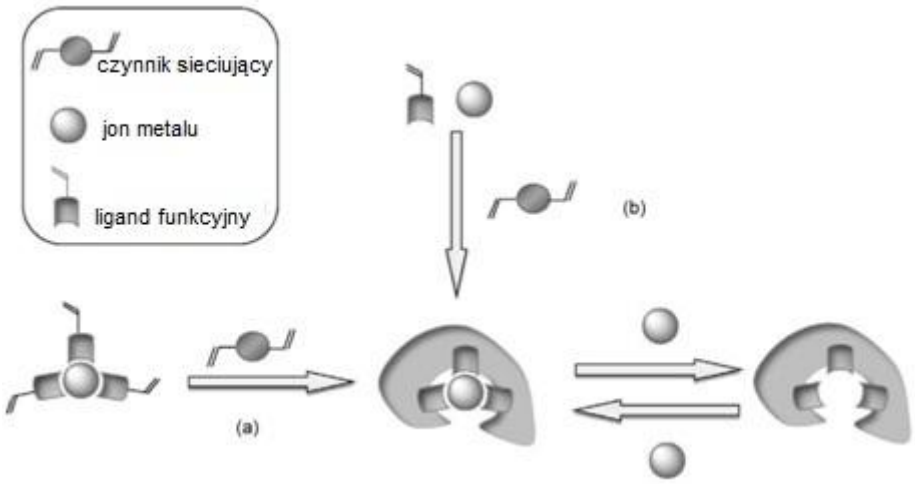
3. Sposoby wytwarzania IIPs

Głównym etapem syntezy IIPs jest sieciowanie, które może być przeprowadzone na kilka sposobów. Rao i in. sklasyfikowali różne mechanizmy sieciowania w cztery główne grupy [13] (i) sieciowanie liniowych łańcuchów polimerowych zawierających grupy wiążące

metale, (ii) chemiczna immobilizacja na skutek formowania kompleksu grupy winylowej z jonem metalu, a następnie polimeryzacja z monomerem, (iii) odwzorowanie powierzchni na wodno-organicznej granicy faz, (iv) pułapkowanie nie funkcjonalizowanych ligandów w sieci polimerowej. Wymienione sposoby wytwarzania IIPs przedstawione są na Rysunku 2.

3.1. Sieciowanie liniowych łańcuchów polimerowych zawierających grupy wiążące metale

Sieciowanie liniowych łańcuchów polimerowych zawierających grupy wiążące metale było pierwszą metodą używaną do otrzymywania IIPs. Nishide i in. użyli odwzorowania jonowego syntezując polimer w 1976 roku [3]. Przeprowadzili oni polimeryzację poli(4-winylopirydyny) z 1,4-dibromobutanem w obecności jonów metali jako szablonu. Otrzymana żywica lepiej adsorbowała użyte jony metalu niż materiał bez odwzorowania. Kabanova i in. usieciowali kopolimer fosforanu(V) winylodietylu i kwasu akrylowego z N,N'-metyleno-bis-akrylamidem w obecności jonów metalu [16]. Ohga i in. usieciowali chitozan z epichlorohydryną tworząc żywice z odwzorowaniem jonowym [17].



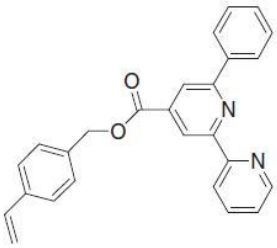
Rysunek 3. Schemat jednoetapowej (a) i dwuetpowej (b) syntezy IIPs poprzez immobilizacje chemiczną
Źródło: [15]

3.2. Immobilizacja chemiczna

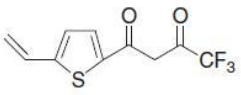
W tej metodzie ligandy są unieruchamiane w sieci polimerowej przy użyciu wiązań chemicznych. Proces ten może być przeprowadzony na dwa sposoby. Według pierwszej koncepcji, przygotowywany jest kompleks jonów metalu i ligandu zawierającego grupę winylową, a następnie zachodzi polimeryzacja (Rysunek 3a.). Zaletą tej procedury jest możliwość kontroli struktury oraz ilości poszczególnych składników polimeru [18]. Pierwszy przykład tego typu syntezy został zaproponowany w 1981 przez Nishide

i współpracowników[19]. Poddali oni polimeryzacji kompleks jonów metalu i 1-winyloimidazolu, 1-winylo-2-pirolidynę i diwinylobenzen. Polimeryzacja oraz sieciowanie było inicjowane za pomocą promieniowania γ, następnie usuwano jony metalu z sieci polimerowej. Alizadeh i in. także użyli tej procedury podczas syntezy IIPs używając jako szablonu jonów Pb(II) i kwasu metakrylowego (MMA) [20]. Kim i in. także zastosowali dwuetapową immobilizację chemiczną początkowo wytwarzając kompleks jonów platyny i MMA w stosunku stechiometrycznym 2:1 [21-23]. Najważniejsze ligandy stosowane w dwuetapowej procedurze chemicznej immobilizacji przedstawione są na Rysunku 4.

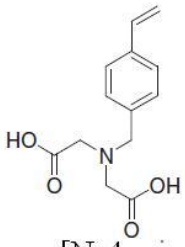
Druga koncepcja chemicznej immobilizacji jest dużo łatwiejsza, ze względu na syntezę jednokrokową, w której miesza się bezpośrednio jony metalu, monomer funkcyjny i czynnik sieciujący, a następnie mieszaninę poddaje się polimeryzacji (Rysunek 3b.). Metoda ta jest szeroko stosowana ze względu na prostotę. Fasihi i in. zastosowali opisaną koncepcję syntezując IIPs przy użyciu jonów uranylowych, 1-hydroksy-9,10-antrachinonu oraz EDMA (dimetakrylan glikolu etylenowego) [24]. Shamsipur i in. użyli tej metody w celu otrzymania polimeru z odwzorowaniem jonowym w stosunku do jonów miedzi [25]. Wu wraz ze współpracownikami opisali procedurę wytwarzania polimeru z odwzorowaniem jonów potasu w syntezie jednoetapowej immobilizacji chemicznej [26]. Sellengren i in. porównali obie wymienione wyżej koncepcje syntezy polimerów z odwzorowaniem jonów Co(II) [27]. Najważniejsze ligandy stosowane w jednoetapowej procedurze chemicznej immobilizacji przedstawione są na Rysunku 5.



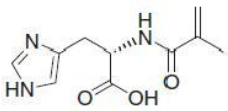
(4-etenylofenylo)-4-formylo-6-fenylo-2,2′bipirydyna [38]



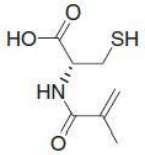
5-winylotiofentrifluoro-acetonu [38]



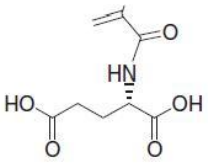
kwas [N-4-winylobenzylo) imino]dioctowy [26]



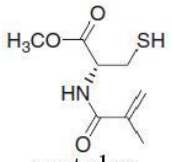
N-metakrylo-(L)-histydyna [35]



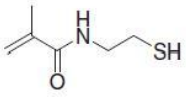
N-metakrylo-(L)-cysteina [41]



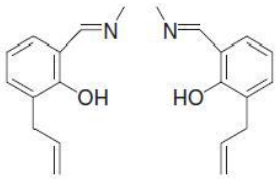
kwas N-metakrylo-(L)-glutaminowy [39]



metylan N-metakrylo-(L)-cysteiny [14]



N-metakrylo-2-merkaptoetyloamina [38]



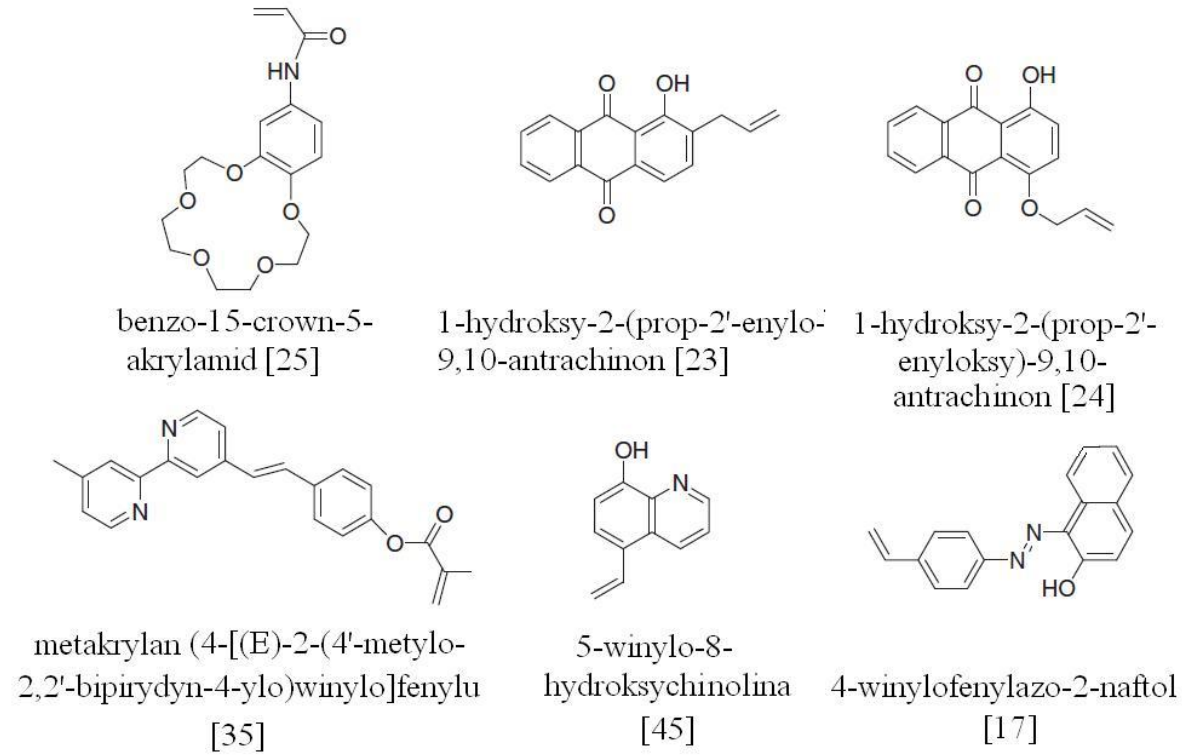
Salen [42]

Rysunek 4. Najważniejsze ligandy używane w dwuetapowej chemicznej immobilizacji

3.3. Odwzorowanie powierzchni

Procedura odwzorowania powierzchni została zaproponowana po raz pierwszy w 1992 roku przez Takagi i in [28]. Metoda ta może być wykorzystana przy użyciu polimeryzacji emulsyjnej. Opiera się ona na wytworzeniu kompleksu między amfifilowym monomerem i jonem szablonu na powierzchni międzyfazowej. Po zakończeniu procesu polimeryzacji jony szablonu są usuwane pozostawiając selektywne miejsca wiążące na powierzchni wytworzonego materiału lub w jej pobliżu, dzięki czemu usuwanie jonów szablonu w tym przypadku jest znacznie ułatwione [29]. Maeda i in zastosowali procedurę odwzorowania powierzchni w emulsji olej-woda otrzymując polimer z odwzorowaniem jonowym dla Cu(II), Zn(II) i Cd(II) [30]. Uezu i in. zaproponowali użycie opisanej metody w emulsji woda-olej podczas otrzymywania żywicy z odwzorowaniem jonowym cynku [31]. Metoda odwzorowania powierzchni została odkryta stosunkowo niedawno i jest wykorzystywana głównie do modyfikacji małych cząstek typu rdzeń-warstwa. Kim i in. otrzymali organiczne

materiały typu rdzeń-otoczka poprzeaz polimeryzację EDMA i kompleksu $Cu(MAA)_2$ na powierzchni polistyrenu [32-33]. W większości przypadków modyfikowane cząstki typu rdzeń-otoczka są pochodzenia nieorganicznego, np. cząstki żelu krzemionkowego, które charakteryzują się dużą stabilnością chemiczną i mechaniczną oraz łatwością funkcjonalizacji i otrzymywania [34].

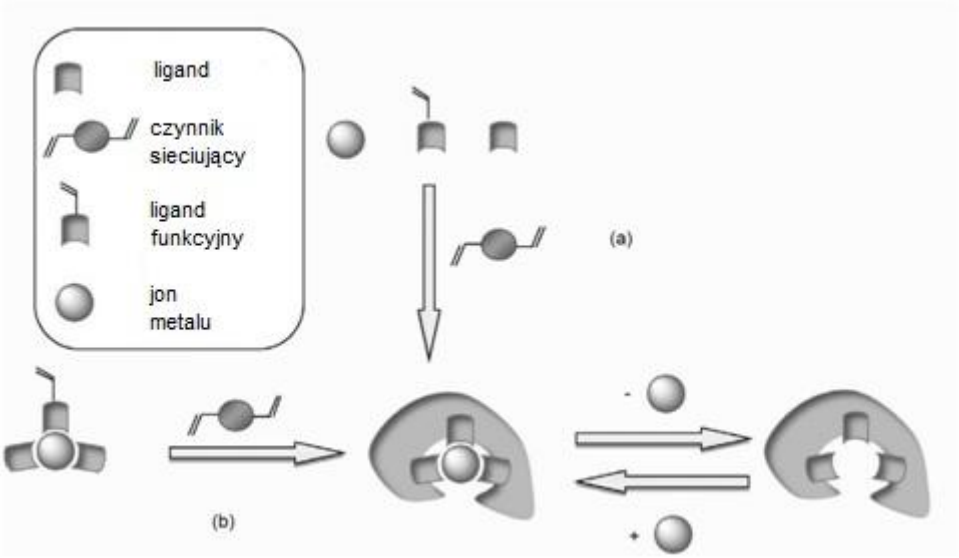


Rysunek 5. Najważniejsze ligandy używane w jednoetapowej chemicznej immobilizacji

3.4. Pułapkowanie

W procesie pułapkowania wykorzystywane są zarówno monomery winylowe oraz niewinylowe. Ligand winylowy ulega polimeryzacji, podczas gdy monomer nie winylowy jest pułapkowany w sieci polimerowej. Ligand nie winylowy nie jest wiązany chemicznie, dlatego niezwykle ważne jest sprawdzenie czy został on prawidłowo rozprzestrzeniony w sieci polimerowej oraz czy nie jest wypłukiwany wraz z jonem szablonu w trakcie etapu wypłukiwania. W tym celu wykorzystywana jest mikroanaliza, spektroskopia FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) i spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii [35-36]. Podobnie jak w przypadku immobilizacji chemicznej, proces pułapkowania może być realizowany na dwa sposoby, poprzez bezpośrednie przygotowanie kompleksu *in situ* oraz wprowadzenie do medium polimeryzacyjnego wcześniej przygotowanego, izolowanego

kompleksu (Rysunek 6.). Guo i in. zaproponowali drugi sposób w celu przygotowania Nd(III)-IIPs [37]. Gawin i in. w pierwszym etapie syntezy przygotowali odpowiedni kompleks jonów kadmu, wykorzystując w tym celu etylenodiaminę, a w następnym kroku syntezy dodali kompleks do mieszaniny polimeryzacyjnej zawierającej 4-VP w DMSO (dimetylosulfotlenek) [38]. Najważniejsze ligandy funkcyjne używane w jednoetapowej i dwuetapowej procedurze pułapkowania przedstawione są na Rysunku 7.



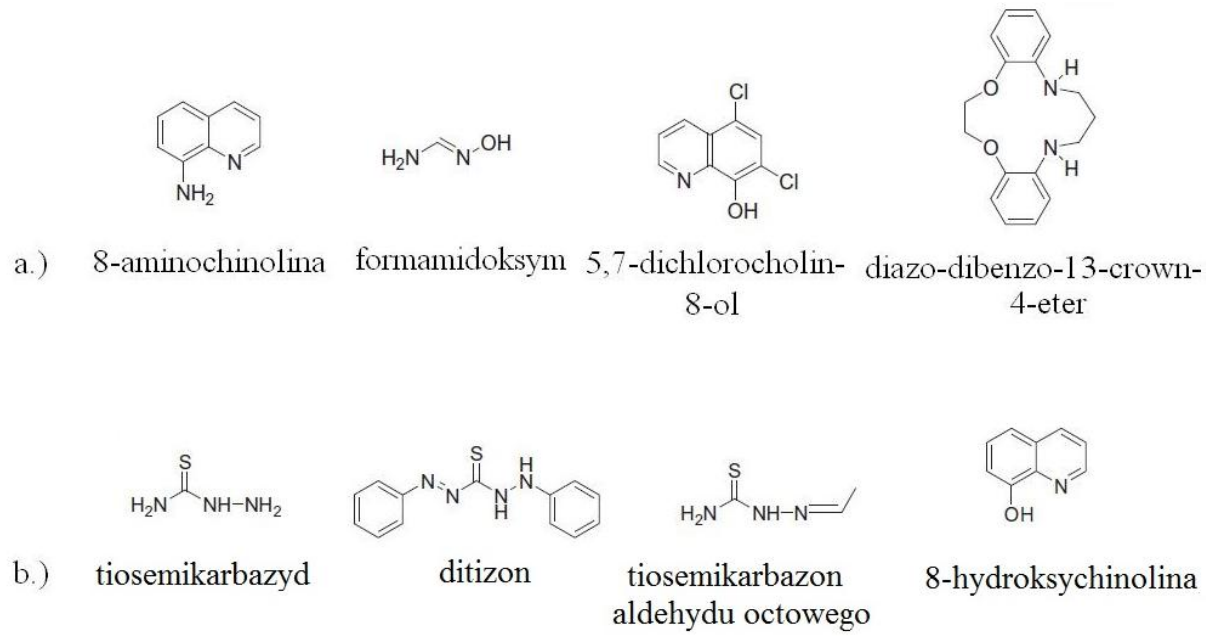
Rysunek 6. Schemat jednoetapowej (a) i dwuetpowej (b) syntezy IIPs poprzez pułapkowanie
Źródło: [15]

4. Składniki IIPs

Podczas syntezy polimerów z odwzorowaniem jonowym bardzo ważnym etapem jest wybór używanych składników mieszaniny reakcyjnej: ligandów, monomerów, środków sieciujących, rozpuszczalników oraz inicjatorów. Właściwości otrzymanych materiałów w dużej mierze zależeć będą od natury, ilości oraz wzajemnego stosunku użytych składników.

4.1. Ligandy

Wybór odpowiedniego ligandu stał się bardzo ważny odkąd proces rozpoznawania jonów w materiałach z odwzorowaniem jonowym objął także chelatowanie. Najbardziej powszechnie stosowane ligandy zawierają jedną lub więcej grup chelatujących, które mogą oddziaływać zarówno z matrycą polimerową, jak i z jonem szablonu przy pomocy heteroatomów. Rysunki 4, 5 i 7 przedstawiają ligandy używane w procesie immobilizacji chemicznej oraz pułapkowania [15].



Rysunek 7. Najważniejsze ligandy używane w jednoetapowej (a) i dwuetapowej (b) procedurze pułapkowania

Źródło: [15]

4.2. Monomery

Monomer stosowany podczas syntezy IIPs powinien posiadać grupę funkcyjną umożliwiającą wytworzenie żądanego rodzaju wiązania z jonami szablonu oraz polimerową matrycą. Użycie monowinylowych monomerów, takich jak 4-VP (4-winylopirydyna), jest podstawą działania mechanizmu pułapkowania, opierającego się na tworzeniu potrójnego kompleksu z jonami metalu. Jednakże, nawet jeżeli funkcjonalizowany ligand jest używany w procedurze chemicznej immobilizacji, inne monomery mogą być wprowadzane do mieszaniny polimeryzacyjnej. Denizli i in. w wielu pracach mieszali kompleks ligand-jon z monowinylowym monomerem HEMA i czynnikiem sieciującym EDMA [39-41]. HEMA był wybierany między innymi ze względu na hydrofilowy charakter, dobrą kompatybilność z krwią oraz wysoką chemiczną i mechaniczną stabilność. Innymi często używanymi monomerami funkcyjnymi są styren [42], MAA [43], alkohol allilowy [44], DEM (metakrylan 2-(dietyloamino)etylu) [45] i 4-VP [17].

Dobór odpowiedniego czynnika sieciującego odgrywa główną rolę w syntezie polimerów z odwzorowaniem jonowym. Decyduje on o ułożeniu monomerów funkcyjnych oraz jonów szablonu w sieci polimerowej. Najczęściej używanym czynnikiem sieciującym jest EDMA. Ponadto często stosowane są także DVB [46], MBA (N,N'-metyleno-bis-akrylamid) [47], PETRA(triakrylan pentaerytrytolu**)** [48] oraz TRIM [49]. Stosunek

monomeru funkcyjnego do czynnika sieciującego także nie pozostaje bez znaczenia podczas syntezy IIPs, jego dobór zależny jest od natury wymienionych składników oraz wybranej metody syntezy polimeru z odwzorowaniem jonowym.

4.3. Inicjator

Rola inicjatora polimeryzacji rodnikowej polega na tworzeniu rodników monomeru w celu tworzenia polimeru. Inicjator może ulec homolitycznemu rozpadowi na skutek rozkładu termicznego, fotolizy lub działania promieniowania jonizującego. Pierwsza metoda jest najbardziej powszechna podczas syntezy IIPs. W większości przypadków stosowanym inicjatorem jest AIBN (2,2'azobisizobutyronitryl),ponieważ temperatura jego rozkładu jest kompatybilna w stosunku do rozpuszczalników stosowanych w procesie polimeryzacji. Ilość dodawanego inicjatora miała wpływ na właściwości otrzymywanych polimerów, wzrost stężenia AIBN powodował spadek rozmiaru powstających cząstek [41, 50]. Często stosowanym inicjatorem działającym na skutek rozkładu termicznego jest także BPO (nadtlenek benzylu) [20, 51].

4.4. Rozpuszczalnik

W większości przypadków synteza IIPs wymaga zastosowania odpowiednich rozpuszczalników. Dobry rozpuszczalnik powinien przede wszystkim rozpuszczać wszystkie niezbędne składniki mieszaniny polimeryzacyjnej. Wybór rozpuszczalnika w dużej mierze zależy od jego właściwości takich jak parametry wiązania wodorowego, stała dielektryczna, polaryzacja i rozpuszczalność, które wpływają na trwałość polimeru. Rozpuszczalnikami najczęściej używanymi podczas syntezy IIPs są toluen [42], chloroform [40], acetonitryl [44], DMSO [52], metanol [46] i wiele innych. W Tabeli 1 zestawiono najczęściej używane podczas syntezy IIPs rozpuszczalniki.

5. Metody polimeryzacji

Podczas syntezy polimerów z odwzorowaniem jonowym wykorzystuje się głównie cztery metody polimeryzacji: polimeryzacja blokowa (w masie), rozpuszczalnikowa, suspensyjna i emulsyjna. Metody te można podzielić na dwie grupy: polimeryzację 2D oraz 3D. W przypadku pierwszej grupy miejsca wiążące znajdują się jedynie na powierzchni polimeru (np. polimeryzacja emulsyjna), natomiast w przypadku grupy 3D miejsca aktywne zlokalizowane są w całej sieci polimerowej, zarówno na powierzchni jak i wewnątrz (np. polimeryzacja w masie) [53].

Tabela 1. Rodzaje rozpuszczalników stosowanych w syntezie IIPs

Rodzaj rozpuszczalnika	Rozpuszczalnik	Względna przenikalność	Punkt wrzenia [°C]
Rozpuszczalniki niepolarne	Toluen	2,379	110,6
	Chloroform	4,8069	61,1
	THF	7,52	65,0
Rozpuszczalniki polarne aprotyczne	1,2-dichloroetan	10,10	83,5
	Acetonitryl	36,64	81,6
	DMF	38,25	153,0
	DMSO	47,24	189,0
Alkohole	Cykloheksanol	16,4	160,8
	2-metoksyetanol	17,2	124,1
	Izopropanol	20,18	82,3
	Etanol	25,3	78,2
	Metanol	33,0	64,6

Źródło: [15]

5.1. Polimeryzacja blokowa

Polimeryzacja blokowa jest metodą polimeryzacji najczęściej używaną podczas syntezy IIPs. Jest to stosunkowo łatwa metoda, nie wymagająca skomplikowanej aparatury. Przygotowanie IIPs polega na wymieszaniu monomeru, czynnika sieciującego, inicjatora i szablonu w naczyniu reakcyjnym, w rezultacie czego otrzymuje się materiał o zróżnicowanej wielkości cząstek. W celu otrzymania cząstek o określonym wymiarze niezbędne jest mielenie i przesiewanie polimeru co jest bardzo czasochłonnym etapem syntezy, a ponadto może doprowadzić do zniszczenia aktywnych miejsc wiążących [54].

5.2. Polimeryzacja w rozpuszczalniku

Polimeryzacja w rozpuszczalniku zaliczana jest do metod homogenicznych. Synteza rozpoczyna się w homogenicznym roztworze, gdzie wszystkie składniki używane do syntezy są rozpuszczone w rozpuszczalniku. Metoda ta jest podobna do polimeryzacji blokowej, z tą różnicą, że używane są dużo większe objętości rozpuszczalników. Polimeryzacja w rozpuszczalniku jest drugą, po polimeryzacji w masie, najczęściej stosowaną metodą

polimeryzacji wykorzystywaną w celu syntezy IIPs. Kształt i rozmiar syntezowanych cząstek jest ściśle określony przez stosunek monomeru do rozpuszczalnika. Zazwyczaj metoda ta pozwala na uzyskanie cząstek o wielkości 0,3-10 μm. Shamsipur i in. wymienili następujące zalety polimeryzacji w rozpuszczalniku: (i) polimery syntezowane są w postaci cząstek, (ii) przygotowane materiały są otrzymywane w formie gotowej do użytku, (iii) usunięcie jonów szablonu jest łatwe ze względu na brak możliwości utworzenia wokół niego wysoko usieciowanej matrycy polimerowej, (iv) metoda ta pozwala na wytworzenie cząstek w rozmiarze nano-, submikro- i mikronowym [55].

5.3. Polimeryzacja suspensyjna

Polimeryzacja suspensyjna zaliczana jest do heterogenicznych metod polimeryzacji, ze względu na występowanie dwóch nie mieszających się wzajemnie faz. Pierwsza z nich to faza ciągła, którą w większości przypadków jest woda, natomiast drugą jest faza zdyspergowana zawierająca monomer, czynnik sieciujący, inicjator i jony szablonu. Polimeryzacja zachodzi, gdy krople fazy zdyspergowanej zawieszone są w fazie ciągłej dzięki obecności stabilizatora. Rolę stabilizatora spełnia zazwyczaj żelatyna, hydroksyetyl celulozy lub alkohol poliwinylowy. Metoda ta pozwala na otrzymanie mikrogranulek polimerowych o wielkości 0,5-10 μm. Polimeryzacja suspensyjna jest szybką metodą otrzymywania IIPs, umożliwiającą kontrolę rozmiaru i kształtu wytwarzanych cząsteczek [56].

5.4. Polimeryzacja emulsyjna

Polimeryzacja emulsyjna, podobnie jak polimeryzacja suspensyjna, zaliczana jest do heterogenicznych metod otrzymywania IIPs. W procesie polimeryzacji kropelki monomeru z surfaktantem są emulgowane w fazie ciągłej zawierającej inicjator. Metoda ta pozwala na łatwe usunięcie jonów szablonu, zapewnia szybką kinetykę adsorpcji i desorpcji, a także umożliwia otrzymanie polimerów o wysokich masach cząsteczkowych. Ze względu na szereg swoich zalet metoda ta znalazła zastosowanie w ekstrakcji do fazy stałej (SPE) prowadzonej *online*. Największą wadą opisanej metody polimeryzacji jest niska wydajność syntezy [57]. Podsumowanie wszystkich opisanych metod polimeryzacji znajduje się w Tabeli 2.

Tabela 2. Metody polimeryzacji w syntezie IIPs

Metoda polimeryzacji	Wielkość syntezowanych cząstek [μm]	Składniki
Polimeryzacja w masie	20-50	Monomer Inicjator Czynnik sieciujący
Polimeryzacja w rozpuszczalniku	0,3-10	Monomer Rozpuszczalnik (opcjonalnie)
Polimeryzacja suspensyjna	5-50	Monomer Faza ciągła (zazwyczaj woda) Inicjator (rozpuszczalny w fazie ciągłej Surfaktant
Polimeryzacja emulsyjna	0,1-10	Monomer Faza ciągła (zazwyczaj woda) Inicjator (rozpuszczalny w monomerze) Stabilizator

Źródło:[58]

6. Charakterystyka IIPs

Scharakteryzowanie polimerów z odwzorowaniem jonowym jest bardzo ważną częścią ich syntezy. Najważniejszymi elementami tego etapu są: skontrolowanie czy ligand jest odpowiednio rozmieszczony w sieci polimerowej, sprawdzenie czy jony szablonu zostały całkowicie usunięte oraz zbadanie właściwości otrzymanego polimeru takich jak kształt, rozmiar czy porowatość otrzymanego materiału. Sprawdzenie rozmieszczenia ligandu w sieci polimerowej może być wykonane przy użyciu analizy elementarnej, poprzez porównanie wartości eksperymentalnych oraz teoretycznych. Powszechnie używana do tego celu jest także spektroskopia FTIR, która pozwala na wykrycie i identyfikację grup funkcyjnych obecnych w badanym materiale. Przy zastosowaniu tej techniki próbka poddawana jest działaniu promieniowania podczerwonego, określone grupy atomów absorbują charakterystyczne wartości energii. Porównanie widma FTIR IIPs i widma polimeru bez odwzorowania jonowego (NIPs) pozwala uzyskać informacje o tym czy ligand jest prawidłowo rozmieszczony w sieci polimerowej [58]. Singh i Mishra użyli spektroskopii

FTIR w celu porównania IIPs i NIPs i wykazali, że oba polimery mają podobne szkielety [59].

Prawidłowe usunięcie jonów szablonu z sieci polimerowej jest kluczowym elementem syntezy IIPs o wysokiej selektywności. Poprawne wykonanie tego etapu może być sprawdzone przy użyciu szeregu technik takich jak: analiza elementarna, spektroskopia FTIR, analiza termograwimetryczna (TGA), dyfraktometria rentgenowska (XRD) i spektroskopia EDX. Metody te pozwalają na porównanie IIPs przed oraz po wypłukaniu jonów szablonu, z NIPs i sprawdzenie czy jony te są wciąż obecne w strukturze sieci polimerowej. Daniel i in. sprawdzili czy jony palladu zostały prawidłowo usunięte z matrycy polimerowej stosując analizę XRD, w tym celu porównali wyniki otrzymane dla polimeru przed i po etapie wypłukiwania szablonu [10]. Hoai i in. za pomocą spektroskopii FTIR zbadali zsyntezowany polimer przed i po ekstrakcji z jego struktury jonów miedzi użytych jako szablon [60]. Dam i in. zastosowali pomiary EDX przed i po procesie ługowania jonów szablonu, co pokazało, że jony Cu(II) obecne są nie tylko na powierzchni polimeru ale także, w nieco mniejszym stężeniu, w jego rdzeniu. Po procesie ekstrakcji zawartość miedzi zmniejszyła się w dużym stopniu [32]. Autorzy ci mierzyli także potencjał zeta, w celu sprawdzenia czy miedź została całkowicie usunięta z sieci polimerowej oraz zbadania możliwości ponownej jej adsorpcji w odwzorowanych miejscach. Analiza ta wykazała, że wszystkie miejsca wiążące, na powierzchni polimerowych cząstek, są gotowe do ponownej adsorpcji badanych jonów.

Badanie właściwości polimerów z odwzorowaniem jonowym, takich jak kształt, rozmiar czy porowatość wykonywane jest zazwyczaj przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz wyznaczeniu izotermy adsorpcji/desorpcji azotu. Pierwsza z wymienionych technik pozwala na otrzymanie wiadomości o powierzchni próbki. SEM obrazuje miejsca wiążące, wnęki pozostawione po procesie odwzorowania, różnice w powierzchni polimerów przed i po usunięciu szablonu, a także daje informacje o kształcie cząstek i porowatości otrzymanego materiału [61]. Metoda ta jest szeroko używana przez autorów w celu zobrazowania różnic w powierzchni materiałów przed i po usunięciu jonów szablonu. Adsorpcja/desorpcja azotu daje zdecydowanie więcej informacji o porowatości materiału. Użycie metody BET (Brunauer, Emmett i Teller) i modelu BJH (Barret, Joyner i Halenda) pozwala określić objętość porów, powierzchnię właściwą oraz średnią średnicę porów. Su i in. porównywali powierzchnię właściwą IIPs i NIPs stosując metodę BET i wykazali, że proces odwzorowania znacząco zwiększa jej wartość. Wzrost powierzchni właściwej poprawia właściwości sorbentów stałych oddziałujących z fazą ciekłą, ze względu na łatwiejszy proces transferu masy i zwiększenie

dostępności miejsc wiążących [62]. Pan i in. do porównania powierzchni właściwej, objętości i średnicy porów w materiałach z odciskiem jonowym oraz bez niego zastosowali analizę TEM. W IIPs parametry te wykazały wyższe wartości niż w NIPs, co skutkuje lepszą pojemnością adsorpcyjną oraz wyższą selektywnością [63].

7. Zastosowanie IIPs

Odkąd technika odcisku jonowego stała się znana i coraz bardziej powszechna, zaczęto wykorzystywać ją także w ochronie środowiska. Głównym nurtem badań z użyciem IIPs jest wykorzystanie ich do oczyszczania wód z toksycznych pierwiastków takich jak nikiel, kadm, ołów, arsen, kobalt, selen czy rtęć. Z łatwością można zastosować polimery z odciskiem jonowym do separacji z próbek środowiskowych lantanowców i aktynowców. Ponadto materiały z odciskiem jonowym mogą być wykorzystywane także w celu monitorowania ilości danego jonu w środowisku. Z tego względu IIPs są najczęściej stosowane jako sorbenty w SPE, w czujnikach oraz membranach separacyjnych.

7.1. Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)

Ekstrakcja do fazy stałej polega na podziale analitu między fazę gazową lub ciekłą (matryca próbki) oraz fazę stałą (sorbent). Wyparła ona ekstrakcję ciecz-ciecz ze względu na szereg zalet takich jak duży wybór sorbentów (Rysunek 8.), małe zużycie reagentów, eliminacja problemu tworzenia się emulsji czy wyższe współczynniki wzbogacenia. Głównym celem techniki SPE jest izolacja i wzbogacenie analitów z próbek o znacznej objętości, w których pierwiastki znajdują się na poziomie $\mu g/dm^3$, a nawet ng/dm^3. Ponadto pozwala ona także na oczyszczenie próbki poprzez usunięcie niepotrzebnych i przeszkadzających składników matrycy, frakcjonowanie składników próbki, przechowywanie nietrwałych w roztworze analitów oraz derywatyzację. Na proces ekstrakcji do fazy stałej składa się kilka podstawowych etapów, do których możemy zaliczyć:

- ✓ dobór odpowiedniej fazy stacjonarnej,
- ✓ mycie oraz kondycjonowanie fazy stałej,
- ✓ naniesienie próbki,
- ✓ przemywanie złoża,
- ✓ suszenie,
- ✓ wymycie analitów,
- ✓ pozbycie się nadmiaru rozpuszczalnika.

Metoda SPE może być przeprowadzona zarazem w układzie *on-line* jak i *off-line*. Pierwsza z technik zapewnia nieco większe odzysk. Ponadto charakteryzuje się ona krótszym czasem trwania procesu, a automatyzacja zmniejsza ryzyko błędów.

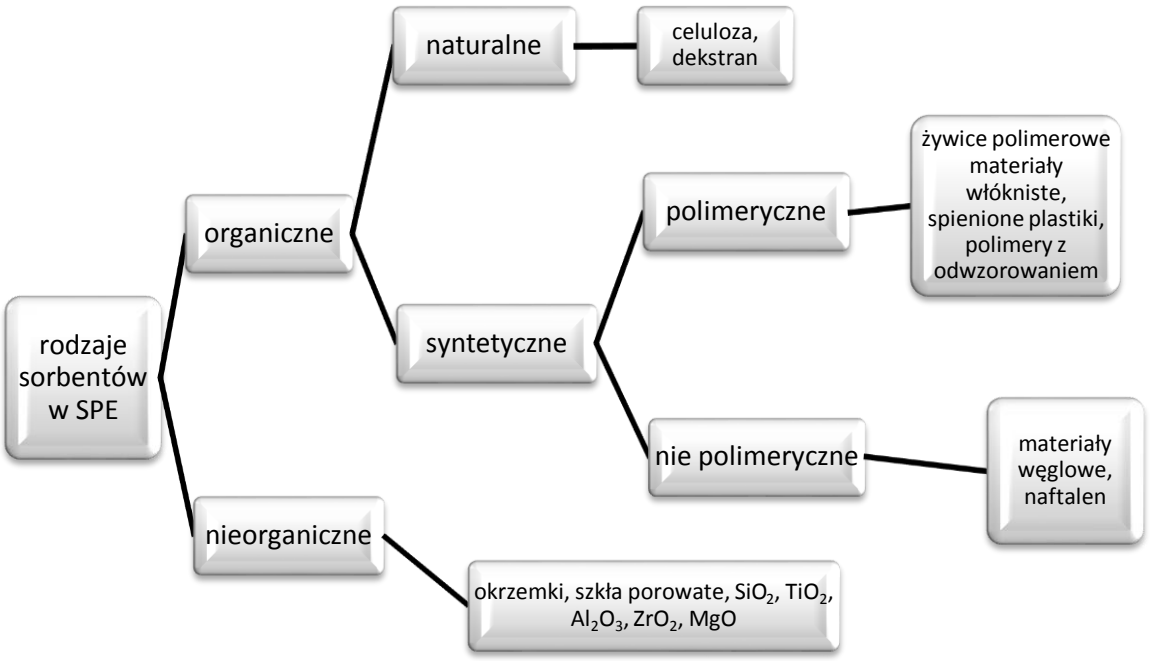
Dobór odpowiedniej fazy stacjonarnej jest etapem kluczowym i ma największe znaczenie. Obecnie istnieje szeroki asortyment sorbentów różnego rodzaju, przy wyborze jednego z nich należy brać pod uwagę zarówno jego właściwości fizyczne, jak i chemiczne. Dobrze dobrany sorbent powinien charakteryzować się odpowiednio wysoką selektywnością i pojemnością w stosunku do analitu, nie wykazując jednocześnie powinowactwa do innych składników zawartych w matrycy, a także charakteryzować się szybką kinetyką procesu sorpcji i elucji oraz być odporny na duże szybkości przepływu. Polimery z odwzorowaniem jonowym okazały się bardzo dobrymi sorbentami ze względu na ich wysoką selektywność i lepsze pojemności adsorpcyjne w porównaniu z powszechnie stosowanymi materiałami takimi jak żel krzemionkowy, węgiel aktywny czy funkcjonalizowane polimery [64-65]. Materiały z odwzorowaniem jonowym wykazują powinowactwo i selektywność względem odwzorowanych jonów, podobną jak przeciwciała, IIPs są także proste do zsyntezowania, stabilne w trudnych warunkach środowiskowych i niedrogie w produkcji. Z tego względu doskonale spełniają kryteria stawiane sorbentom w SPE.

Ekstrakcja do fazy stałej wykorzystuje IIPs przede wszystkim w celu adsorpcji i separacji toksycznych jonów metali. Otero-Romani wraz ze współpracownikami przygotowali Ni-IIPs z zastosowaniem polimeryzacji w roztworze. Rolę monomeru pełnił 4-VP, natomiast ligandem nie winylowym była 8-hydroksychinolina. Polimer ten znalazł zastosowanie jako sorbent w nabojach SPE służących do wzbogacani jonów niklu z wody morskiej przed oznaczeniem metodami ICP-OES (optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej) i ETAAS (absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją elektrotermiczną). Współczynniki wzbogacania jakie udało się osiągnąć były bardzo wysokie i wyniosły odpowiednio 40 i 100, dzięki czemu uzyskane granice wykrywalności wynosiły odpowiednio 137 ng/dm^3 i 52 ng/dm^3 [45].

Zhao i in. udało się otrzymać polimer z odwzorowaniem jonowym w stosunku do jonów Zn(II), który znalazł zastosowanie jako faza stacjonarna w SPE. Maksymalna pojemność adsorpcyjna jaką udało się uzyskać wyniosła 3,9 mg/g przy pH=5, a osiągnięta granica wykrywalności to 0,65 µg/dm^3. Zn(II)-IIPs wykazywał znacznie wyższe powinowactwo do jonów Zn(II) niż do jonów Cu(II), Co(II) czy Ni(II) [67]. Say i współpracownicy przygotowali polimery z odwzorowaniem jonowym Cu(II), stosując polimeryzację dyspersyjną. Polimerowe mikrogranulki, które otrzymali zostały użyte jako

sorbent w kolumnach chromatograficznych. Otrzymana pojemność adsorpcyjna w stosunku do jonów Cu(II) wynosiła 48 mg/g, ponadto otrzymana materiał charakteryzował się wysoką selektywnością i powinowactwem do jonów miedzi, w obecności Zn(II), Ni(II) i Co(II) w roztworze. Otrzymany sorbent zapewniał wysokie współczynniki wzbogacenia oraz charakteryzował się łatwą regeneracją [68]. Wang i in. przygotowali Pb(II)-IIPs wykorzystując metodę odwzorowania powierzchni oraz proces zol-żel. Jony ołowiu pełniły rolę szablonu, żel krzemionkowy nośnika, chitozan monomeru funkcyjnego, a KH-560 czynnika sieciującego. Otrzymany polimer wykazywał wysoką selektywność względem badanych jonów oraz dwukrotnie większą pojemność adsorpcyjną, niż analogiczny polimer bez odwzorowania jonowego [66]. Singh i Mishra zsyntezowali Cd-IIPs w celu selektywnej ekstrakcji jonów Cd(II) z roztworów wodnych. Został on przygotowany na drodze współkondensacji fenolu i aldehydu w obecności kompleksu Cd(II)-SPANDS, w środowisku kwaśnym. Maksymalna pojemność adsorpcyjna jaką udało się uzyskać wyniosła 270 µg/g i była 59,2 % wyższa niż na sorbencie bez odcisku jonowego. Współczynniki selektywności wynosiły 7,4, 6,6 i 6,7 odpowiednio dla Cd(II)/Zn(II), Cd(II)/Cu(II) and Cd(II)/Hg(II) [7]. Liu i in. przygotowali Co-IIPs w celu selektywnego usuwania jonów Co(II) z roztworów wodnych. Pojemność adsorpcyjna dla otrzymanego materiału względem jonów Co(II) wyniosła 22 mg/g, podczas gdy przygotowany analogicznie NIPs charakteryzował się pojemnością adsorpcyjną wynoszącą jedynie 8 mg/g. Otrzymany sorbent charakteryzował się także dużą selektywnością do jonów Co(II) mimo obecności innych jonów w badanych próbkach, współczynniki selektywności wynosiły: 1,5, 6,1, 13,8, 9,4, i 8,1 odpowiednio dla Co(II)/Pb(II), Co(II)/Cu(II), Co(II)/Ni(II), Co(II)/Sr(II) i Co(II)/Cs(I) [69].

W ostatnich latach polimery z odwzorowaniem jonowym znalazły rosnące zastosowanie jako efektywne sorbenty jonów metali szlachetnych, w szczególności rutenu, złota, platyny i palladu. Yang i Dukjoon zastosowali metodę polimeryzacji w masie, aby zsyntezować Pt(IV)-IIPs. W tym celu użyli kompleksu Pt-DMG, 4-VP jako monomeru funkcyjnego, AIBN jako inicjatora i DVB jako czynnika sieciującego [11]. Daniel i in. zastosowali polimeryzację w rozpuszczalniku oraz polimeryzację suspensyjną używając kompleksu jonów palladu(II) z 8-aminochinoliną, 4-VP jako monomeru, HEMA jako monomeru funkcyjnego, dimetakrylanu glikolu etylowego (EDGMA) jako czynnika sieciującego, AIBN jako inicjatora oraz 2-metoksyetanolu jako czynnika porotwórczego [70].



Rysunek 8. Rodzaje sorbentów wykorzystywanych w ekstrakcji do fazy stałej
Źródło: [13]

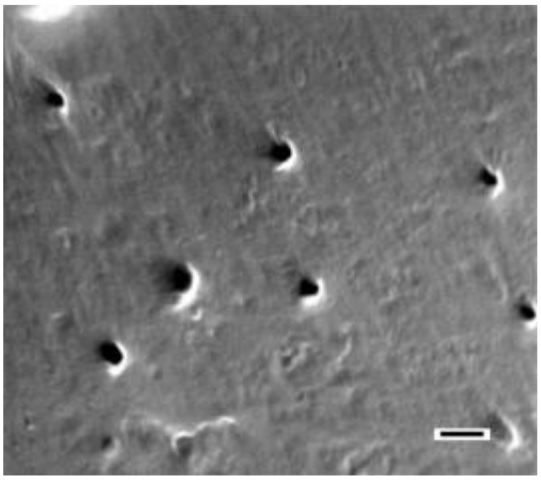
7.2. Czujniki

Czujniki posiadają wiele potencjalnych zastosowań w analizie żywności, analizach środowiskowych, diagnostyce klinicznej, monitorowaniu zanieczyszczeń oraz wykrywania narkotyków i bojowych środków trujących. Najważniejszym elementem czujnika jest część rozpoznająca, która odpowiada za rozpoznanie i związanie danego analitu znajdującego się w próbce. Polimery z odwzorowaniem jonowym stwarzają szansę wytworzenia czujników chemicznych o dobrych właściwościach termicznych, mechanicznych i chemicznych przy niewielkim nakładzie kosztów. Do przekształcenia sygnału (transdukcji) w czujnikach z odwzorowaniem jonowym najczęściej wykorzystuje się dwie metody bazujące na właściwościach spektroskopowych i elektrochemicznych. Połączenie selektywności transdukcji i odwzorowania jonowego skutkuje otrzymaniem sensorów niezwykle dobrze rozpoznających żądany jon, bez dodatkowych interferencji [71]. Pierwszy optyczny sensor chemiczny skonstruowany przy użyciu polimeru z odwzorowaniem został opisany przez zespół Murray'a. Rolę szablonu pełnił kompleks Pb(II)-3,5-diwinylobenzoesan metylu (DVMB). Kompleks ten wytworzony został *in situ* przez kopolimeryzację na powierzchni winylowanego włókna optycznego. Jony ołowiu były usuwane z sieci polimerowej przez jednorazowe przepłukanie mieszaniną metanolu i wody, a następnie około godzinne moczenie w roztworze EDTA. Krzywa kalibracyjna była liniowa w zakresie od 70 do $7 \cdot 10^5$ ppb,

a granica wykrywalności wyniosła 50 ppb [72]. James i in. opisali chemiczny sensor optyczny do detekcji i oznaczania jonów uranu w wodach naturalnych. Materiał polimerowy z odwzorowaniem jonowym został przygotowany na drodze termicznej polimeryzacji poprzez kowalencyjną immobilizację ligandu 4-winylo-fenylazo-2-naftolu. IIPs i NIPs pokrywające optrodę zostały ze sobą porównane w tych samych, optymalnych warunkach. Czujnik zawierający polimer z odwzorowaniem jonowym charakteryzował sie zakresem liniowości w przedziale stężeń 0-1,0 μg/mL oraz granicą wykrywalności 0,18 μg/mL, podczas gdy granica wykrywalności dla materiału bez odwzorowania jonowego wyniosła 1,5 μg/mL. Opisany czujnik optyczny z odwzorowaniem jonowym został z dużym powodzeniem zastosowany do analizy próbek gruntu, wody wodociągowej i wody z jeziora w pobliżu złóż uranu [17]. Moschba i in. opisali pierwszy czujnik potencjometryczny z odwzorowaniem dla jonów Ca(II) i Mg(II). Monomerem użytym do wytworzenia elektrody był neutralny jonofor N,N'-dimetylo-N,N'-bis(4-winylofenylo)-3-oksapentadiamid. Proces odwzorowania znacznie zwiększył selektywność sensora w stosunku do badanych jonów w porównaniu z materiałem nie posiadającym odwzorowania [73]. W literaturze opisanych zostało wiele czujników z odwzorowaniem jonowym w stosunku do jonów ołowiu(II), jonów uranylowych, jonów miedzi (I) czy jonów dysprozu (III) [69, 73-76].

7.3. Membrany separacyjne

Membrany z odwzorowaniem jonowym wykazują wysokie powinowactwo adsorpcji i selektywność przenikania względem wybranego jonu w porównaniu z membranami nie posiadającymi odwzorowania jonowego. Araki i in. przygotowali membranę selektywną w stosunku do jonów cynku(II) używając techniki odwzorowania powierzchni oraz metody polimeryzacji emulsyjnej. Proces polimeryzacji prowadzony był w obecności gumy acetonitrylowo-butadienowej, dzięki czemu otrzymana membrana była elastyczna i stabilna mechanicznie. Wyższa selektywność i powinowactwo membrany z odwzorowaniem jonowym w stosunku do jonów cynku, w porównaniu z membraną bez odwzorowania jonowego wskazuje, że mechanizm przenikania jonów opiera się na przechodzeniu przez miejsca aktywne znajdujące się na powierzchni membrany [77]. Kimaro i współpracownicy opisali przygotowanie membrany selektywnej w stosunku do jonów uranylowych (Rysunek 9.).Syntezę przeprowadzili na drodze polimeryzacji benzoesanu winylouranylowego i styrenu/DBV po dodaniu eteru 2-nitrooktylofenylowego i poliestru. Membrana wykazywała wysoką selektywność w stosunku do jonów uranylowych, w obecności jonów Ni(II), Cd(II), Cu(II) i Zn(II) [78].



Rysunek 9. Fotografia SEM polimerowej membrany z odwzorowaniem jonów uranylowych
Źródło:[78]

8. Podsumowanie

Liczba publikacji dotyczących polimerów z odwzorowaniem jonowym drastycznie wzrosła w ostatnich latach. Ze względu na ich interesujące właściwości takie jak niski koszt produkcji, łatwość przygotowania, możliwość długiego przechowywania oraz ponownego użycia, a także długi czas życia IIPs znalazły zastosowanie jako wysoce selektywne sorbenty w SPE. Polimery z odwzorowaniem jonowym coraz częściej znajdują także zastosowanie w produkcji czujników i membran separacyjnych. IIPs odgrywają dużą rolę w ilościowym oznaczaniu niskich stężeń toksycznych substancji takich jak arsen, selen, miedź, nikiel, kobalt, glin oraz ich kompleksów, a także wielu innych.

IIPs mogą być przygotowane przy użyciu kilku metod, najbardziej popularną z nich ze względu na prostotę jest polimeryzacja w masie. Powszechnie stosowanymi metodami są także polimeryzacja w rozpuszczalniku oraz polimeryzacja suspensyjna, metody te pozwalają na otrzymanie cząstek o ściśle określonym kształcie i wymiarach. Obiecującą metodą, szczególnie podczas wytwarzania hybrydowych materiałów z odwzorowaniem jonowym, wydaje się być polimeryzacja z odwzorowaniem powierzchni.

Wzrost wiedzy na temat procesu oddziaływania pomiędzy polimerową matrycą oraz jonem szablonu stał się fundamentalnym odkryciem. Wiedza ta może być zastosowana na skalę przemysłową do oczyszczania ścieków, oczyszczania wody wodociągowej, dostarczania leków, tworzenia przenośnych czujników oraz odzysku drogich i rzadkich metali. Zastosowanie polimerów z odwzorowaniem jonowym w skali przemysłowej nie powinno sprawiać trudności ze względu na prostotę produkcji, lecz warto pamiętać, że istnieje jeszcze

wiele aspektów jakie należy zmienić i dopracować, aby materiały te jak najlepiej spełniały swoją rolę.

Literatura

1. Wulff G., A. Sarhan A., *The use of polymers with enzymeanalogous structures for the resolution of racemates,* Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 11, 341, (1972).
2. Takagishi T., I.M. Klotz I.M., *Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross–linkages*, Biopolymers, 11, 483, (1972).
3. Nishide H., Deguchi J., Gladis J.M., *Selective Adsorption of metal-ionsoncrosslinkedpoly(vinylpiridine) resin prepared witha metal-ion as a template,* Chem. Lett., 69, (1976).
4. Yoshida M., Hatate Y., Uezu K., Goto M., Furusaki S., *Metal-imprinted microsphere prepared by surface template polymerization and its application to chromatography,* J. Polym. Sci., *Part A*, 38, 689, (2000).
5. Khajeh M., Heidari Z.S., Sanchooli E., *Synthesis, characterization and removal of lead from water samples using lead-ion imprinted polymer,*Chem. Eng. J.,166(3), 1158, (2011).
6. Sadeghi S., Mofrad A.A., *Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions,* React. Funct. Polym., 67, 966, (2007).
7. Singh D.K., Mishra S., *Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer*,J. Hazard. Mater., 164, 1547, (2009).
8. Saraji M., Yousefi H., *Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples*,J. Hazard. Mater., 167, 1152, (2009).
9. Leśniewska B., Kosińska M., Godlewska-Żyłkiewicz B., Zambrzycka E., Wilczewska A.Z., *Selective solid phase extraction of platinum on an ion imprinted polymers for its electrothermal atomic absorption spectrometric determination in environmental samples*,Microchim. Acta, 175, 273, (2011).
10. Daniel S., Prem E. J.B., Prasada Rao T., *Preconcentrative separation of palladium(II) using palladium(II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models*, Talanta, 65, 441, (2005).

11. Yang J., Dukjoon K., *Synthesis and Selective Sorption Behavior of Pt(IV) Ion-Imprinted Polymer Particles*, Ind. Eng. Chem. Res., 53, 13340, (2014).
12. Zambrzycka E., Kiedysz U., Wilczwska A.Z., Leśniewska B., Godlewska-Żyłkiewicz B.,*A novel ion imprinted polymer as a highly selective sorbent for separation of ruthenium ions from environmental samples*, Anal. Methods, 5, 3096, (2013).
13. Prasada Rao T., Kala R., Daniel S., *Metal ion-imprinted polymers—novel materials for selective recognition of inorganics,* Anal. Chim. Acta, 578, 105, (2006).
14. Saatçılar Ö., Şatıroğlu N., Say R., BektaşS., Denizli A., *Binding behavior of Fe^{3+} ions on ion-imprinted polymeric beads for analytical applications*, J. Appl. Polym. Sci., 101, 3520, (2006).
15. Branger C., Meouche W., Margaillan A., *Recent advances on ion-imprinted polymers,*React. Funct. Polym, 73, 859, (2013).
16. Kabanova V.A., Efendiev A.A., Orujev D.D., *Complex-forming polymeric sorbents with macromolecular arrangement favorable for ion sorption,* J. Appl. Polym. Sci., 24, 259, (1979).
17. Ohga K., Kurauchi Y., Yanase H., *Adsorption of Cu^{2+} or Hg^{2+} Ion on Resin Prepared by Cross-linking Metal-complexed Chitosan,* Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 444, (1987).
18. James D., Gladis J.M., Pandey A.K., Naidu G.R.K., Prasada Rao T., *Design of two-dimensional biomimetic uranyl optrode and its application to the analysis of natural waters*, Talanta, 74, 1420, (2008).
19. Kato M., Nishide H., Tsuchida E., *Complexation of metal ion with poly(1-vinylimidazole) resin prepared by radiation-induced polymerization with template metal ion*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 19, 1803, (1981).
20. Alizadeh T., Amjadi S., *Preparation of nano-sized Pb^{2+} imprinted polymer and its application as the chemical interface of an electrochemical sensor for toxic lead determination in different real samples*, J. Hazard. Mater, 190, 451, (2011).
21. Dam A.H., Kim D., *Metal ion-imprinted polymer microspheres derived from copper methacrylate for selective separation of heavy metal ions*, J. Appl. Polym. Sci.,108, 14, (2008).
22. Hoai N.T., Kim D., *Synthesis, structure, and selective separation behavior of copper-imprinted microporous polymethacrylate* beads, AlChE Journal, 55,3248, (2009).
23. Kim D., Dam H.A., US Patent 2007/0191551A1, 2007.

24. Fasihi J., Ammari Alahyari S., Shamsipur M., Mharkhi A.C., Sharghi H., *Adsorption of uranyl ion onto an anthraquinone based ion-imprinted copolymer*, React. Funct. Polym,71, 803, (2011).
25. Shamsipur M., Besharati-Seidani A., Fasihi J., Sharghi H., *Synthesis and characterization of novel ion-imprinted polymeric nanoparticles for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions*, Talanta, 83, 674, (2010).
26. Wu H.G., Ju X.J., Xie R., Liu Y.M., Deng J.G., Niu C.H., Chu L.Y., *A novel ion-imprinted hydrogel for recognition of potassium ions with rapid response*Polym. Adv. Technol., 22, 1389, (2011).
27. Sellergren B., Bhaskarapillai A., Sevilimedu N.V., *Synthesis and Characterization of Imprinted Polymers for Radioactive Waste Reduction,*Ind. Eng. Chem. Res., 48, 3730, (2009).
28. Takagi M., Yu K.Y., Tsukaghoshi K., Maeda M., *Metal ion-imprinted microspheres prepared by reorganization of the coordinating groups on the surface,*Anal. Sci.,8, 701, (1992).
29. Li T., Wu L., Chen S., Li H., Xu X., *A Simple Scheme for Grafting an Ion-Imprinted Layer onto the Surface of Poly(propylene) Fibers,*Macromol. Chem. Phys., 212, 2166, (2011).
30. Maeda M., Takagi M., Miyazama T., Kido H., Tsukaghoshi K., *Metal-ion complexation behavior of resins prepared by a novel template polymerization technique*, Anal. Sci., 8, 749, (1992).
31. Uezu K., Nakamura H., Goto M., Murata M, Maeda M., Takagi M., Nakashio F., *Novel metal ion-imprinted resins prepared by surface template polymerization with W/O emulsion,*J. Chem. Eng. Jpn., 27, 436, (1994).
32. Dam H.A., Kim D., *Selective Copper(II) Sorption Behavior of Surface-Imprinted Core-Shell-Type Polymethacrylate Microspheres,*Ind. Eng. Chem. Res.,48, 5679, (2009).
33. Kim D., Dam H.A., Yoo D.K., US Patent2008/0221248A1, 2008.
34. Dakova I., Yordanova T., Karadjova I., *Non-chromatographic mercury speciation and determination in wine by new core-shell ion-imprinted sorbents,*J. Hazard. Mater, 231-232, 49, (2012).
35. Biju V.M., Gladis J.M., Rao T.P., *Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications,*Anal. Chim. Acta, 478, 43, (2003).

36. Metilda P., Gladis J.M., Venkateswaren G., Rao T.P., *Investigation of the role of chelating ligand in the synthesis of ion-imprinted polymeric resins on the selective enrichment of uranium(VI),* Anal. Chim. Acta, 587, 263, (2007).
37. Guo J., Cai J., Su Q., *Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition,*J. Rare Earth, 27, 22, (2009).
38. Gawin M., Konefal J., Trzewik B., Walas S., Tobiasz A., Mrowiec H., Witek E., *Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry,*Talanta, 80, 1305, (2010).
39. Andaç M., Ozyapi E., Senel S., Say R., Denizli A., *Ion-selective imprinted beads for aluminum removal from aqueous solutions,*Ind. Eng. Chem. Res., 45, 1780, (2006).
40. Ozkara S., Say R., Andaç C., Denizli A., *An Ion-Imprinted Monolith for in Vitro Removal of Iron out of Human Plasma with Beta Thalassemia,*Ind. Eng. Chem. Res., 47, 7849, (2008).
41. Andaç M., Mirel M., Senel S., Say R., Eroz A., Denizli A., *Ion-imprinted beads for molecular recognition based mercury removal from human serum,* Int. J. Biol. Macromol., 40, 159, (2007).
42. Walas S., Tobiasz A., Gawin M., Strojny M., Mrowiec H., *Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen-Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper,* Talanta, 76, 96, (2008).
43. Godlewska-Żyłkiewicz B., Zambrzycka E., Leśniewska B., Wilczewska A.Z., *Separation of ruthenium from environmental samples on polymeric sorbent based on imprinted Ru(III)-allyl acetoacetate complex,*Talanta, 89, 352, (2012).
44. Chauvin A.S., Bünzli J.C.G., Bochud F., Scopelliti R., Froidevaux P., *Use of Dipicolinate-Based Complexes for Producing Ion-Imprinted Polystyrene Resins for the Extraction of Yttrium-90 and Heavy Lanthanide Cations,*Chem. Eur. J.,12, 6852, (2006).
45. Otero-Romani J., Moreda-Pineiro A., Bermejo-Barrera P., Martin-Esteban A., *Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support,* Microchem. J.,93, 225, (2009).
46. Baghel A., Boopathi M., Singh B., Pandey P., Mahato T.H.,. Guth P.K, Sekhar K., *Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper,*Biosens. Bioelectron., 22, 3326, (2007).

47. Lin C., Liu M., Zhan H., *Pb(II)-Imprinted Polymer Prepared by Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Cellulose,*Adv. Mat. Res., 295-297, 2045, (2011).
48. Zhai Y., Liu Y., Chang X., Chen S., Huang X., *Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer*, Anal. Chim. Acta, 593, 123, (2007).
49. Zhu L., Zhu Z., Zhang R., Hong J., Qju Y., *Synthesis and adsorption performance of lead ion-imprinted micro-beads with combination of two functional monomers,*J. Environ. Sci, 22, 1955, (2011).
50. Rammika M., Darko G., Torto N., Optimal synthesis of a Ni(II)-dimethylglyoxime ion-imprinted polymer for the enrichment of Ni(II) ions in water, soil and mine tailing samples, Water SA, 38, 261, (2012).
51. Tobiasz A., Walas S., Trzewik B., Grzybek P., Zaitz M.M., Gawin M., Mrowiec H., *Cu(II)-imprinted styrene-divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper,*Microchem. *J.*, 93, 87, (2009)
52. Chen L., Xu S., Li J., *Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications,* Chem. Soc. Rev., 40, 2922, (2011).
53. Andac M., Say R., Denizli A., *Molecular recognition based cadmium removal from human plasma*, J. Chromatogr., *B*, 811, 119, (2004).
54. Otero-Romani J., Moreda-Pineiro A., Bermejo-Barrera P., Martin-Esteban A., *Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater,* Anal. Chim. Acta, 630, 1, (2008).
55. Shamsipur M., Besharati-Seidani A., *Synthesis of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media*, React. Funct. Polym, 71, 131, (2011).
56. Dowding P.J., Vincent B., *Suspension polymerisation to form polymer beads,*Colloids Surf., A, 161, 259, (2000).
57. Gebel M. E., Kaleuati M.A., Finlayson-Pitts B.J., *Measurement of organics using three FTIR techniques: Absorption, attenuated total reflectance, and diffuse reflectance,* J. Chem. Educ., 80, 672, (2003)
58. Mafu L. D., Msangati T. A. M., Mamba B. B., *Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants: synthesis, characterization and application*, Environ, Sci, Pollut. Res., 20, 791, (2013).

59. Singh D.K., Mishra S., *Synthesis and characterization of Hg(II)-ion-imprinted polymer: Kinetic and isotherm studies,*Desalination,257, 177, (2010).
60. Hoai N.T., Yoo D.K., Kim D., *Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method,* J. Hazard. Mater, 173, 462, (2010).
61. Tsoi Y.K., Ho Y.M., Leung K.Y., *Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification,*Talanta, 89, 162, (2012).
62. Su H., Li J., Tan T., *Adsorption mechanism for imprinted ion (Ni^{2+}) of the surface molecular imprinting adsorbent (SMIA),*Biochem. Eng. J., 39, 503, (2008).
63. Pan J., Zou X., Yan Y., Wang X., Guan W., Han J., Wu X., *An ion-imprinted polymer based on palygorskite as a sacrificial support for selective removal of strontium(II),* Appl. Clay Sci., 50, 260, (2010).
64. Pyrzynska K., Trojanowicz M., *Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis,* Crit. Rev. Anal. Chem., 29, 313, (1999).
65. Gladis J.M., Prasada Rao T., *Solid phase extractive preconcentration of uranium on to 5, 7-dichloroquinoline-8-ol modified naphthalene,* Anal. Lett., 35, 501, (2002).
66. Wang L.L., Yan Y.S., Deng Y.H., Li C.X., Xu W.Z., *Synthesis, characterization and adsorption behavior of Pb^{2+} - Imprinted polymer in aqueous solution,* Chinese J. Anal. Chem., 37, 537, (2009).
67. Zhao J., Han B., Zhang Y., Wang D., *Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid phase extraction,* Anal. Chim. Acta, 603, 87, (2007).
68. Say R., Birlik E., Ersoz A., Tilmaz F., Gedikbey T., Denizli A., *Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads,* Anal. Chim. Acta, 480, 251, (2003).
69. Liu Y., Gao J., Li C.X., Pan J.M., Yan Y.S., Xie J.M., *Synthesis and Adsorption Performance of Surface-Grafted Co(II)-Imprinted Polymer for Selective Removal of Cobalt,*Chinese J. Anal. Chem., 28, 548, (2010).
70. Daniel S., Prabhakara Rao P., Prasada Rao T., *Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium(II) ion imprinted polymer materials,* Anal. Chim. Acta, 536, 197, (2005).
71. Murray G.M., Uy O.M., "*Molecular Imprinted Polymers"*, B. Sellergren, 2001 (Chapter 1).

72. Murray G.M., Jenkis A.L., Bzhelyansky A.C., Uy O.M., *Molecularly imprinted polymers for the selective sequestering and sensing of ions*, Johns Hopkins APL Tech. Dig., 18, 432, (1997).
73. Mosbach K., Rosatzin T., Andersson W. Simon, *Preparation of Ca2+ selective sorbents by molecular imprinting using polymerizable ionophores*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1261, (1991).
74. Zeng X., Bzhelyansky A.C., Murray G.M., *Proceedings of the 1996 ERDEC Conference on Chemical and Biological Defense Research Aberdeen Proving Ground*, Maryland, 545, (1997).
75. Chen G., Guan Z., Chen C.T., Fu L., Sundaresan V., Arnold F., *A glucose-sensing polymer*, Nat. Biotechnol., 15, 354, (1997).
76. Prasad K., Kala R., Prasada Rao T., *Ion imprinted polymer based ion-selective electrode for the trace determination of dysprosium(III) ions*, Anal. Chim. Acta, 566, 69, (2006).
77. Araki K., Maruyama T., Kamiya N., Goto M., *Metal ion-selective membrane prepared by surface molecular imprinting*, J. Chromatogr., *B*, 818, 141, (2005).
78. Kimaro A., Kelly L.A., Murray G.M., *Molecularly imprinted ionically permeable membrane for uranyl ion*, Chem. Commun., 1282, (2001).

mgr inż. Joanna Kazimierowicz[1]
Politechnika Białostocka, Katedra Systemów Inżynierii Środowiska
Wiejska 45 A, 15-351 Białystok
e-mail: [1]j.kazimierowicz@pb.edu.pl

Gospodarka osadami z komunalnych oczyszczalni ścieków

Artykuł powstał w ramach pracy statutowej S/WBiIŚ/2/2014 oraz projektu: "Badanie skuteczności aktywnych i pasywnych metod poprawy efektywności energetycznej infrastruktury z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii"

Słowa klucze: *ścieki, gospodarka osadowa, regulacje prawne w gospodarce osadowej*

Streszczenie: Powiększająca się ilość osadów oraz wymagania prawne, skłaniają zarządzających oczyszczalniami ścieków do dokonania najlepszego wyboru zagospodarowania osadów ściekowych. Osady powinny być wykorzystane w sposób niepowodujący negatywnego oddziaływania na środowisko. Zarządzanie gospodarką osadami ściekowymi ukierunkowane jest na zmniejszenie ilości składowanych osadów. Możliwości związane z wykorzystaniem osadów ściekowych zależą od ich jakości i ilości, procesów stosowanych w oczyszczalni ścieków oraz przepisów obowiązujących w danym kraju. W artykule przedstawiono regulacje prawne gospodarki osadowej, zdefiniowano osady ściekowe, opisano możliwości przeróbki i wykorzystania osadów ściekowych. Posługując się danymi Krajowego Programu Gospodarki Osadami przedstawiono prognozy wytwarzania komunalnych osadów ściekowych na lata 2011-2022, na podstawie danych Głównego Urzędu Statystycznego zaprezentowano sposoby zagospodarowania osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków.

1. Wstęp

Skuteczne oczyszczanie ścieków komunalnych prowadzi do powstawania dużych ilości osadów ściekowych. Głównym celem procesu oczyszczania ścieków jest zmiana składu i właściwości ścieków, by przy odprowadzaniu oczyszczonych ścieków do odbiornika nie zagrażać zdrowiu i życiu ludzi, jak i zwierząt 1. Ubocznymi produktami oczyszczania ścieków są różnego rodzaju odpady, a wśród nich między innymi osady ściekowe. Stanowią one od 2 do 3% objętości ścieków 2.

Sukcesywna utylizacja osadów w oczyszczalniach ścieków wynika z ciągłego wzrostu wytwarzanych osadów. Zgodnie z Ustawą o odpadach komunalne osady ściekowe to pochodzące z oczyszczalni ścieków osady z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji służących do oczyszczania ścieków komunalnych, a także innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych. Zgodnie z ustawą z dnia 14 grudnia 2012 r. unieszkodliwianie tych odpadów rozumiane jest jako poddawanie ich procesom przekształceń biologicznych, chemicznych bądź fizycznych, w celu doprowadzenia do stanu nie

zagrażającego zdrowiu oraz życiu ludzi, jak również środowisku 3. Właściwości osadów ściekowych zależą przede wszystkim od rodzaju oczyszczanych ścieków oraz technologii ich oczyszczania 45. Gospodarka osadami ściekowymi stanowi poważny problem eksploatacyjny i ekonomiczny. Ze względu na techniczne oraz prawne ograniczenia możliwości ich magazynowania muszą być one usuwane z terenu oczyszczalni ścieków. W przypadku osadów ściekowych nie ma jednak jednej uniwersalnej metody zagospodarowania oraz utylizacji. Osady mogą zostać poddane suszeniu, spalaniu, składowaniu bądź mogą zostać wykorzystane przyrodniczo. Osady ściekowe, powstające w procesie oczyszczania ścieków komunalnych, zawierają wiele cennych składników nawozowych. O ich właściwościach glebotwórczych oraz nawozowych decyduje przede wszystkim zawartość substancji organicznych, azotu, fosforu, mikroelementów, jak również organizmów chorobotwórczych i metali ciężkich. Znajomość całkowitej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych nie obrazuje jednak zagrożenia jakie stwarzają. Toksyczność metali ciężkich zależy bowiem od formy fizyczno-chemicznej w jakiej one występują 567.

2. Regulacje prawne

Przystępując do Unii Europejskiej, Polska zobowiązała się do końca 2015 r. spełnić wymogi dyrektywy Rady nr 91/271/EWG z 21 maja 1991 r. dotyczące oczyszczalni ścieków komunalnych. Zgodnie z tym dokumentem, osady powstające w procesie oczyszczania ścieków komunalnych powinny być ponownie wykorzystane gdy jest to możliwe, z ograniczeniem do minimum ich niekorzystnego wpływu na środowisko. Dyrektywa Rady nr 1999/31/WE z 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów zobowiązuje państwa członkowskie do ograniczania składowania odpadów komunalnych ulegających biodegradacji. W ostatnich latach Najwyższa Izba Kontroli dwukrotnie przeprowadzała kontrole zagospodarowania osadów powstających w oczyszczalniach ścieków komunalnych, a ich wyniki zostały opublikowane w informacjach dostępnych na stronie internetowej NIK. Kontrole wykazały stopień wypełniania przez Polskę dyrektyw oraz sposoby zagospodarowania osadów przez badane oczyszczalnie. Rząd RP, wywiązując się z przyjętych zobowiązań traktatowych wobec Unii Europejskiej, przyjął 16 grudnia 2003 r. KPOŚK – „Krajowy program oczyszczania ścieków komunalnych". W zaktualizowanej wersji na lata 2007–2015 przewidziano na inwestycje 37,4 mld zł, w tym 23,7 mld zł na systemy kanalizacyjne, 12,4 mld zł na oczyszczanie ścieków i 1,3 mld zł na zagospodarowanie osadów 8.

Gospodarka wodno-kanalizacyjna jest istotnym elementem poprawy infrastruktury kraju i należy do podstawowych zadań samorządu terytorialnego. Podstawowym aktem prawnym regulującym gospodarowanie osadami jest ustawa z 14 grudnia 2012 r. o odpadach, która zastąpiła ustawę o tej samej nazwie z 27 kwietnia 2001 r., nie zmieniając istotnie zasady postępowania z osadami. Gospodarowanie osadami powinno być rozumiane jako zbieranie, transport, przetwarzanie odpadów, łącznie z nadzorem, jak również późniejsze postępowanie z miejscami unieszkodliwiania odpadów i działania w charakterze sprzedawcy odpadów lub pośrednika w obrocie nimi. Każdy wytwórca osadów powinien postępować zgodnie z zasadami gospodarowania odpadami, wymaganiami ochrony środowiska i planami gospodarki odpadami. Odpady powinny być poddane procesowi odzysku. Jeżeli jest to niemożliwe z powodów technologicznych lub jest nieuzasadnione z przyczyn ekologicznych czy ekonomicznych, powinny podlegać unieszkodliwieniu. Gospodarowanie i odzysk osadów regulowane są szczegółowymi przepisami, w tym również rozporządzeniem Ministra Środowiska z 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. Określone są w nim warunki, które muszą być spełnione przy wykorzystywaniu osadów ściekowych w rolnictwie, do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne, do uprawy roślin: przeznaczonych do produkcji kompostu oraz przeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz. W rozporządzeniu określony jest także zakres, częstotliwość i metody referencyjnych badań komunalnych osadów ściekowych i gruntów, na których mają być one stosowane. Przed zastosowaniem zarówno osady ściekowe, jak i grunty, na których mają być one deponowane, muszą być poddane odpowiednim badaniom. Zgodnie z ustawą o odpadach zakazane jest stosowanie osadów ściekowych na takich terenach, jak: parki narodowe, rezerwaty, ujęcia wody, brzegi jezior i cieków, grunty blisko mieszkań, czasowo zamarznięte, tereny o spadku przekraczającym 10% lub wykorzystywane na pastwiska i łąki 8.

Wytwórca osadów ma obowiązek prowadzenia ewidencji ilościowej i jakościowej w formie kart ewidencji i kart przekazania. Powinien również sporządzać roczne, zbiorcze zestawienia o rodzajach i ilości oraz sposobach gospodarowania odpadami i osadami, a także przesyłać je marszałkowi województwa do 15 marca za poprzedni rok kalendarzowy 8.

3. Osady ściekowe – wiadomości wstępne

Osady ściekowe są definiowane jako faza stała ścieków, złożona ze związków mineralnych i organicznych, oddzielana od fazy płynnej zazwyczaj w procesie sedymentacji. Podczas oczyszczania ścieków miejskich i przemysłowych powstają odpady, takie jak:

- skratki,

- piasek,
- osady z osadników wstępnych w postaci łatwoopadalnych zawiesin wraz z częściami pływającymi,
- tłuszcze w postaci kożucha,
- osady związane z biologicznym oczyszczaniem w postaci kawałków błony biologicznej lub nadmiernego osadu czynnego,
- osady związane z prowadzeniem procesu strącania chemicznego 910.

Surowe osady organiczne powstające w oczyszczalniach są niebezpieczne pod względem sanitarnym, ponieważ zawierają między innymi: bakterie chorobotwórcze, grzyby, pasożyty i wirusy. Wydalane są one z organizmów ludzi i zwierząt i wraz ze ściekami trafiają do oczyszczalni. Ich liczba w powstających w oczyszczalniach osadach uzależniona jest również od zastosowanej technologii oczyszczania ścieków. Elementem wpływającym na liczebność drobnoustrojów jest także zastosowany proces przeróbki osadów ściekowych. Najczęściej w oczyszczalniach wykorzystywana jest przeróbka osadów obejmująca takie procesy jak: zagęszczanie, odwadniane mechaniczne, biochemiczne procesy stabilizacyjne, suszenie, pasteryzacja, dezynfekcja. Podstawowym celem tych procesów jest ograniczenie uciążliwości i szkodliwości powstających w oczyszczalniach osadów ściekowych. W czasie stabilizacji osadów dochodzi do zmiany w zawartości cieczy gdyż następuje hydroliza i rozkład ciał stałych, zmiany w zawartości i własnościach ciał stałych (cząstek osadu) oraz zmiany w ilości rozpuszczonych gazów. Charakter osadów na etapie eksploatacji oczyszczalni warunkuje także „właściwa współpraca" z zakładami przemysłowymi, a dotyczy to zmniejszenia ilości metali ciężkich, istotnie wpływających na sposób ostatecznego unieszkodliwienia osadów ściekowych 1011.

Priorytetowym sposobem postępowania z osadami powinno być ich wykorzystanie w sposób niepowodujący negatywnego oddziaływania na środowisko. Zarządzanie gospodarką osadami ściekowymi ukierunkowane jest na zmniejszenie ilości składowanych osadów. Możliwości przetwarzania osadów ściekowych zależą od wielu czynników. Należą do nich właściwości fizyczne, takie jak: wilgotność, podatność na odwadnianie, wartość opałowa, ciepło spalania; chemiczne, a wśród nich: zawartość metali ciężkich, dioksyn i furanów oraz sanitarne, do których zaliczyć można: obecność bakterii, wirusów, drożdży, grzybów, cyst pierwotniaków, jaj robaków. Istotne są także względy ekonomiczne, przede wszystkim akceptowany poziom kosztów przeróbki oraz względy prawne. Racjonalny odzysk osadów to maksymalne wykorzystanie ich właściwości nawozowych czy opałowych.

Przetwarzanie osadów ściekowych metodami niskonakładowymi to wykorzystanie metod, opartych na naturalnych procesach zachodzących w środowisku, niewymagających ciągłej kontroli, znacznego zużycia energii i korzystania z urządzeń technicznych. Zaliczyć do nich można: kompostowanie, suszenie słoneczne czy unieszkodliwianie na poletkach z trzciną, wierzbą bądź przetwarzanie z wykorzystaniem dżdżownicy kalifornijskiej. Jedną z metod intensyfikacji procesów przetwarzania osadów ściekowych jest stosowanie Efektywnych Mikroorganizmów. Odkrycia Efektywnych Mikroorganizmów dokonał profesor ogrodnictwa Teuro Higa z Uniwersytetu w Ryukyus. Skompletował on kompleks składający się z kilkudziesięciu szczepów różnorodnych mikroorganizmów: bakterii, wirusów, pierwotniaków, grzybów i glonów 1213. W skład Efektywnych Mikroorganizmów wchodzą w głównej mierze organizmy beztlenowe, dzięki którym w procesach metabolizmu zostaje uwolniony do środowiska wolny chemicznie tlen. Mikroorganizmy te mają silne działanie antyutleniające, co ma znaczenie dla ochrony zanieczyszczonego środowiska 1314.

Możliwości związane z wykorzystaniem osadów ściekowych zależą od ich jakości i ilości, procesów stosowanych w oczyszczalni ścieków oraz przepisów obowiązujących w danym kraju. Dużą ilość osadów ściekowych, generowanych w oczyszczalniach ścieków można wykorzystać na wiele sposobów, między innymi do pozyskiwania energii, nawożenia gleby, a także ponownego użycia substancji odżywczych. Problemy związane z pozbywaniem się osadów mogą wynikać z braku odpowiedniego sprzętu lub substancji chemicznych wykorzystywanych do odwadniania bądź zagęszczania osadów ściekowych oraz ograniczonych możliwości stosowania do nawożenia osadów zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Sposób postępowania z powstającymi osadami w danej oczyszczalni zależy przede wszystkim od jej położenia i kosztów transportu, jakości doprowadzanych ścieków, wykorzystywanej technologii usuwania substancji odżywczych, ograniczeń prawnych związanych z utylizacją osadów ściekowych, dostępności i ceny środków wspomagających oraz możliwości przekazania produktów przetwarzania osadów ściekowych. Elastyczność każdego systemu gospodarki osadami ściekowymi pozwala na dopasowanie do ewentualnych zmian krajowych przepisów związanych z energią, odpadami czy substancjami odżywczymi oraz instrumentów rynkowych takich jak wprowadzane taryfy lub przepisy podatkowe. Kwestia gospodarki osadami ściekowymi ma również wymiar międzynarodowy i polityczny, nie tylko ze względu na różnice w regulacjach prawnych, strategiach energetycznych oraz kosztach postępowania z osadami ściekowymi, ale także w związku z malejącymi światowymi zasobami fosforu. Ważna jest również kwestia odzyskiwania substancji odżywczych: według niektórych szacunków zasoby fosforu mogą wystarczyć tylko na

najbliższe 50 lat. Zasoby te znajdują się głównie w północnej Afryce, Chinach i USA. Komunalne osady ściekowe zawierają duże ilości cennego fosforu, jednak możliwość jego odzyskiwania trzeba wziąć pod uwagę już w trakcie planowania rozwiązań dotyczących gospodarki osadami ściekowymi. Ponadto korzystanie z niektórych metod oczyszczania ścieków powoduje, że fosfor nie występuje w osadach ściekowych w łatwej do wykorzystania postaci 12.

4. Przeróbka osadów ściekowych

Do podstawowych sposobów przeróbki osadów realizowanych na terenie oczyszczalni ścieków należą:

- zagęszczanie,
- stabilizacja biochemiczna (beztlenowa, tlenowa),
- odwadnianie osadów.

Zagęszczanie osadów jest pierwszym procesem w ciągu technologicznym przeróbki osadów, podczas którego usuwana jest z nich woda. Uzyskuje się zmniejszenie objętości osadów, przez co obniżone zostają koszty inwestycyjne i eksploatacyjne kolejnych etapów przeróbki. W procesie tym można usunąć jedynie wodę wolną oddzielającą się samorzutnie od cząstek osadów w procesie odsączania. Wykorzystywane są zagęszczacze grawitacyjne, mechaniczne oraz flotacyjne. Siłą powodującą rozdział faz, przy zagęszczaniu grawitacyjnym, jest siła grawitacji powodująca sedymentację cząstek stałych. Proces zagęszczania może przebiegać w osadnikach lub w wydzielonych zagęszczaczach. Zagęszczacze mogą pracować w sposób okresowy lub ciągły. W czasie zagęszczania grawitacyjnego zachodzą procesy sedymentacji i komprymacji cząstek osadu. Zagęszczaniu grawitacyjnemu poddawane są zazwyczaj osady wstępne, które osiągają zawartość suchej masy rzędu od 4 do 6%. Zagęszczanie mechaniczne charakteryzuje się wprowadzeniem do procesu zagęszczania dodatkowej siły wspomagającej rozdział faz. W przypadku zagęszczaczy wirówkowych jest to siła odśrodkowa, w przypadku zagęszczaczy sitowo-taśmowych – filtracja bądź połączenie obu tych sił. Zagęszczaniu mechanicznemu poddawane są osady nadmierne. Stosowane są zagęszczacze: sitowo-taśmowe, sitowobębnowe, śrubowe i wirówki zagęszczające. Zazwyczaj stosuje się wspomaganie procesu polielektrolitami. Zawartość suchej masy w zagęszczonym osadzie nadmiernym w zależności od rodzaju urządzenia wynosi od 3 do 10%. Zaletą zagęszczania mechanicznego jest efektywność i stabilność procesu. Zagęszczanie flotacyjne następuje w wyniku wprowadzenia do osadu pęcherzyków gazu, które unosząc się ku górze porywają ze sobą cząstki osadu i wynoszą je

na powierzchnię. Zagęszczanie flotacyjne stosowane jest w przypadku osadów lekkich, kłaczkowatych, nadmiernych. Najczęściej stosowana jest flotacja ciśnieniowa, podczas której powietrze jest doprowadzane i sprężane w recyrkulowanej cieczy nadosadowej 13.

Organiczne cząsteczki osadów mogą być rozkładane przez mikroorganizmy w warunkach tlenowych bądź beztlenowych. Rozkład materii organicznej w warunkach tlenowych nosi nazwę tlenowej stabilizacji osadów, zaś w warunkach anaerobowych fermentacji metanowej. Proces fermentacji umożliwia odzysk energii, natomiast tlenowa stabilizacja wymaga doprowadzenia energii z zewnątrz. Wybór metody biologicznej stabilizacji osadu jest uzależniony od wielkości oczyszczalni oraz od względów ekonomicznych. Stabilizacja tlenowa jest korzystniejsza dla małych oczyszczalni ścieków (do 18000 m^3/d), ze względu na niskie koszty inwestycyjne i wysoką energochłonność. Dla dużych i średnich oczyszczalni bardziej opłacalna jest stabilizacja osadów podczas fermentacji metanowej 15. Aktualnie w Polsce proces fermentacji metanowej prowadzony jest w 64% oczyszczalni mechaniczno biologicznych, stabilizacja tlenowa w 28% obiektów, natomiast 8% oczyszczalni nie posiada urządzeń do prowadzenia stabilizacji osadów 16. Złożony proces biologiczny, którym jest fermentacja metanowa, przebiega przy udziale mieszanych grup wzajemnie na siebie oddziaływujących mikroorganizmów. Składa się na nią szereg przemian biochemicznych przebiegających w układzie, w którym produkty metabolizmu jednych mikroorganizmów są substratami innych. Oprócz stabilizacji osadu główną zaletą stosowania fermentacji metanowej jest pozyskiwanie biogazu. Może on być wykorzystany do zaspokojenia potrzeb energetycznych procesu oczyszczania ścieków. W pierwszej kolejności biogaz wykorzystywany jest do ogrzewania komór fermentacyjnych, natomiast nadwyżki wykorzystywane są do innych celów 17. Zastosowanie generatorów prądotwórczych pozwala uzyskać z 1m^3 biogazu od 1,9 do 2,8 kW energii elektrycznej oraz od 3,5 do 4,9 kW energii cieplnej. Pozwala to na pokrycie zapotrzebowania na ciepło oczyszczalni w okresie zimowym oraz na 50-100% pokrycie zapotrzebowania na energię elektryczną 18 Oczyszczony biogaz, pochodzący z miejskich oczyszczalni ścieków, może być stosowany jako dodatek do rozprowadzanego siecią gazu systemowego lub służyć do oświetlania, opalania i gotowania. Zastosowanie biogazu jako alternatywnego źródła energii pozwala na oszczędności finansowe. Obiekt, w którym zastosowano fermentację metanową, może więc być samowystarczalny energetycznie, a nakłady inwestycyjne zwracają się po około 5-7 latach 19. Tlenowa stabilizacja osadów oparta jest na rozkładzie masy organicznej w warunkach głodu substratowego, czyli respiracji endogennej. Proces prowadzony jest w wydzielonych otwartych lub zamkniętych komorach z doprowadzeniem powietrza bądź

równolegle z oczyszczaniem ścieków w komorach osadu czynnego w układzie z przedłużonym napowietrzaniem. Proces stabilizacji tlenowej może być prowadzony w warunkach naturalnych lub termofilnych. Może być realizowany jako stabilizacja nieciągła z denitryfikacją i zagęszczaniem oraz jako autotermiczna termofilowa stabilizacja tlenowa.

Odwadnianie osadów jest istotnym elementem ciągu technologicznego, ułatwiającym przeróbkę osadów ściekowych, ze względu na znaczny ubytek masy i objętości. Może być prowadzone w warunkach naturalnych lub sztucznych. Najbardziej efektywnym sposobem jest zastosowanie warunków sztucznych z wykorzystaniem urządzeń mechanicznych, których działanie oparte jest na sile odśrodkowej lub filtracji cieczy przez warstwę osadu. Efekt odwadniania zależy od zdolności filtracyjnych substancji stałych zawartych w osadach oraz od warunków prowadzenia procesu. Polepszenie efektów odwadniania uzyskuje się poprzez zastosowanie procesu kondycjonowania osadów. Wysoki stopień odwodnienia osadów uzyskuje się w urządzeniach wysokociśnieniowych, takich jak: prasy taśmowe, komorowe i membranowe. Nowoczesna prasa taśmowa umożliwia osiągnięcie zawartości suchej masy rzędu od 28 do 32%. Prasy ciśnieniowe komorowe pozwalają uzyskać zawartość suchej masy od 30 do 35% 2021. Natomiast najwyższą zawartość suchej masy otrzymuje się na prasach membranowych od 30 do 38%. Zastosowanie wirówek umożliwia uzyskanie suchej masy na poziomie od 20 do 30%.

Procesy stabilizacji i higienizacji osadów powinny odbywać się zgodnie z instrukcją obsługi i eksploatacji oczyszczalni. Zgodnie z ustawą o odpadach, ustabilizowane osady muszą być poddane badaniom przez ich wytwórcę, zobowiązanego do przekazywania osobie władającej gruntem wyników tych badań oraz informacji o dopuszczalnych dawkach osadów stosowanych na gruntach. Wykorzystanie osadów ściekowych w rolnictwie może być źródłem cennych składników pokarmowych dla roślin. Jednak z drugiej strony – niesie ze sobą ryzyko skażenia mikrobiologicznego i parazytologicznego zarówno gleby, wód gruntowych i powierzchniowych, jak i uprawianych roślin, co może być niebezpieczne dla zdrowia ludzi i zwierząt. Z tego powodu osady ściekowe przed wprowadzeniem do rolnictwa i rekultywacji gruntów muszą być dokładnie badane, między innymi parazytologicznie na obecność żywych jaj pasożytów jelitowych z rodzaju Ascaris (glista ludzka i świńska), Trichuris (włosogłówka – pasożyt jelita ślepego, rzadziej grubego) i Toxocara (glista psia i kocia). Regulują to akty prawne polskie i unijne. Marszałkowie województw prowadzą wojewódzkie bazy danych dotyczące wytwarzania i gospodarowania odpadami, w tym osadami, wraz z rejestrem udzielanych zezwoleń na ten cel. Rzetelnie prowadzona baza

powinna stanowić wiarygodne źródło wiedzy o powstających odpadach, sposobach ich zagospodarowania i posiadanych uprawnieniach do ich odzysku i składowania 2022.

5. Wykorzystanie osadów ściekowych

Priorytetowym sposobem postępowania z osadami ściekowymi jest ich wykorzystanie w gruntach, w sposób niepowodujący negatywnego oddziaływania na ludzi i środowisko. Aby osady ściekowe spełniały określone normy związane z ich wykorzystaniem lub składowaniem najczęściej muszą zostać poddane odpowiednim zabiegom, do których należą:

- Wapnowanie
- Kompostowanie
- Hydrofitowe odwadnianie i mineralizacja
- Suszenie

Wapnowanie pozwala uzyskać stabilizację i higienizację osadów, czyli zniszczenie organizmów chorobotwórczych. Metoda ta stosowana jest przede wszystkim w małych i średnich oczyszczalniach ścieków. Proces prowadzony jest przy użyciu wapna palonego (CaO) lub gaszonego ($Ca(OH)_2$). Wzrost temperatury do około 70˚C oraz wysokie pH prowadzą do zniszczenia zanieczyszczeń mikrobiologicznych, do stabilizowania osadu i redukcji jego uwodnienia. Dawka wapna powinna być dobierana zależnie od rodzaju osadu oraz wymaganego stopnia higienizacji. Utrzymanie wartości pH powyżej 12 przez dwie godziny, a następnie powyżej 11,5 przez kolejne 22 godziny pozwala na mineralizację i higienizację osadów. Przyjmuje się, iż do stabilizacji osadów wapnem konieczne jest zastosowanie od 0,5 do 1,2 kg wapna na kg s.m. Ponieważ w Polsce brak jest wytycznych odnośnie stosowanych dawek, zalecane jest dozowanie wapna na poziomie 0,1 kg/kg s.m 23. Jednakże, dopiero dawka powyżej 0,2 kg/kg s.m. pozwala na uzyskanie zadawalających efektów. Wapnowany osad jest szczególnie przydatny do zastosowania na glebach kwaśnych.

Kompostowanie jest procesem, mającym na celu uzyskanie materiału o właściwościach nawozu organicznego. Prawidłowo prowadzony proces kompostowania pozwala ustabilizować osady, zniszczyć organizmy patogenne oraz zmniejszyć masę i objętość osadów. Zachodzi w warunkach aerobowych, prowadzi do częściowej mineralizacji i humifikacji materii organicznej. W procesie mineralizacji następuje przemiana substancji organicznych w związki mineralne. Podczas mineralizacji następuje utlenienie substancji organicznych do dwutlenku węgla, wody, azotanów, fosforanów i siarczanów 23. Do kompostowania powinien być przeznaczony materiał o uwodnieniu $\leq$ 60% ponieważ w przypadku wyższego uwodnienia lokalnie mogą wystąpić procesy beztlenowe. Osad

kompostowany powinien być osadem surowym o zawartości suchej masy maksymalnie od 18 do 25%. Podane warunki spełnia osad po mechanicznym odwodnieniu. Osad mieszany jest ze środkiem strukturotwórczym, takim jak kora, trociny, wióry w celu uzyskania zawartości s.m. rzędu od 40 do 50%, nadania osadowi odpowiedniej struktury, zapewnienia lepszego przepływu powietrza oraz poprawy stosunku węgla organicznego do azotu [23]. Kompostowanie może być realizowane z wykorzystaniem następujących metod:

- pryzmowej,
- w stosie napowietrzanym,
- tlenowej w wydzielonych reaktorach,
- beztlenowej w reaktorach.

Wytwarzany kompost ma odpowiednią ziemistą strukturę i może być z powodzeniem stosowany z wykorzystaniem różnych technik nawożenia, pod warunkiem spełnienia określonych norm dotyczących jakości kompostu. Do kompostowania wykorzystywane są przede wszystkim osady z oczyszczalni ścieków przemysłowych przemysłu rolno-spożywczego ze względu na małą zawartość metali ciężkich.

Metoda hydrofitowego odwadniania i mineralizacji pozwala na znaczną redukcję masy osadów ściekowych i mineralizację zawartych w nich związków organicznych. Stosowana jest w wielu oczyszczalniach ścieków komunalnych w Danii, Niemczech, Francji i Belgii, a ostatnio też w Polsce. Najczęściej wykorzystuje się trzcinę pospolitą (Phragmites australis). W procesie korzysta się ze zdolności roślin do tworzenia stref natleniania wewnątrz osadów ściekowych w rezultacie wzmożonego rozkładu materii organicznej, jak również nitryfikacji i denitryfikacji. Trzcina akumuluje pierwiastki śladowe, takie jak ołów, kadm i rtęć. Metoda hydrofitowa stosowana jest zazwyczaj w małych oczyszczalniach. Proces ten może być prowadzony na poletkach osadowych o zwiększonej głębokości, podzielonych na kwatery czy w specjalnych basenach. Dno obiektów powinno być wyłożone folią, na której znajduje się warstwa filtracyjna z drenażem, a na niej piasek lub ziemia. Przygotowane w ten sposób podłoże obsadza się roślinnością hydrofilową. Prowadzone od wielu lat badania umożliwiły opracowanie wytycznych odnośnie projektowania i eksploatacji poletek trzcinowych. Metoda postrzegana jest jako tania i prosta w eksploatacji. W Dani została uznana za jedną z tańszych metod przygotowania osadu do wykorzystania w rolnictwie, jak i do innych celów gospodarczych. Zastosowanie tej metody w Polsce jest jednak ograniczone, głównie ze względu na niekorzystne warunki klimatyczne.

Suszenie pozwala wykorzystać osady ściekowe w procesach termicznych, takich jak spalanie i współspalanie lub zastosować przyrodniczo w postaci nawozu. Suszenie jest

procesem przekształcającym odpady w produkt o parametrach ułatwiających ich transport, magazynowanie i ostateczne zagospodarowanie. Technologia ta pozwala wykorzystywać osady przyrodniczo lub jako paliwo energetyczne. Proces suszenia nie zmienia składu chemicznego osadu, stąd też właściwości nawozowe pozostają bez zmian, a kaloryczność osadu wzrasta, w wyniku obniżenia zawartości wody. Suszenie osadów pozwala na największe zmniejszenie masy i objętości osadów. W wielu jednak przypadkach okazuje się, że najlepszą lub nawet jedyną drogą do ich ostatecznej utylizacji jest unieszkodliwianie termiczne w procesach współ- lub monospalania. To z kolei wymusza odparowanie wilgoci przynajmniej do takiego poziomu, aby dały się spalać bez paliwa wspomagającego. Suszenie jest najbardziej energochłonnym, a przez to i kosztochłonnym procesem spośród wszystkich etapów przeróbki osadów. Woda w osadach ściekowych występuje w formie związanej; przy jej odprowadzaniu część energii wykorzystana zostaje na przemiany fizyko-chemiczne związków, skutkiem czego do pełnego wysuszenia osadów potrzeba aż od 0,6 do 1,2 kWh energii w postaci ciepła na każdy kilogram odparowanej wody 24. Dlatego też dokonując wyboru technologii termicznego przetwarzania osadów należy kierować się zasadą BAT – najlepszej, dostępnej, sprawdzonej i energooszczędnej technologii, odpowiadającej najwyższemu ugruntowanemu poziomowi wiedzy i rozwiązań technicznych w inżynierii środowiska.

Jeśli suszenie ma na celu wyłącznie ustabilizowanie własności osadów traktowane jest jako metoda unieszkodliwiania. Suszenie realizowane w procesach termicznych poza zmniejszeniem masy osadów do 85-90% s.m. pozwala również na usunięcie nieprzyjemnego zapachu. Wykorzystywane są suszarki konwekcyjne (bezpośrednie), w których czynnik grzewczy styka się bezpośrednio z materiałem poddawanym suszeniu oraz kontaktowe, w których substancja transportująca ciepło jest oddzielona ogrzewaną powierzchnią od suszonego materiału. Na uwagę zasługują także suszarnie promiennikowe wykorzystujące proces przenoszenia ciepła bez użycia paliwa, za pomocą promieniowania elektromagnetycznego lub promieniowania podczerwonego. Obecnie coraz częściej odchodzi się od stosowania suszarek konwekcyjnych, według 25 suszenie osadów w suszarkach bezpośrednich ma wiele wad, takich jak:

- wysoka temperatura czynnika grzewczego,
- duże zanieczyszczenie gazów odlotowych związkami lotnymi i pyłem,
- możliwość wybuchu pyłów,
- konieczna duża recyrkulacja osadu wysuszonego w zależności od wymaganego stopnia odwodnienia.

Suszarki pośrednie charakteryzują się rozdziałem osadu od czynnika grzewczego, którym może być para wodna lub olej. Temperatura suszenia w suszarkach taśmowych wynosi około 175ºC, która wraz ze wzrostem suchej masy osadu obniżana jest do 80ºC. Powietrze suszące recyrkulowane jest w obiegu zamkniętym. Wewnątrz suszarki utrzymywane jest minimalne podciśnienie zapobiegające ewentualnemu wydostawaniu się do otoczenia nieprzyjemnego zapachu. Czas suszenia wynosi około godziny. Do suszenia często wykorzystywany jest gaz fermentacyjny. W zależności od technologii, wysuszone osady posiadają formę:

- okrągłych, regularnych, twardych granulek o średnicy 2-6 mm, nierozmywających się w wodzie, prawie bezwonnych;
- nieregularnie ciętych „makaroników", twardych o średnicy 2-6 mm, długości 1-2 cm, nierozmywających się w wodzie, prawie bezwonnych;
- nieregularnych kawałków, prawie bezwonnych, o mniejszej twardości niż wyżej opisane, z tendencją do tworzenia pyłu podczas przesypywania czy transportu 2627.

Osad w postaci granulek lub makaroników, przy stosowaniu w rolnictwie, może być równomiernie rozsypany na powierzchni terenu, stopniowo uwalniając substancje nawozowe, co wpływa pozytywnie na wegetację roślin. Suszenie zimnym powietrzem odbywa się w suszarkach pułkowych z wędrującymi poziomo sitowymi taśmami. Całość umieszczona jest w otwartej od dołu obudowanej komorze. Za pomocą wentylatora przez komorę przetłaczane jest powietrze o temperaturze otoczenia. Suszenie odbywa się na zasadzie odparowania wody w niskich temperaturach i suszenia placka do wymaganej wilgotności. Jeżeli występują długotrwałe spadki temperatur do suszarki podawane jest powietrze ogrzane palnikami olejowo-gazowymi. Powietrze odlotowe nie jest zanieczyszczone, ponieważ podczas suszenia nie następuje podrywanie stałych cząstek osadu. Osad poddawany suszeniu powinien być w wysokim stopniu odwodniony, do około 40% suchej masy, natomiast wysuszony osad zawiera od 70 do 95% suchej masy, w zależności od rodzaju osadu.

Wytwórca odpadów powinien:

- zapobiegać powstawaniu odpadów lub ograniczać ich ilość i negatywne oddziaływanie na środowisko,
- zapewniać zgodny z zasadami ochrony środowiska odzysk, jeżeli nie udało się zapobiec ich powstaniu,
- zapewniać zgodne z zasadami ochrony środowiska unieszkodliwianie odpadów, których powstaniu nie udało się zapobiec lub których nie udało się poddać odzyskowi.

Podstawowym celem oczyszczania ścieków jest usunięcie z nich jak największej ilości substancji zanieczyszczających, oddzielanych w postaci osadów, nie ma więc możliwości zapobiegania ich powstawaniu. Największy nacisk powinien być położony na minimalizację ich ilości, odpowiednie unieszkodliwienie i wykorzystanie. Do procesów unieszkodliwiania osadów zalicza się:

- Składowanie na składowiskach odpadów obojętnych
- Obróbkę w glebie i ziemi, na przykład: biodegradacja odpadów płynnych czy szlamów w glebie i ziemi
- Składowanie poprzez głębokie wtryskiwanie, na przykład wtryskiwanie odpadów, które można pompować
- Składowanie na składowiskach odpadów niebezpiecznych lub na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne
- Retencję powierzchniową, na przykład: umieszczanie odpadów na poletkach osadowych lub lagunach
- Obróbkę biologiczną, w wyniku której powstają odpady, na przykład fermentacja
- Obróbkę fizyczno-chemiczną, w wyniku której powstają odpady, na przykład suszenie. parowanie, strącanie
- Termiczne przekształcanie odpadów w instalacjach lub urządzeniach zlokalizowanych na lądzie lub morzu
- Składowanie odpadów w pojemnikach w ziemi.

W ustawie o odpadach określone zostały działania polegające na wykorzystaniu odpadów w całości czy w części lub prowadzące do odzyskania z odpadów substancji, materiałów lub energii wraz z ich wykorzystaniem. Wyszczególniono między innymi działania takie jak:

- Wykorzystanie jako paliwa bądź innego środka wytwarzania energii
- Recykling lub regeneracja substancji organicznych, które nie są wykorzystywane jako rozpuszczalniki
- Rozprowadzenie na powierzchni ziemi, w celu ulepszania gleby lub nawożenia, jak też rekultywacji gleby i ziemi.

W ustawie o odpadach zaznaczono, iż do składowania mogą być kierowane tylko te odpady, których unieszkodliwienie w inny sposób było niemożliwe z przyczyn technologicznych lub nieuzasadnione z przyczyn ekologicznych lub ekonomicznych.

W Polsce nadal dominującym kierunkiem zagospodarowania komunalnych i przemysłowych osadów ściekowych jest ich składowanie. Zgodnie z ustawą o odpadach komunalne osady ściekowe mogą być stosowane, jeżeli są ustabilizowane i przygotowane odpowiednio do celu i sposobu ich stosowania, zwłaszcza przez poddanie ich obróbce biologicznej, chemicznej, termicznej bądź innemu procesowi, który obniża podatność komunalnego osadu ściekowego na zagniwanie i eliminuje zagrożenie dla środowiska lub zdrowia ludzi.

Ze względu na obecność metali ciężkich, mikrozanieczyszczeń organicznych oraz patogenów zastosowanie osadów ściekowych jako nawozów do produkcji rolnej czy warzywniczej jest praktycznie możliwe w niewielkim stopniu. Realne jest jednak wykorzystanie osadów do rekultywacji terenów zdegradowanych, biologicznego utrwalenia powierzchni, poprawienia retencji wodnej i ewentualnie jako nawóz do produkcji roślin nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi. Osad ściekowy dostarcza do gleby składniki pokarmowe dla roślin oraz poprawia strukturę gleby. Dawka stosowana jako nawóz do gleb, jest ograniczana poprzez: zawartość azotu w osadach, zawartość metali ciężkich w osadach oraz w glebach, obecność organizmów patogennych czy konsystencję osadu. Zastosowanie osadu jako nawozu powinno zapewnić zarówno odpowiednie warunki do wzrostu roślin, jak i zachować równowagę ekologiczną i właściwy stan sanitarny gleb 28.

Osady ściekowe można stosować w celach rekultywacyjnych na gruntach bezglebowych, takich jak 29: grunty naturalne o zdegradowanej pokrywie glebowo-roślinnej, grunty naturalnie pozbawione pokrywy glebowej, nasypy mas pochodzenia geologicznego, składowiska odpadów przemysłowych i odpadów komunalnych. Rekultywacyjne dawki osadu zależą przede wszystkim od: użytkowania gruntu zrekultywowanego, planowanej intensywności użyźnienia gruntu, zawartości metali ciężkich w osadzie, konsystencji osadu i techniki jego aplikacji, ograniczeń wynikających z ochrony środowiska na terenach przyległych. Osady ściekowe stosowane są do użyźniania gruntów rolniczych, ubogich w próchnicę i składniki pokarmowe, terenów zieleni miejskiej i przemysłowej, plantacji drzew, krzewów i bylin o intensywnej produkcji, szkółek drzew i krzewów, do użyźniania punktowego, płatowego czy pasmowego. Zakłada się, iż zwartość metali ciężkich w osadach stosowanych do użyźniania gleb nierolniczego użytkowania może być wyższa, gdyż uprawiane rośliny nie zostaną przeznaczone do produkcji żywności ani paszy 29.

Osady ściekowe, ze względu na właściwości energetyczne, mogą być spalane, współspalane lub wykorzystywane w przemyśle materiałów budowlanych. Spalanie osadów polega na całkowitym utlenieniu związków organicznych. Jeżeli wartość opałowa związków

organicznych nie wystarcza do odparowania zawartej w nich wody, osady mogą być termicznie przetwarzane tylko z dodatkowym paliwem takim jak węgiel, olej opałowy, biogaz lub słoma. Spalanie autotermiczne, możliwe jest jedynie, gdy są odpowiednio odwodnione. Dlatego też proces spalania powinien być poprzedzony odwadnianiem oraz ewentualnie ich podsuszaniem. Do spalania osadów ściekowych najczęściej wykorzystywane są piece fluidalne. Zaletą ich jest elastyczność pracy oraz brak części ruchomych 3031. Technologie spalania w złożu fluidalnym są obecnie pod względem konstrukcyjnym i technicznym najbardziej rozwiniętymi technologiami. Realizowane są ze złożem stacjonarnym, cyrkulacyjnym lub wirującym. Piece fluidalne stanowią cylindryczną lub prostokątną komorę, w której dolnej części znajduje się ruszt, a nad nim piaskowe złoże fluidalne. W procesie spalania materiał inertny, utrzymywany jest w stanie zawieszonym w komorze spalania, a zawieszone złoże działa jak wrząca ciecz rozpostarta na poziomej płaszczyźnie. Określone warunki spalania zapewniają dobrą dystrybucję powietrza w procesie, wymieszanie złoża oraz optymalny kontakt pomiędzy spalanym medium i powietrzem 32. Wymagania dotyczące likwidacji substancji organicznych zostają zazwyczaj spełnione w 100%. Duża intensywność spalania powoduje, że wartość opałowa paliwa zostaje całkowicie wykorzystana, a objętość pozostałości zminimalizowana. Procesowi powinny być poddawane osady o jak największej zawartości suchej masy, ze względu na autotermiczną realizację procesu spalania, co w praktyce oznacza konieczność podsuszania mechanicznie odwodnionych osadów. Spalanie autotermiczne komunalnych biologicznych osadów nadmiernych można uzyskać spalając osad o zawartości 30% s.m. Popularnym błędem jest suszenie osadów do 90% s.m., a następnie ich spalanie w piecu fluidalnym, co generuje duże straty ciepła 32. Osady z komunalnych i przemysłowych oczyszczalni ścieków wysuszone do ok. 90% s.m. mogą być spalane w kotłach rusztowych. Proces może być autotermiczny przy odpowiednim stosunku wartości kalorycznej osadu oraz stopnia jego odwodnienia. Osady ściekowe mogą być spalane indywidualnie lub z innymi odpadami. Zastosowanie technologii spalania z odpadami komunalnymi jest uzasadnione tam, gdzie już istnieje bądź jest planowana spalarnia odpadów i ekonomicznie jest uzasadniony transport odwodnionych osadów 33. Zaletą kombinacji spalania odpadów komunalnych i osadów ściekowych jest możliwość wykorzystania części strumienia ciepła z procesu spalania odpadów komunalnych do osuszania osadów. Warunkiem jest odpowiednio wysoka wartość opałowa odpadów komunalnych. Do spalania odpadów komunalnych najlepszą instalacją jest spalarnia rusztowa z rusztem posuwisto-zwrotnym lub walcowym. Do osadów ściekowych najczęściej stosowane są instalacje fluidalne, ponieważ konstrukcje tego typu

najlepiej nadają się do spalania wilgotnych, maziowatych osadów. Termiczne przetwarzanie osadów ściekowych może być realizowane także na drodze współspalania z paliwami konwencjonalnymi. Doświadczenia techniczne wykazują, że możliwe jest bezpieczne współspalanie wysuszonych osadów ściekowych w elektrowniach, elektrociepłowniach, kotłowniach oraz stosowanie ich jako paliwa zastępczego, uzupełniającego strumień paliwa kopalnego w piecach cementowych 34. Współspalanie osadów w obiektach energetycznych jest metodą dobrze rozwiniętą technicznie i z dobrymi efektami stosowaną w wielu krajach. Proces ten może być realizowany w dwóch rodzajach kotłów, a mianowicie w kotłach rusztowych i pyłowych. Większa pewność ruchowa i niezawodność oraz spełnienie wymagań prawnych odnośnie dopuszczalnych emisji, temperatury procesu i czasu przebywania spalin charakteryzuje proces współspalania w kotłach energetycznych wyposażonych w palniki pyłowe.

Podczas procesu termicznego przekształcania odpadów minimalna temperatura w komorze spalania nie może być niższa niż 1100°C w przypadku odpadów zawierających powyżej 1% związków chlorowcoorganicznych przeliczonych na chlor, zaś dla pozostałych odpadów - nie niższa niż 850°C. Proces powinien zapewnić utrzymanie gazów spalinowych w komorze spalania, przy zawartości co najmniej 6% tlenu, przez co najmniej 2 sekundy Powinien być zapewniony odpowiedni poziom przekształcenia, wyrażony jako maksymalna zawartość nieutlenionych związków organicznych. Warunki panujące w piecach cementowych pozwalają na bezpieczne spalanie bardzo wielu odpadów organicznych. Pozostałe procesy termicznego przetwarzania osadów takie jak piroliza, zgazowanie lub ich kombinacja należą do rozwiązań o bardzo małej skali aplikacji przemysłowych. Charakteryzują się one wysokim stopniem ryzyka inwestycyjnego. Ich realizacja związana jest z koniecznością doprowadzania energii i często bilans energetyczny może być ujemny 30.

Według ustawy o odpadach do składowania mogą być kierowane tylko te odpady, których unieszkodliwienie w inny sposób było niemożliwe z przyczyn technologicznych lub nieuzasadnione z przyczyn ekologicznych lub ekonomicznych. Wyszczególniono również szereg zakazów dotyczących składowania odpadów, na przykład nie wolno składować odpadów występujących w postaci ciekłej, w tym odpadów zawierających wodę w ilości powyżej 95% masy całkowitej z wyłączeniem szlamów. Osady kierowane na składowiska muszą zostać poddane procesom stabilizacji i odwodnienia. Składowanie wiąże się też z uiszczeniem opłaty za korzystanie ze środowiska, której wysokość zależy od rodzaju odpadu i od stanu uregulowań formalno prawnych obiektu, na którym składowane są odpady. Zgodnie z Dyrektywą Rady 99/31/WE z 26 kwietnia 1999 r. o składowaniu odpadów do 2020

roku powinno nastąpić obniżenie ilości składowanych odpadów ulegających biodegradacji do ilości nie większej niż 35% ilości odpadów komunalnych, ulegających biodegradacji wytworzonych w 1995. W celu ograniczenia zawartości składników organicznych kierowanych na składowiska zaleca się stosowanie procesu kompostowania. Przyjęto następujące klasy składowisk odpadów: składowiska odpadów obojętnych, składowiska odpadów innych niż niebezpieczne, składowiska odpadów niebezpiecznych Większość odpadów musi spełniać wartości graniczne dla wymywania. W przypadku odpadów niebezpiecznych możliwych do przyjęcia na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne przyjęto, ze stabilność i niereaktywność oznacza, że podatność tego odpadu na wymywanie nie ulegnie niekorzystnej zmianie w dłuższej perspektywie w warunkach składowiska i przewidywanych wypadkach: w samych odpadach , pod wpływem warunków otoczenia lub wskutek wpływu innych odpadów. W przypadku kryteriów akceptacji dla składowania podziemnego ustalono, że do odpadów niedopuszczalnych, których nie wolno składować pod ziemią należą odpady ulegające biodegradacji. Jeżeli odpady są niebezpieczne, proces obróbki często umożliwia spełnienie kryteriów dotyczących umieszczania odpadów stabilnych, niebezpiecznych i niereaktywnych na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne w wydzielonych częściach dla odpadów nieorganicznych o niskiej zawartości składników organicznych/ulegających biodegradacji.

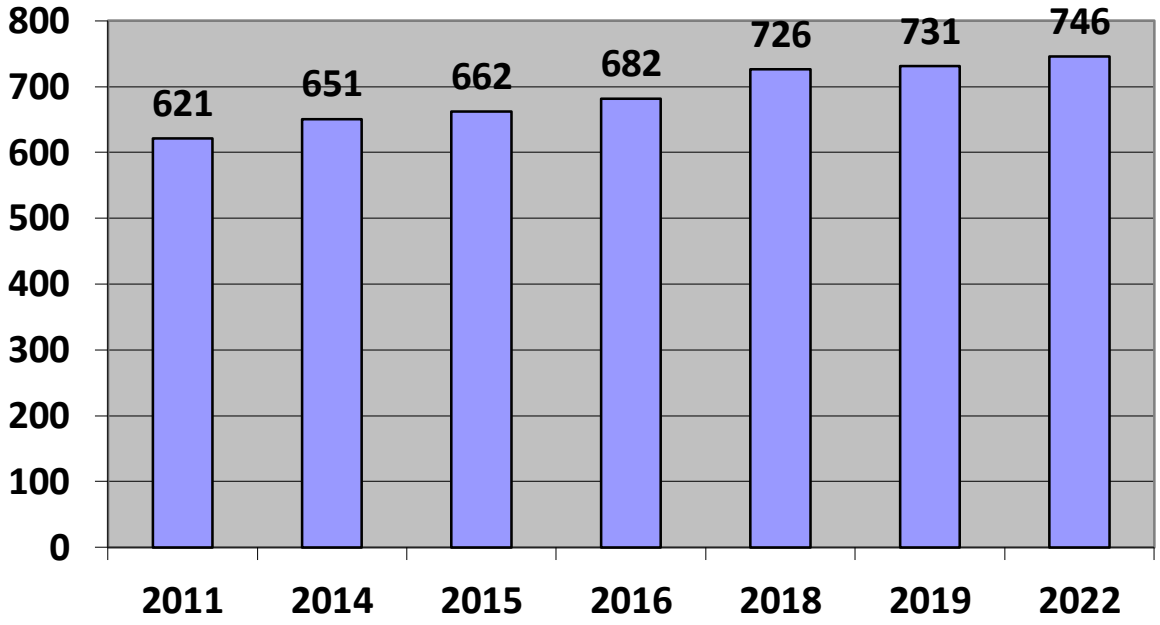
6. Osady ściekowe w perspektywie Krajowego Programu Gospodarki Osadami z 2014 r.

Zgodnie z Krajowym Programem Gospodarki Osadami z 2014 r. ilość wytwarzanych osadów zależy od liczby równoważnych mieszkańców (RLM) obsługiwanych przez oczyszczalnie ścieków, a także od zastosowanych rozwiązań technologicznych oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych. Rozwój systemów kanalizacji oraz oczyszczalni ścieków powoduje wzrost ilości oczyszczanych ścieków z gospodarstw domowych oraz obiektów infrastrukturalnych i zakładów przemysłowych. Zgodnie z założeniami Aktualizacji Krajowego programu oczyszczania ścieków komunalnych (AKPOŚK), sieci kanalizacyjne obsługiwać będą w 2015 r. 35:

- w aglomeracjach o RLM ≥ 100 000 co najmniej 98% mieszkańców,
- w aglomeracjach o RLM 15 000 ÷ 100 000 co najmniej 90% mieszkańców,
- w aglomeracjach o RLM 2000 ÷ 15 000 co najmniej 80% mieszkańców.

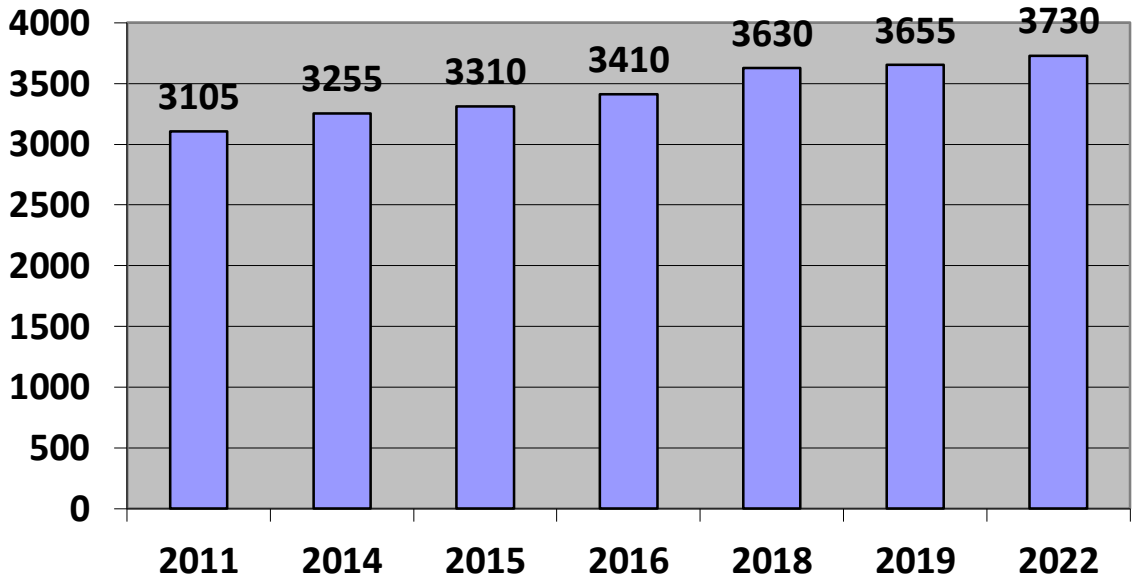
Uwzględniając wzrost wytwarzania osadów w aktualizacji KPOŚK, prognozy wytwarzania komunalnych osadów ściekowych na lata 2011-2022 przedstawiono na wykresie

1 (osady ściekowe w tys. Mg s.m.) i na wykresie 2 (osady ściekowe o uwodnieniu około 80% w tys. Mg).



Rysunek 1. Masa wytworzonych komunalnych osadów ściekowych (tys. Mg s.m.) – prognozy na lata 2011-2022

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych KPOŚK 35



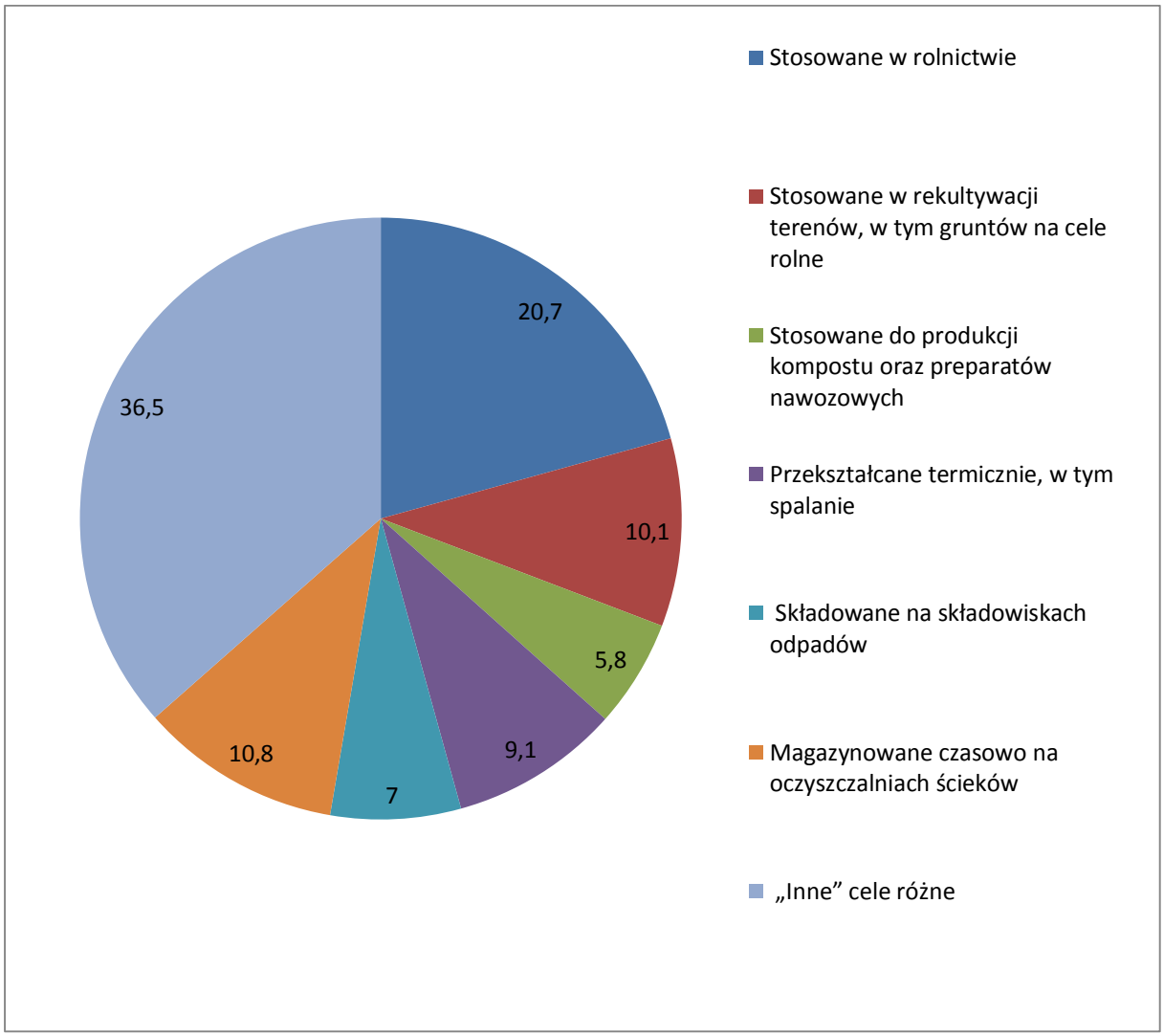
Rysunek 2. Masa wytworzonych komunalnych osadów ściekowych o uwodnieniu około 80% (tys. Mg) – prognozy na lata 2011-2022

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych KPOŚK 35

Po roku 2018 przyjęto zmniejszenie o około połowę przyrostu masy osadów wytwarzanych w stosunku do przyrostu w latach 2011-2018, gdyż w tym okresie będą kanalizowane głównie obszary zabudowy rozproszonej i mniej nowych mieszkańców będzie przyłączanych do systemów kanalizacji i oczyszczalni ścieków komunalnych 35.

Rzeczywiste ilości wytwarzanych osadów ustabilizowanych (głównie przefermentowanych) i odwodnionych do zawartości około 80% wody będą około 5-krotnie większe niż ilości suchej masy. W masie osadów wytwarzanych mieszczą się także ilości osadów dostarczanych samochodami asenizacyjnymi z terenów nieskanalizowanych, a mianowicie z osadników gnilnych i bezodpływowych 35.

Zgodnie z danymi Głównego Urzędu Statystycznego w 2011 roku wytworzono 569,9 tys. ton suchej masy komunalnych osadów ściekowych 36. Sposób zagospodarowania osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków został przedstawiony na wykresie 3.



Rysunek 3. Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych w 2011 r. w Polsce

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych Głównego Urzędu Statystycznego 36

7. Wnioski

1. Gospodarka osadami jest priorytetowym działaniem w większości oczyszczalni ścieków.
2. Należy dążyć do racjonalnego odzysku osadów, gdyż umożliwia to maksymalne wykorzystanie ich właściwości nawozowych lub opałowych.
3. Zgodnie z Krajowym Programem Gospodarki Osadami po roku 2018 przyrost masy osadów zostanie zmniejszony o około połowę (w odniesieniu do lat 2011-2018), co ma związek z budową kanalizacji na obszarach zabudowy rozproszonej.
4. Odchodzi się od składowania komunalnych osadów ściekowych (składowanie stanowi 7% według danych Głównego Urzędu Statystycznego), co istotnie wpływa na środowisko naturalne, a jednocześnie umożliwia wykorzystanie pozytywnych właściwości osadów.

Literatura

1. Małachowska-Jutsz A.: Ocena parametrów fizyczno-chemicznych oraz mikrobiologicznych osadów ściekowych w zależności od sposobu ich stabilizacji, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 9, nr 4, 2006, s. 395-407
2. Piaskowski K.: Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych, Wyd. Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalim 2005r
3. Środa K. i In. „Termiczne unieszkodliwianie osadów ściekowych" Inżynieria Ekologiczna Nr 28, 2012, s. 67-81
4. Czyżyk F., Kozdraś M.: Właściwości chemiczne i kompostowanie osadów z wiejskich oczyszczalni ścieków, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie t. 4 z. 2a (11), 2004, s. 559-569
5. Gawdzik J., Długosz J.: Influence of sewage sludge fermentation for heavy metals mobility in wastewater treatment plant in Skarżysko-Kamienna, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska ISSN 1733-4381, vol. 15, issue 4 (2013), p. 13-20
6. Ignatowicz K., Garlicka K., Breńko T.: Wpływ kompostowania osadów ściekowych na zawartość wybranych metali i ich frakcji, Inżynieria Ekologiczna Nr 25, 2011, s. 231-241
7. Dmochowski D., Gajkowska-Stefańska L., Dmochowska A., Presnarowicz R.K.: Ocena przydatności specjacji metali ciężkich w miejskich osadach pofermentacyjnych do produkcji trawników rolowanych, Prz. Nauk. Inż. i Kszt. Środ. Nr 53, 2011, s. 207-216

8. Kołtun J. Gospodarowanie osadami z oczyszczalni ścieków komunalnych. Ochrona Środowiska. Nr4/lipiec-sierpień/2014, s. 101-111
9. Dymaszewski Z., Oleszkiewicz J., Sozański M.: red. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków, wydawca PziTS oddział w Poznaniu 1997r.
10. Boruszko D. Przeróbka i unieszkodliwianie osadów ściekowych. Ćwiczenia laboratoryjne. Wydawnictwo dydaktyczne Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Białystok 2001.
11. Oleszkiewicz J.: red. Gospodarka osadami ściekowymi. Poradnik decydenta, LEM, Kraków 1998.
12. Teruo Higa; „Rewolucja w ochronie naszej planety"; wyd. Fundacja Rozwój SGGW ISBN 83- 7274-052-6, Warszawa 2003 r
13. Boruszko D. Intensyfikacja niskonakładowych metod przeróbki komunalnych osadów ściekowych. Inżynieria Ekologiczna Nr 25, 2011, s. 189-201
14. Franz-Peter Mau: „Niezwykłe rezultaty stosowania EM. Efektywne Mikroorganizmy w domu i ogrodzie dla lepszego wzrostu roślin i dla zdrowia", wyd. Fundacja Źródła Życia ISBN 978-83- 87895-69-3, Mszczonów 2008 r.
15. Oles J., Dichtln N., Niehoff H., "Full scale experience of two stage thermophilic/mesophilic sludge digestion", Wat.Sci.Tech. , 36, 449-456, 1997
16. Borzacconi L., Lopez I., Anido C., "Hydrolysis constant and vfa inhibition in acidogenic phase of msw anaerobic degradation", Wat.Sci.Tech., 36, 479-484, 1997.
17. Magrel L, Boruszko D.: Biogaz - produkt unieszkodliwiania osadów ściekowych metodą fermentacji. Mat. Konf. Ochrona Środowiska naturalnego - niekonwencjonalne źródła energii, Wyższa Szkoła Oficerska Inżynierii Wojskowej, Wrocław 1994, 39-52
18. Buraczewski G., Bartoszek B.: Biogaz - wytwarzanie i wykorzystanie, PWN, Warszawa 1990
19. Odnawialne źródła energii, M.G.P.U.H. Mirosław Gromek, Supraśl 1998
20. Miksch K. „Biotechnologia ścieków i odpadów" Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000
21. Heidrich Z.: Wodociągi i kanalizacja. Cz. 2. WSiP.
22. Marcinkowski T.: Odkażanie osadów ściekowych tlenkiem wapniowym. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. Nr. 5 LXI, 1995
23. Zarzycki R., Wielgosiński G.: Problemy zagospodarowania osadów ściekowych. Gospodarka komunalna w miastach praca zbiorowa pod red. R. Zarzyckiego. PAN, Łódź 2001

24. Sadecka Z. „Toksyczność i biodegradacja insektycydów w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych". Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Zielona Góra 2002.
25. Oleszkiewicz J.A., Reimers R.S.: Suszenie osadów ściekowych. Materiały Międzynarodowego Seminarium szkoleniowego nt. Podstawy oraz praktyka przeróbki i zagospodarowania osadów, Kraków 1998.
26. Gromiec M.J., Korczak-Niedzielska M.: Wykorzystanie suszonych termicznie komunalnych osadów ściekowych, Mat. Konf. Nauk.-Tech. nt. Osady ściekowe technologie, wspomaganie decyzji, Częstochowa 2000
27. Korczak-Niedzielska M., Gromiec M.J.: Suszenie osadów ściekowych, Mat. Konf. Nauk.-Tech. nt. Osady ściekowe w praktyce, Częstochowa-Ustroń 1998.
28. Krajowy plan gospodarki odpadami (Monitor Polski, Dziennik Urzędowy RP, nr 11, Uchwała Nr 219 Rady Ministrów z dnia 29 października 2002r. w sprawie krajowego planu gospodarki odpadami)
29. Siuta J. Sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych. W: Osady ściekowe - przepisy, rozporządzenia. X Konferencja naukowo-techniczna pod red. J.B. Bienia. Wyd. Politechniki Częstochowskiej 1999. 177-184
30. Pająk T.: Uwarunkowania procesu suszenia i termicznego przekształcania osadów ściekowych. VII Polski Kongres Oczyszczania Miast „Jak chronić środowisko przed odpadami". Szczecin 2004
31. Zarzycki R., Wielgosiński G.: Osady ściekowe - najważniejsze problemy zagospodarowania. Techniczne problemy zarządzania środowiskiem w Łodzi pod red. R. Zarzyckiego. PAN o/Łódź. 2003, str.139-165.
32. Chodur M.: Zalecenia Dyrektyw UE: spalanie osadów z oczyszczalni ścieków w piecu ze złożem fluidalnym. EkoTechnika 3/31/2004
33. Wielgosiński G., Pająk T.: Unieszkodliwianie osadów ściekowych metodami termicznymi - pułapki i zagrożenia. Przegląd Komunalny 12 (147)/2003, str.56-57.
34. Zarzycki R., Wielgosiński G.: Osady ściekowe ñ najważniejsze problemy zagospodarowania. Techniczne problemy zarządzania środowiskiem w Łodzi pod red. R. Zarzyckiego. PAN o/Łódź. 2003, str.139-165.
35. Krajowy plan gospodarki odpadami 2014, Warszawa 2010, dostęp [1.02.2015]: [https://www.google.pl/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CC0QFjAC&url=https%3A%2F%2Fwww.mos.gov.pl%2Fg2%2Fbig%2F2011_01%2Fd7e07a485

c4ea682789a4a5a33b0825b.doc&ei=B2nnVIaXHIaPPcLsgJgM&usg=AFQjCNGXtSnbWVXmLJC4yQSLPTzsEe3a8A

36. Ochrona Środowiska 2012. Informacje i opracowania statystyczne. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2012

mgr inż. Milena Kosiorek[1], mgr inż. Robert Piotr Cabaj[2]
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie[1,2]
Katedra Chemii Środowiska[1], Katedra Entomologii, Fitopatologii i Diagnostyki Molekularnej[2]
ul. Michała Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn
e-mail: [1]milena.kosiorek@uwm.edu.pl

Degradacja i rekultywacja gruntów w Polsce w latach 2000-2012

Słowa klucze: *środowisko, zanieczyszczenie, przemysł, degradacja, dewastacja, rekultywacja*

Streszczenie: Struktura użytkowania gleb w Polsce w głównej mierze była i jest nastawiona na jej wykorzystanie leśne oraz rolnicze. Na przestrzeni czasu naturalne właściwości tych gleb, szczególnie gruntów ornych uległy jednak istotnym zmianom. Przyczyną takiego stanu było stosowanie zabiegów agrotechnicznych w celu dostosowania ich właściwości dla potrzeb danej rośliny uprawnej. Istotny wpływ miał również rozwój przemysłu energetycznego, motoryzacyjnego, górnictwa, a także nieodpowiednio stosowane zabiegi rolnicze, które doprowadziły do degradacji lub dewastacji tych terenów. Za zmiany w prawidłowym funkcjonowaniu gleby stały się również odpowiedzialne metale ciężkie, które są powszechne w szczególności na terenach funkcjonowania przemysłu petrochemicznego, zabudowy miejskiej, wysypisk oraz składowisk odpadów, a także wzdłuż ciągów komunikacyjnych. Lokalnie na degradację gleb wpływa również zanieczyszczenie substancjami ropopochodnymi. W Polsce w największym stopniu są zdegradowane tereny znajdujące się na południu naszego kraju. Zmniejszenie oddziaływania antropogenicznego wpływu przemysłu na środowisko zostało osiągnięte między innymi dzięki wprowadzeniu obowiązku restrukturyzacji przemysłu, a także dzięki uporządkowaniu gospodarki odpadami, czy też rekultywacji obszarów zdegradowanych. Sam proces oczyszczenia gleby jest jednak procesem długotrwałym, dlatego też zanim dany obszar nie zostanie poddany rekultywacji powinien zostać wyłączony z użytkowania rolniczego.

Celem pracy jest przedstawienie przyczyn degradacji gruntów w Polsce oraz wskazanie kierunku prowadzenia ich rekultywacji w latach 2000-2012. Opracowanie oparte jest głównie na danych statystycznych zawartych w Roczniku Statystycznym Rolnictwa z roku 2013.

1. Wstęp

Ochrona środowiska przyrodniczego pod względem utrzymania równowagi biologicznej oraz zachowania wszelkich walorów estetycznych jest bardzo trudnym zagadnieniem nurtującym wiele pokoleń. Rozwój cywilizacji, za którego przyczyną doszło do zapoczątkowania zmian zachodzących w polskiej gospodarce, doprowadził również do zaburzenia funkcjonowania ekosystemów. Najbardziej zauważalne zmiany spowodował wzrost uprzemysłowienia naszego kraju, co jednocześnie wiązało się z budową wielu zakładów pracy oraz intensyfikacją rolnictwa. Rozwój przemysłu doprowadził również do wzrostu wydobycia surowców mineralnych stanowiących główne źródło energii niezbędnych do funkcjonowania wielu zakładów przemysłowych [1].

Ze względu na zdecydowaną przewagę przemysłu ciężkiego w polskiej gospodarce oraz brak nowoczesnych technologii, rozwój przemysłu doprowadził do pojawienia się negatywnych zmian w środowisku. Jedną z nich stała się między innymi degradacja gruntów, która w niektórych miejscach jest praktycznie nieodwracalna [2].

Największą degradacją gruntów w Polsce odznacza się jej część południowa. Tereny te są ściśle związane z funkcjonowaniem danego zakładu przemysłowego oraz z miejscem wydobywania surowca, czego najlepszym przykładem był obszar wydobywania siarki znajdującej się na obszarze Zagłębia Tarnobrzeskiego. Na degradację środowiska glebowego wpływają również szkodliwe związki znajdujące się w powietrzu. Wprowadzone do gleby wraz z opadem atmosferycznym niszczą nie tylko roślinność ale również wszystkie organizmy zamieszkujące glebę, doprowadzając do całkowitej dewastacji środowiska. W pozostałej części kraju za degradację gleb w głównej mierze odpowiada źle prowadzona działalność rolnicza, nieumiejętnie przeprowadzone melioracje odwadniające lub nawadniające oraz w niektórych miejscach podobnie jak na południu kraju działalność przemysłowa [3].

Na ilość terenów zdegradowanych wpływa wiele czynników. Najważniejszym z nich jest charakter polityki gospodarczej kraju, minimalizujący szkodliwe oddziaływanie każdego planowanego przedsięwzięcia, zarówno przed jak i po jego wybudowaniu, a także na etapie jego funkcjonowania. Podjęcie działalności przemysłowej wykorzystującej nowoczesne technologie produkcyjne wraz z zainstalowaniem systemów zmniejszających szkodliwą emisję zanieczyszczeń oraz odpowiednim sposobem zagospodarowania odpadów, równie istotnie wpływa na zmniejszenie terenów zdegradowanych [4].

Dzięki wielu unormowaniom prawnym ściśle określających zasady ochrony środowiska zarówno na terenach użytkowanych przez człowieka jak również na terenach chronionych, wiele obszarów zostało poddanych zabiegom rekultywacyjnym rekompensującym szkodliwe skutki działalności człowieka. Szczególne znaczenie zmniejszenia degradacji gruntów w Polsce w ostatnich latach wywarło również wstąpienie Polski do Unii Europejskiej, które nałożyło obowiązek płacenia wysokich sankcji pieniężnych przez przedsiębiorstwa wytwarzające zanieczyszczenia przekraczające dopuszczalne ich zawartości w środowisku [5].

Pomimo wprowadzenia wyżej wymienionych ograniczeń głównie w prowadzeniu działalności przemysłowej istnieje wiele miejsc w Polsce, które jeszcze nie zostały zrekultywowane. Przyczyną takiego stanu są zbyt wysokie ceny wykonania zabiegów rekultywacyjnych, a także bardzo długi czas oczekiwania na zamierzone rezultaty [6].

Celem pracy jest przedstawienie przyczyn degradacji gruntów w Polsce oraz wskazanie kierunku prowadzenia ich rekultywacji w latach 2000-2012. Opracowanie oparte jest głównie na danych statystycznych zawartych w Roczniku Statystycznym Rolnictwa z roku 2013.

2. Rola gleby w funkcjonowaniu ekosystemu

Definicja gleby według wielu autorów jest opisywana jako twór powstały ze zwietrzeliny skalnej oraz przypowierzchniowych warstw skorupy ziemskiej. Powstanie gleby przypisywane jest natomiast działalności czynników glebotwórczych, do których zalicza się wpływ klimatu, wody, biosfery, rzeźby terenu oraz czasu. Istotny wpływ na kształtowanie się gleby ma również działalność człowieka, co najbardziej jest widoczne na terenach użytkowanych rolniczo. Gleba pełni istotną funkcję w żywieniu każdej rośliny ze względu na zachowanie odpowiedniej ilości oraz formy składników pokarmowych, a także niezbędnych do utrzymania wzrostu wody, ciepła oraz tlenu [7].

Do głównych funkcji jaką pełni gleba w funkcjonowaniu ekosystemu zalicza się produkcję biomasy dostarczającej pożywienie dla wszystkich organizmów żywych stanowiąc zarazem główne źródło pokładów energetycznych oraz surowców odnawialnych. Dzięki posiadaniu właściwości buforujących gleba posiada również możliwość usunięcia zanieczyszczeń w niej występujących. Za wszelkie przemiany biochemiczne oraz procesy mineralizacji zachodzące w glebie są odpowiedzialne mikroorganizmy glebowe. Dodatkową funkcją gleby jest możliwość gromadzenia w niej ogromnej puli genów, zapewniając utrzymanie naturalnego stanu środowiska [8].

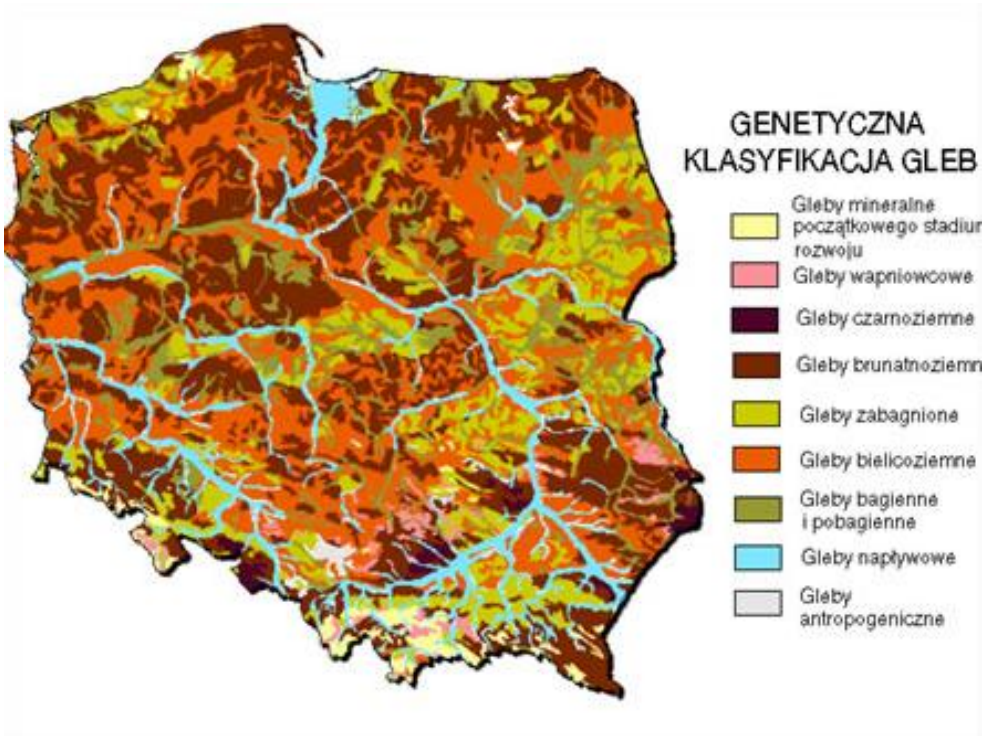
Poza przyrodniczą funkcją jaką pełni gleba w ekosystemie, pełni ona wiele funkcji bezpośrednio związanych z działalnością człowieka. Główną z nich jest zapewnienie odpowiedniego gruntu pod budownictwo związane z użytkowaniem przemysłowym, gospodarczym, mieszkaniowym, drogowym, rekreacyjno-sportowym lub miejscem składowania różnego rodzaju odpadów. Poza tym, gleba dostarcza również wiele surowców mineralnych, takich jak na przykład węgiel lub ropa naftowa bez których rozwój gospodarczy każdego kraju nie mógłby rozwijać się [8].

Spośród wyżej wymienionych funkcji gleby jej produkcyjność jest niewątpliwie najważniejsza. Dla zachowania dobrego stanu zdrowia wszystkich organizmów żywych produkcyjność gleb jest jednak uzależniona w dużej mierze od jej właściwości fizyko-chemicznych oraz biologicznych. Jedynie właściwe przeznaczenie gleby do danego sposobu

jej użytkowania może zapewnić prawidłowy rozwój gospodarowania gruntami, zgodny z zasadą zrównoważonego rozwoju, zapobiegając zarazem ich degradacji [9].

3. Charakterystyka gleb Polski

Polska należy do krajów leżących w strefie klimatu umiarkowanego. Zgodnie z warunkami klimatycznymi oraz szatą roślinną, gleby w naszej kraju charakteryzują się dużą różnorodnością (Rys. 1). Prawie 75% gleb występujących w Polsce zajmują gleby brunatne i płowe oraz gleby rdzawe i bielicowe. Niecały 1% powierzchni Polski zajmują czarnoziemy. Poza glebami strefowymi, śródstrefowymi (rędziny, czarne ziemie, mady, gleby torfowe, mułowe-bagienne, murszowe), inicjalnymi występują również gleby słabo wykształcone. Znaczny obszar najczęściej występujący punkowo zajmują gleby antropogeniczne związane z działalności człowieka zaliczane do gleb pozastrefowych [10].



Rysunek 1. Genetyczna klasyfikacja gleb

Źródło: http://www.geografia24.eu/index.php?strona=_opracowania/geo_270ty_g

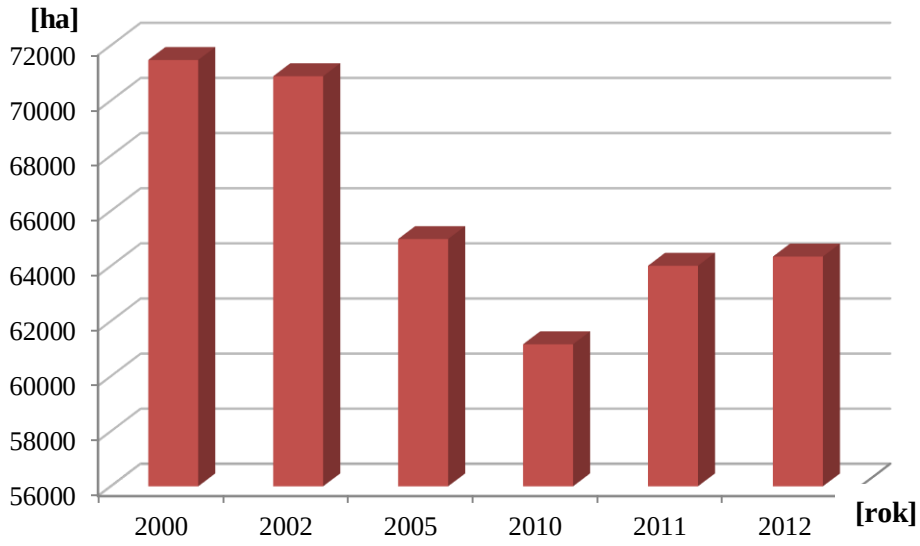
Proces tworzenia się gleb oraz ich przekształceń w największym stopniu jest uzależniony od typu skały macierzystej. Skałami macierzystymi dla większości gleb występujących w naszym kraju są osady glacjalne, które różną się między sobą składem granulometrycznym jak i mineralno-chemicznym [11].

W porównaniu z glebami europejskimi gleby Polski są stosunkowo mało zasobne. Ich przydatność do wykorzystania produkcyjnego określa VI klas bonitacyjnych, z których

największą powierzchnię zajmują gleby o słabszej jakości należące do klas od IV do VI. Ponad 60% gleb Polski stanowią użytki rolne, ponad 30% lasy, natomiast niecałe 2% nieużytki. Najwyższym wykorzystaniem rolniczym charakteryzują się tereny Wyżyny Lubelskiej, Niziny Południowowielkopolskiej, a także tereny Żuław Wiślanych [12].

4. Przyczyny degradacji gleb w Polsce w latach 2000-2012

W miarę postępującego rozwoju gospodarczego w naszym kraju stan jakości gleb uległ zmianom. Jak przedstawia poniże zestawienie (Rys. 2) w latach 2000-2012 w Polsce można było zauważyć znaczne zmniejszenie obszarów zdegradowanych i zdewastowanych. Z ponad 7000 ha odnotowanych w roku 2000 powierzchnia omawianych terenów zmniejszyła się do poziomu około 6400 ha. Najmniejszy udział obszarów zdegradowanych i zdewastowanych zanotowano w roku 2010, gdzie powierzchnia ta wyniosła ponad 6000 ha [13].

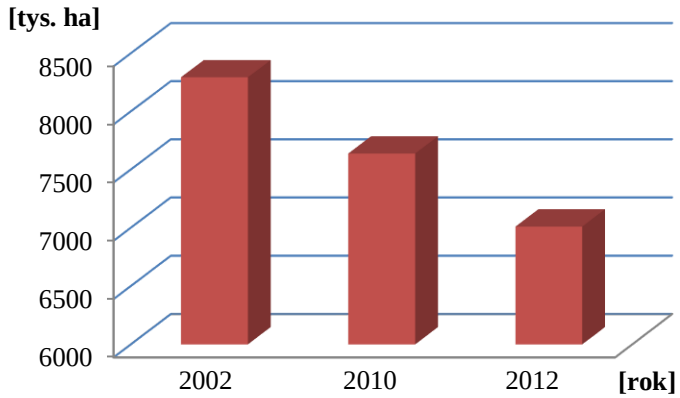


Rysunek 2. Powierzchnia gruntów zdegradowanych i zdewastowanych w Polsce w latach 2000-2012

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Witkowski J., Dmochowska H.: Rocznik Statystyczny Rolnictwa, Roczniki Branżowe. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa: 2013.

Jedną z głównych przyczyn dość dużej ilości gruntów zdegradowanych w naszym kraju jest proces erozji wodnej, eolicznej, oraz ruchów masowych. Spośród czynników antropogenicznych wpływających na degradację gleb istotne znaczenie ma wpływ gospodarki rolniczej. Zmiany jakie zostały zaobserwowane na przestrzeni czasu to zmniejszenie się warstwy próchnicznej za przyczyną wypłukiwania oraz akumulacji szkodliwych substancji płynnych stanowiących produkt uboczny działalności poprzemysłowej [14]. Według [11] prawie o 20% zawartości węgla organicznego w polskich glebach uległo zmniejszeniu.

Główną przyczyną takiego stanu upatruje się w zmniejszeniu ilości zasiewów roślin motylkowych, co najlepiej obrazuje poniższy rysunek (Rys. 3).



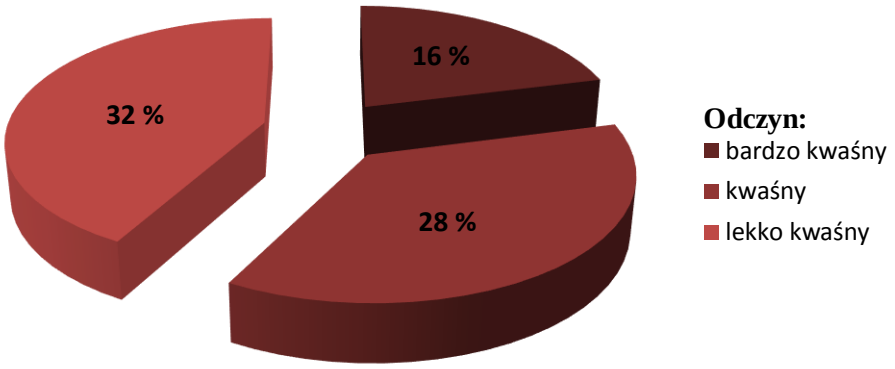
Rysunek 3. Powierzchnia zasiewów zbóż w Polsce w latach 2002-2012

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Witkowski J., Dmochowska H.: Rocznik Statystyczny Rolnictwa, Roczniki Branżowe. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa: 2013.

Zmniejszenie zawartości substancji próchnicznej jest również przyczyną zmian w sposobie nawożenia polegającej na minimalizacji nawozów organicznych na rzecz nawozów mineralnych. W wyniku nadmiernego stosowania nawożenia NPK zostaje zaburzony ich prawidłowy stosunek do pozostałych składników występujących w glebie, co prowadzi do zmniejszenia urodzajności plonów. Kolejną przyczynę takiego stanu upatruje się w intensywnym sposobie gospodarowania powodującego tzw. zmęczenie gleby, głównie w wyniku zasiewów monokultur oraz stosowania ciężkiego sprzętu do wykonywania prac polowych. Na zmniejszenie zawartości próchnicy w glebie wpływają również nieumiejętnie przeprowadzone melioracje odwadniające, czego skutkiem jest trwała degradacja użytków zielonych [15].

Poza tym, stwierdza się również zwiększenie zakwaszenia gleb, gdyż ponad 70% Polskich gleb posiada odczyn kwaśny. Według województw w latach 2006-2012 procent gleb bardzo kwaśnych stanowił 16%, kwaśnych 28%, natomiast lekko kwaśnych ponad 30% powierzchni naszego kraju (Rys. 4) [13]. Poza naturalnymi właściwościami związanymi z umiejscowieniem naszego kraju oraz typem skały glebotwórczej danej gleby zakwaszenie gleb jest spowodowane niektórymi nawozami, do których zalicza się m.in. superfosfat. Wynikiem zbyt niskiego odczynu gleby wiele substancji toksycznych ulega uruchomieniu, które następnie zostają pobierane przez rośliny. W miarę zmniejszania się pojemności sorpcyjnej w glebie, charakterystycznej dla gleb lekkich toksyczność ta ulega wzrostowi. Jednym z różnego rodzaju substancji toksycznych występujących w glebie są produkty

naftowe, które najczęściej są spotykane niedaleko zakładów przemysłowych, w miastach oraz w miejscach wydobywania ropy naftowej. Degradacja gleby przez tego typu substancje prowadzi do zmniejszenia ilości powietrza w glebie przez co mikroflora glebowa wykazuje się mniejszą aktywnością, a nawet jej zupełnym zanikiem [16].



Rysunek 4. Udział gleb zakwaszonych w Polsce w latach 2006-2012

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Witkowski J., Dmochowska H.: Rocznik Statystyczny Rolnictwa, Roczniki Branżowe. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa: 2013.

Istnieje również wiele miejsc, gdzie gleby posiadają zwiększone ilości metali ciężkich, jednak ilość tych gleb jest niewielka w skali powierzchni naszego kraju. Największa ich ilość znajduje się na terenie województwa śląskiego. Głównie zanieczyszczenie metalami ciężkimi gleb dotyczy ołowiu, kadmu, rtęci, arsenu i miedzi. Istotne znaczenie w zanieczyszczeniu gleby przypisuje się również metalom śladowym, węglowodorom aromatycznym oraz radionuklidom [17].

Inną przyczyną degradacji gruntów jest ich alkalizacja, która w Polsce występuje lokalnie. Najczęstszymi miejscami występowania tego problemu są zarówno tereny miejskie jak i przemysłowe, gdzie za alkalizację gleb są odpowiedzialne nawiewy pyłów z cementowni, wapienników czy też ze składowisk żużli i popiołów elektrownianych. Gleby zalkalizowane zmniejszą pobór mikroelementów przez co dopowiadają do zaburzenia procesów wzrostowych roślin [18].

Rozwój gospodarki leśnej, a w szczególności dobór struktury gatunkowej do typów siedliskowych nie został odpowiednio dopasowany. W glebach leśnych z przewagą lasów iglastych występujących w naszym kraju uwidaczniają się procesy bielicowania, co istotnie pogarsza jakość tych gleb [19].

Obszary zurbanizowane w Polsce jak i na świecie odznaczają się większym stopnień degradacji. Jedną z form przekształceń gleby są jej zmiany fizyczne, których główną

przyczyną jest budowa budynków o przeznaczeniu mieszkaniowym lub przemysłowym, a także budowa dróg. Znaczącą degradację gruntów w Polsce powodują również działania związane z wydobywaniem surowców mineralnych, głównie węgla brunatnego oraz kamiennego. Degradacja gleb wynikająca z wyżej wymienionych przyczyn doprowadza do drastycznego zniszczenia naturalnego profilu glebowego poprzez jego osunięcie lub zmieszanie materiałów budowlanych w glebą [20].

Nie tylko budowa ale również funkcjonowanie mieszkań, a w szczególności zakładów przemysłowych stanowi zagrożenie dla terenów sąsiadujących. W Polsce najbardziej niebezpiecznym rodzajem przemysłu pod względem zanieczyszczenia powietrza, a następnie gleby jest przemysł hutniczy metali kolorowych, żelaza, oraz przemysł metalurgiczny. Znaczący wpływ ma również emisja zanieczyszczeń pochodząca z działalności energetyki konwencjonalnej opartej na spalaniu głównie węgla brunatnego i kamiennego, a także pyły z cementowni oraz zakładów wapienniczych. Wzmożenie zanieczyszczenia powietrza, jest również spotęgowane wzrostem pojazdów komunikacyjnych, które w największym stopniu w Polsce zanieczyszczają gleby terenów miejskich ale również gleby znajdujące się wzdłuż dróg szybkiego ruchu [21].

Punkową degradację gruntów w Polsce stanowią dzikie wysypiska odpadów komunalnych lub przemysłowych, a także osadów ściekowych, które w wyniku nieprawidłowego zagospodarowania wpływają na zmiany właściwości fizyko-chemicznyh oraz biologicznych gleb [22].

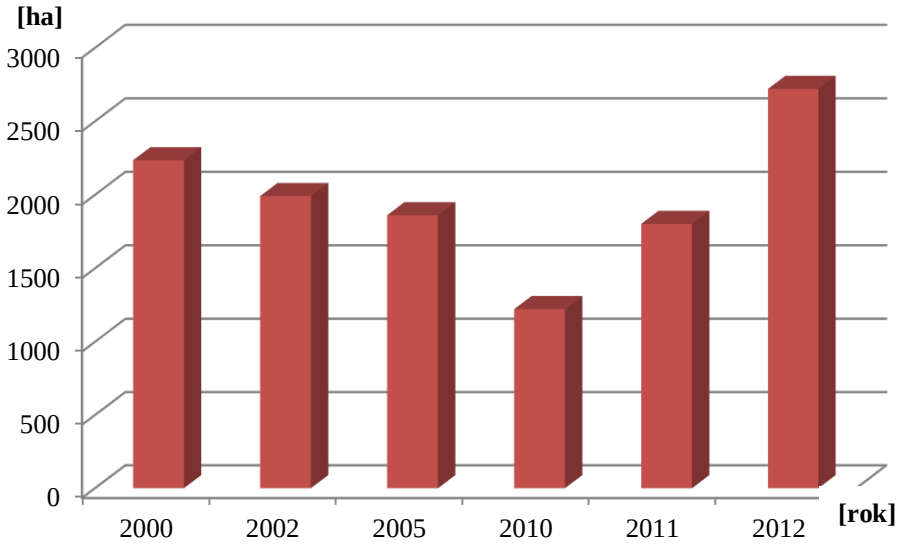
5. Rekultywacja gruntów w Polsce w latach 2000-2012

W wyniku dość dużej powierzchni gruntów zdegradowanych w Polsce, czego przyczyną był rozwój rolnictwa i przemysłu obserwowany w latach wcześniejszych niż omawiany okres czasowy, grunty te w myśl ustawy o ochronie gruntów rolnych i leśnych z dnia 3 lutego 1995 roku zostały poddane zabiegom rekultywacyjnym. Obowiązek rekultywacji gruntu został nałożony nie na państwo, lecz na każdego kto jest odpowiedzialny za spowodowanie degradacji gruntu, którego jest właścicielem [23].

Przywrócenie wartości użytkowej gruntu zdegradowanego jest jednak procesem złożonym. Składa się na niego ukształtowanie powierzchni oraz regulacja stosunków wodnych, które istotnie wpływają na poprawę właściwości gruntu pod względem fizycznym jak i chemicznym. Zabiegi te polegają również na odpowiednim zastosowaniu zabiegów przeciwerozyjnych oraz na właściwym zagospodarowaniu terenu. Przed podjęciem decyzji wyboru kierunku rekultywacji niezbędne jest ustalenie przyczyn degradacji terenu oraz

ustalenie rodzaju czynnika, który za to odpowiada. Istotnym jest, również ustalenie zasięgu degradacji zarówno pod względem zasięgu obszarowego jak i objętościowego [24].

W latach 2000-2012 w Polsce powierzchnia terenów zrekultywowanych znacząco wzrosła (Rys. 5). Od roku 2000 do 2010 powierzchnia ta uległa niewielkiemu spadkowi, lecz po roku 2010 zaczęła ponownie wzrastać. W roku 2012 obszar gruntów zrekultywowanych wyniósł 2720 ha [13].



Rysunek 5. Powierzchnia gruntów zrekultywowanych w Polsce w latach 2000-2012

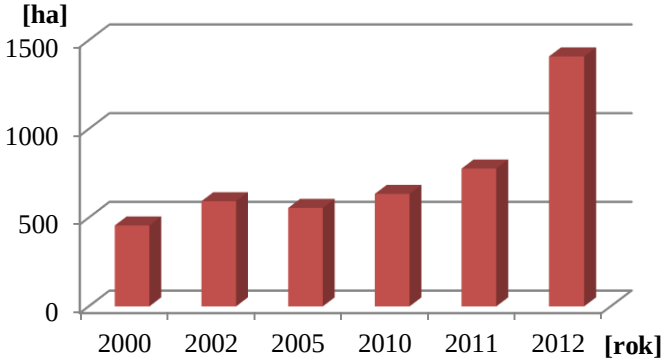
Źródło: Opracowanie własne na podstawie Witkowski J., Dmochowska H.: Rocznik Statystyczny Rolnictwa, Roczniki Branżowe. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa: 2013.

Kierunek rekultywacji terenu, który ma zostać poddany zabiegom rekultywacyjnym w dużej mierze jest uzależniony od sposobu jego użytkowania. W związku z tym, rozróżnia się kierunek rekultywacji rolny, leśny, wodny oraz specjalny z głównym nastawieniem na wykorzystanie rekreacyjno-sportowe [25].

W zależności od celu jakiemu ma służyć teren zrekultywowany określenie poziomu degradacji jest różne. Większe wymogi są stawiane dla gruntów o przeznaczeniu rolniczym, czy rekreacyjno-sportowym, gdzie istnieje większe ryzyko bezpośredniego wpływu zanieczyszczeń danego gruntu na organizmy żywe, głównie na człowieka. Mniejszymi wymogami odznaczają się tereny degradacji przemysłowej. Wybór kierunku rekultywacji w głównej mierze jest uzależniony od właściciela danego gruntu. Jednakże wybór kierunku rekultywacji terenu zdegradowanego nie powinien odbiegać od założeń planu zagospodarowania przestrzennego obszaru na jakim się znajduje. Kierunek rekultywacji powinien przede wszystkim uwzględniać wszelkie zasady ochrony środowiska nie tylko na

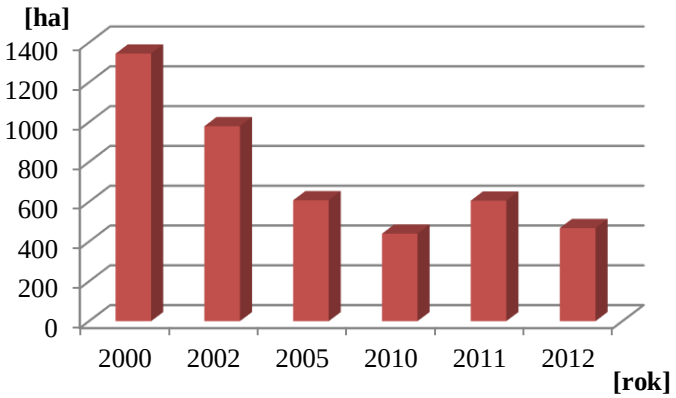
obszarze poddanym rekultywacji, ale również nie powinien negatywnie wpływać na tereny z nim sąsiadujące [26].

Głównym kierunkiem rekultywacji gruntów zdegradowanych w Polsce jest kierunek rolny oraz leśny. Zastosowanie rekultywacji w kierunku rolnym w przedziale czasowym od 2000-2012 roku istotnie wzrosło, w przeciwieństwie do malejącego zastosowania kierunku leśnego (Rys. 7). W roku 2012 powierzchnia obszarów zrekultywowanych w kierunku rolnym wyniosła prawie 1400 ha, gdzie w porównaniu do roku 2000 wynosiła ona zaledwie ponad 400 ha (Rys. 6) [13].



Rysunek 6. Powierzchnia gruntów zrekultywowanych w kierunku rolnym w Polsce w latach 2000-2012

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Witkowski J., Dmochowska H.: Rocznik Statystyczny Rolnictwa, Roczniki Branżowe. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa: 2013.



Rysunek 7. Powierzchnia gruntów zrekultywowanych w kierunku rolnym w Polsce w latach 2000-2012

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Witkowski J., Dmochowska H.: Rocznik Statystyczny Rolnictwa, Roczniki Branżowe. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa: 2013.

Wzrost powierzchni gruntów zrekultywowanych w latach 2000-2012 był nie tylko spowodowany nakazem naprawienia wyrządzonych szkód środowisku glebowemu określonych w polskim prawodawstwie ale również w prawie unijnym [27]. Wzrost gruntów poddanych kierunkowi rekultywacji rolnej jest natomiast spowodowany równie większą możliwością wykorzystania takich terenów w celu zwiększenia produkcji roślinnej

w porównaniu z innymi kierunkami rekultywacji. Drugim istotnym bodźcem mającym wpływ na wzrost wykorzystania tego kierunku rekultywacji jest ukształtowanie terenu naszego kraju, które niewątpliwie sprzyja rozwojowi rolnictwa. Zatem przekształcenie terenów zdegradowanych na ich rolnicze wykorzystanie jest jak najbardziej pożądane z uwagi na rozwój gospodarczy naszego kraju [28].

6. Wnioski

1. Główną przyczyną degradacji gruntów w Polsce jest działalność rolnicza oraz przemysłowa.
2. Największą powierzchnią gruntów zdegradowanych odznaczają się tereny południowej Polski, będące miejscem wydobywania wielu surowców jak i znacznej liczby funkcjonujących zakładów przemysłowych.
3. W latach 2000-2012 powierzchnia gruntów zdegradowanych i zdewastowanych w Polsce istotnie zmalała, na co istotnie wpłynęły polskie oraz unijne unormowania prawne.
4. W tym samym przedziale czasowym istotna powierzchnia gruntów została poddana zabiegom rekultywacyjnym, głównie w kierunku rolnym oraz leśnym.

Literatura

1. Bender J., Gilewska M.: *Rekultywacja w świetle badań i wzmożeń.* Roczniki Gleboznawcze 55(2), 2004.
2. Florkiewicz E,: *Nowe zasady naprawy szkód w środowisku*. Problemy Ocen Środowiskowych 4(39), 2007.
3. Siuta J., Żukowski B.: *Rozwój i potencjalne zagrożenia agroekosystemów*. Część IV. Zagrożenia Agroekosystemów, 2010.
4. Winiarski J.: *Efekty ekonomiczne i ekologiczne wprowadzenia nowoczesnej technologii w energetyce (na przykładzie elektrociepłowni).* Energetyka i Ekologia 5, 2005.
5. Górski M.: *Prawna ochrona powierzchni ziemi i odpowiedzialność za szkody wyrządzone w powierzchni ziemi.* Geologia 35(1), 2009.
6. Goszcz A., Goszcz R.: *Problemy rekultywacji terenów zdegradowanych przez przemysł wydobywczy.* Konferencja naukowo techniczna „Zagospodarowanie gruntów zdegradowanych. Badania Kryteria Oceny Rekultywacja", Instytut Techniki Budowlanej, Mrągowo, 2002.
7. Cudzik A., Białczyk W., Czarnecki J., Brennesthul M.: *Analiza wybranych właściwości gleby w różnych technologiach uprawy.* Inżynieria Rolnicza 4, 2011.

8. Mocek A., Owczarzak W.: *Gleba jako naturalne środowisko przyrodnicze*. Nauka Przyroda Technologie 4(6), 2010.
9. Kordas L.: *Nowoczesne tendencje w uprawie roli.* Materiały konferencyjne nt. Uproszczenia w uprawie roli jako forma zwiększenia efektywności produkcji roślinnej, 2002.
10. Dobrzański B., Siuta J., Strzemski M.: *Zarys charakterystyki gleb polski*. Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1978.
11. Skłodowski P., Bielska A.: W*łaściwości i urodzajność gleb Polski-podstawą kształtowania relacji rolno-środowiskowych.* Woda Środowisko Obszary Wiejskie 9, 4(28), 2009.
12. Siuta J., Żukowski B.: *Degradacja i rekultywacja powierzchni ziemi w Polsce*. IOŚ, Warszawa, 2008.
13. Witkowski J., Dmochowska H.: *Rocznik Statystyczny Rolnictwa, Roczniki Branżowe.* Główny Urząd Statystyczny. Warszawa, 2013.
14. Pranagal J.: *Wpływ systemu uprawy na zawartość węgla organicznego w glebie.* Annales UMCS, Sec. E 59 1 1, 2004.
15. Zadroga B., Olańczuk-Neyman K.: *Ochrona i rekultywacja podłoża gruntowego*. Wyd. Politechniki Gdańskiej, 2001.
16. Filipek T., Skowrońska M.: *Aktualnie dominujące przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb użytkowanych rolniczo w Polsce*. Acta Agrophysica 20(2), 2013.
17. Grodzińska K., Szarek-Łukaszewska G.: *Hałdy cynkowo-ołowiowe w okolicach Olkusza-przeszłość, teraźniejszość i przyszłość.* Kosmos-problemy nauk biologicznych 51(2), 2002.
18. Jakubiak M., Śliwka M.: *Zagospodarowanie i rekultywacja terenów o podwyższonym zasoleniu zdegradowanych w wyniku działalności górniczej*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi 24(3), 2008.
19. Hołubowicz-Kliza G.: *Wapnowanie gleb w Polsce*. Instytut Nawożenia i Gleboznawstwa. Państwowy Instytut Badawczy, 2006.
20. Maciejewska A.: *Rekultywacja i ochrona środowiska w górnictwie odkrywkowym*. Politechnika Warszawska, 2000.
21. Karczewska A.: *Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych*. Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław, 2008.

22. Strzyszcz Z.: *Ocena przydatności i zasady stosowania różnorodnych odpadów do rekultywacji zwałowisk oraz terenów zdegradowanych działalnością przemysłową*. Prace i Studia IPIŚ-PAN 60, 2004.
23. Pałasz J.: *Uwarunkowania organizacyjno-prawne procesów rekultywacji i rewitalizacji terenów poprzemysłowych w Polsce*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria Organizacja i Zarządzanie 62, 2012.
24. Ostręga A., Uberman R.: *Kierunki rekultywacji i zagospodarowania – sposób wyboru, klasyfikacja i przykłady.* Górnictwo i geoinżynieria 34(4), 2005.
25. Mocek-Płóciniak A.: *Biologiczna rekultywacja terenów zdegradowanych po eksploatacji węgla brunatnego i rud miedzi.* Nauka Przyroda Technologie 8(3), 2014.
26. Kowaliński S., Laskowski S., Roszczyk E., Szerszeń L.: *Wstępne wyniki badań nad wpływem zadymienia i zapylenia na gleby i rośliny w rejonie huty miedzi Głogów.* Materiały Sesji Naukowej pt. „Wykorzystanie i ochrona środowiska ziem południowo-zachodnich Polski". PAN, Wrocław, 1974.
27. Malewski J., Kaźmierczak U.: *Koncepcja systematyki kierunków rekultywacji.* Kopaliny Pospolite 7, 2001.
28. Węglowski M., Jarczewski W.: *Uwarunkowania prawne rewitalizacji terenów zdegradowanych w tym poprzemysłowych w województwie śląskim*. Instytut Rozwoju Miast, Kraków, 2010.

Strona internetowa:*http://www.geografia24.eu/index.php?strona=_opracowania/geo_270ty_g*

mgr Diana Mańko[1], dr hab. Anna Zdziennicka
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Katedra Chemii Fizycznej
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin
e-mail: [1]manko_diana@interia.pl

Surfaktanty a środowisko – zagrożenia i ochrona

Słowa klucze: *związki powierzchniowo czynne, biodegradowalność, toksyczność, biosurfaktanty*

Streszczenie: Celem niniejszej pracy było określenie wpływu surfaktantów na środowisko naturalne w oparciu o dane literaturowe dotyczące biodegradowalności i toksyczności tej grupy związków chemicznych. Określono zagrożenia jakie niesie ze sobą stosowanie ogromnych ilości surfaktantów syntetycznych otrzymywanych na bazie substratów ropopochodnych, które ze względów ekonomicznych zdominowały rynek związków powierzchniowo czynnych. Wyjaśniono ogromny popyt na surfaktanty wynikający ze stosowania ich w niemal każdej dziedzinie życia i działalności człowieka (życiu codziennym, przemyśle, rolnictwie, medycynie, ochronie środowiska) co jest przyczyną problematycznej ilości tych związków dostającą się rokrocznie do środowiska. Dokonano opisu właściwości fizykochemicznych i użytkowych surfaktantów związanych ze specyficzną budową ich cząsteczek. W pracy scharakteryzowano również związki powierzchniowo czynne pochodzenia naturalnego (biosurfaktanty), wytwarzane przede wszystkim na drodze syntez mikrobiologicznych przez różnego rodzaju bakterie, grzyby i drożdże, przedstawiając je jako ekologiczną alternatywę dla klasycznych związków powierzchniowo czynnych ze względu na ich biokomaptybilność środowiskową i cenne właściwości. Szczególną uwagę zwrócono na możliwość bezpiecznego stosowania naturalnych surfaktantów w technologiach środowiskowych służących eliminacji substancji szkodliwych z zanieczyszczonych wód i gleb.

1. Wstęp

Środowisko naturalne jest ogółem powiązanych ze sobą ożywionych i nieożywionych elementów przyrody, które wzajemnie się przenikają i wpływają na siebie. Człowiek jest elementem tego układu i wchodzi ze środowiskiem w ciągłą interakcję, korzysta z jego zasobów, ale także i sam wywiera na nie znaczący wpływ [1]. Niestety zazwyczaj wpływ ten jest negatywny, a część przyrody, która do tej pory nie została przekształcona przez człowieka stanowi obecnie niewielki procent powierzchni naszego globu.

Człowiek stworzył własne, sztuczne środowisko, w którym elementy pochodzenia antropogenicznego dominują nad naturalnymi. Jego działalność związana z rozwojem cywilizacyjnym, przemysłowym, gospodarczym i rolniczym oraz postępem technologicznym doprowadziła do naruszenia naturalnej równowagi istniejącej w przyrodzie i stała się dla niej poważnym zagrożeniem. Rokrocznie działalność człowieka powoduje coraz większe zmiany w niemal każdym elemencie ekosystemu, od powietrza zanieczyszczanego gazami, które powodują powstawanie dziury ozonowej, kwaśnych deszczy, czy efektu cieplarnianego, przez

glebę, do której wprowadzane są toksyczne substancje prowadzące do jej erozji, wyjaławiania i zakwaszania, aż po wody zarówno podziemne jak i powierzchniowe, w których stopniowo zamiera życie m.in. na skutek eutrofizacji antropogenicznej wywoływanej doprowadzanymi do nich zanieczyszczeniami [1,2].

Wraz ze wzrostem świadomości człowieka w zakresie negatywnych skutków jego działań oraz pojawieniem się słusznych obaw, że tak intensywna ingerencja w otaczający nas świat może być w przyszłości katastrofalna w skutkach, od lat realizowane są różne strategie mające na celu ochronę naszego ekosystemu. Jedną z nich jest strategia zrównoważonego rozwoju (ekorozwoju), która w Polsce zyskała rangę konstytucyjną i zgodnie z ustawą z dnia 27 kwietnia 2011 roku „Prawo ochrony środowiska" zakłada wprowadzanie tylko takich zmian społeczno-gospodarczych, które nie będę naruszały równowagi przyrody i umożliwią przetrwanie jej zasobów dla przyszłych pokoleń [2]. Ponadto intensywnie poszukuje się skutecznych sposobów na zapobieganie bądź ograniczanie szkodliwych dla środowiska skutków społecznej i gospodarczej działalności człowieka oraz eliminowanie bądź unieszkodliwianie zanieczyszczeń powstałych w jej wyniku.

Zanieczyszczenia trafiające do środowiska mogą różnić się między sobą m.in. stanem skupienia, toksycznością czy podatnością na biodegradację. W gruncie rzeczy jednak jedną z ważniejszych kwestii jest niekoniecznie jakość, ale ilość substancji szkodliwych trafiających do wód, gleb, czy powietrza, gdyż toksyczność związków i ich podatność na biodegradację są w znacznym stopniu zależne od stężenia w jakim występują one w środowisku.

Czołową pozycję wśród związków chemicznych produkowanych na szeroka skalę zajmują związki powierzchniowo czynne. Wytwarzane są one w milionach ton rocznie, a ich produkcja stale wzrasta ze względu na wykorzystywanie w niemal każdej dziedzinie życia i działalności człowieka [3]. Większość surfaktantów produkowana jest na drodze syntez chemicznych z surowców pochodzących z przeróbki ropy naftowej co wpływa na ich niską biodegradowalnością (czas rozkładu tych związków przez mikroorganizmy jest długi, a degradacja niecałkowita). Związki takie dostając się do środowiska kumulują się w glebie i wodzie, a wraz ze wzrostem ich stężenia zwiększa się również ich toksyczność [4].

Istnieją różne metody umożliwiające usuwanie związków powierzchniowo czynnych z zanieczyszczonych ścieków, zbiorników wodnych i gleb są one jednak trudne do realizowania na szeroką skalę i przede wszystkim nieopłacalne ze względu na dużą ilość i różnorodność surfaktantów trafiających do środowiska z różnych źródeł. Zamiast usuwania substancji powierzchniowo czynnych ze środowiska postanowiono, więc skupić się na poszukiwaniu takich związków, które przy zachowaniu korzystnych właściwości użytkowych

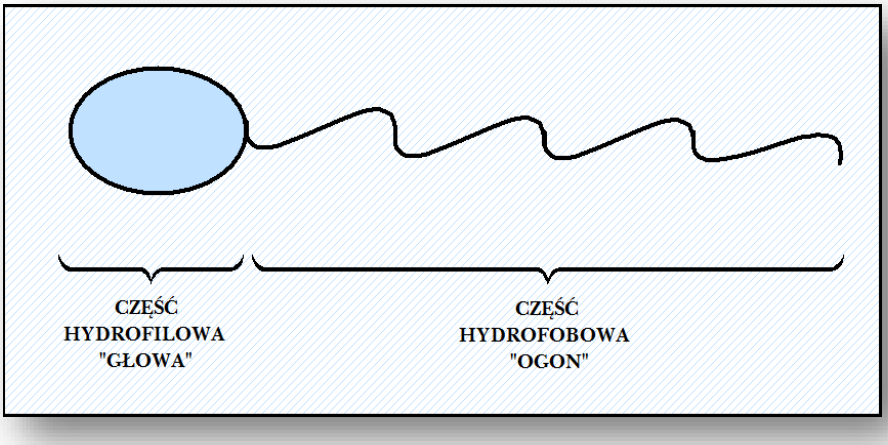
prezentowanych przez surfaktanty syntetyczne charakteryzowałyby się dodatkowo wyższą od nich biodegradowalnością i niższą toksycznością [5]. Taką alternatywę dla klasycznych związków powierzchniowo czynnych upatruje się w m.in. w biosurfaktantach – amfifilowych związkach pochodzenia naturalnego.

Wśród tendencji proekologicznych w dziedzinie związków powierzchniowo czynnych wymienia się także: możliwość wytwarzania surfaktantów na bazie surowców odnawialnych, produkcję związków przy użyciu technologii mniej uciążliwych dla środowiska naturalnego, zwiększanie produkcji środków (zawierających w swoim składzie surfaktanty) w formie bardziej skoncentrowanej, tj. płyny, proszki, a także eliminowanie z ich receptury innych składników szkodliwych dla środowiska i zastępowanie ich takimi, które są dla niego bardziej bezpieczne [5] np. zeolity są ekologicznymi zamiennikami fosforanów stosowanych do tej pory w środkach piorących jako dodatki o działaniu zmiękczającym, a które przyczyniały się do wzmożonej eutrofizacji wód [6].

2. Budowa surfaktantów

Surfaktanty (ang. *surface active agents*) stanowią bardzo dużą grupę związków powierzchniowo czynnych (ZPC) [5] zróżnicowanych, zarówno pod względem strukturalnym jak i prezentowanych właściwości fizykochemicznych i użytkowych.

Są to substancje o amfifilowej (dwubiegunowej, asymetrycznej) budowie cząsteczki. W ich strukturze wyróżnić można część hydrofilową (lipofobową) potocznie zwaną „głową”, nadającą surfaktantom rozpuszczalność w wodzie i innych rozpuszczalnikach polarnych, a także wykazującą powinowactwo do faz polarnych oraz część hydrofobową (lipofilową) występującą pod postacią tak zwanego „ogona”, rozpuszczalnego w olejach i innych cieczach niepolarnych i wykazującego powinowactwo do faz niepolarnych [7]. Schematycznie strukturę cząsteczki surfaktantu przedstawiono na rysunku 1.



R ysunek 1. Schemat budowy cząsteczki surfaktantu

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [5]

Polarną „głowę" cząsteczki surfaktantu stanowi zazwyczaj fragment o charakterze rozpuszczalnej w wodzie soli organicznej (w przypadku klasycznych surfaktantów jest to najczęściej reszta kwasowa bądź zasadowa). Do najważniejszych grup kwasowych należą:

- grupa karboksylowa: –COOH,
- grupa sulfonowa: $–SO_3H$,
- grupa siarczanowa: $–OSO_3H$,
- grupa fosforanowa: $–OPO(OH)_2$.

Natomiast wśród najważniejszych grup zasadowych wymienia się:

- I° grupę aminową: $–NH_2$,
- II° grupę aminową: –NHR,
- III° grupę amoniową: $[–NR_3]^+$,
- grupę pirydynową: $[–NC_5H_5]^+$.

W cząsteczkach związków powierzchniowo czynnych występują również grupy, które nie tworzą soli są to np. grupy: alkoholowe (–OH), tiolowe (–SH), etoksylowe ($–OCH_2CH_2–$), propoksylowe ($–OCH_2(CH_3)CH–$) [5]. Ilość grup hydrofilowych w cząsteczce surfaktantu, jak również ich rodzaj i położenie wpływają zarówno na aktywność powierzchniową związku, jak i na jego rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych.

Niepolarny „ogon" cząsteczki surfaktantu stanowi łańcuch węglowodorowy (rzadziej fluorowęglowy lub siloksanowy) zawierający od 8 do 20 atomów węgla. Łańcuch ten w zależności od pochodzenia tej części cząsteczki, może być prosty (gdy prekursorami surfaktantów są oleje roślinne, kwasy tłuszczowe, tłuszcze naturalne i ich pochodne) lub rozgałęziony (dla rodników alifatycznych pochodzenia naftowego lub syntetycznego). Część

hydrofobowa może także zawierać alkilowane pierścienie aromatyczne (alkilobenzeny, alkilotolueny, alkilofenole jednoalkilowe, naftaleny dwualkilowe) lub wbudowaną pirydynę. Budowa części węglowodorowej związków powierzchniowo czynnych, zwłaszcza tych otrzymywanych na drodze syntez chemicznych, ma decydujący wpływ na ich właściwości użytkowe, a także na stopień ich toksyczności oraz podatność na biodegradację [8].

Części hydrofobowa i hydrofilowa w cząsteczkach surfaktantów mogą być ze sobą połączone bezpośrednio lub za pomocą tzw. grup łącznikowych, które występują nie tylko pomiędzy dwiema różniącymi się polarnością częściami cząsteczek, ale mogą także znajdować się wewnątrz hydrofobowego ogona w ten sposób wpływając na znaczny wzrost rozpuszczalności związku w polarnym rozpuszczalniku. Rolę grupy łącznikowej pełni grupa: estrowa (-COO-), amidowa (-CONH-), iminowa (-NH-), eterowa (-O-), tioeterowa (-S-) [5].

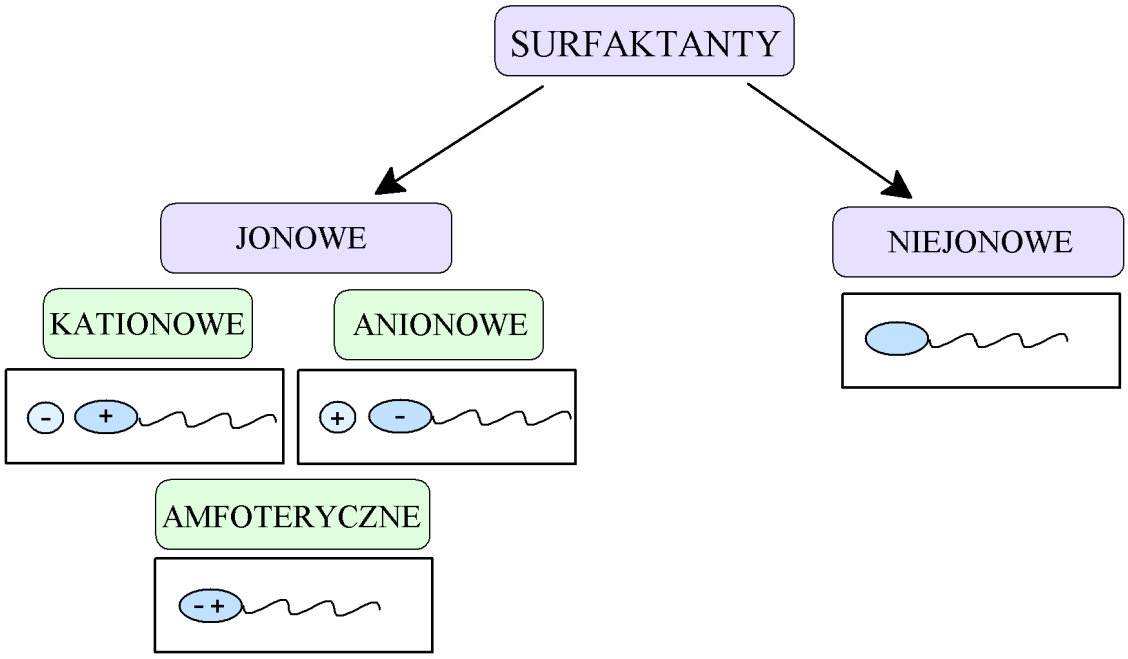
3. Klasyfikacja surfaktantów

Istnieje wiele kryteriów podziału surfaktantów ze względu na ogromną różnorodność tej grupy związków. Jednym z najbardziej ogólnych podziałów jest ten zależny od charakteru chemicznego ich grupy funkcyjnej i zdolności do dysocjacji w roztworach wodnych przedstawiony na rysunku 2. Zgodnie z tym kryterium surfaktanty podzielono na jonowe, które dysocjują w roztworach wodnych, a ich grupa funkcyjna (aktywna część cząsteczki) obdarzona jest ładunkiem oraz niejonowe o grupie funkcyjnej pozbawionej ładunku, które w roztworach wodnych nie ulegają dysocjacji [9].

W obrębie grupy surfaktantów jonowych wyróżniono dodatkowo związki anionowe, w których aktywna część cząsteczki ma ładunek ujemny, np. dodecylosiarczan sodowy (SDS) – $C_{12}H_{25}SO_4^-\,Na^+$, kationowe z grupą funkcyjną obdarzoną ładunkiem dodatnim, np. bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB) – $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ oraz amfoteryczne (obojnacze), w których aktywna część cząsteczki obdarzona jest jednocześnie ładunkiem dodatnim i ujemnym, np. betaina – $(CH_3)_3N^+CH_2COO^-$. W przypadku surfaktantów obojnaczych pH roztworu wpływa na charakter związku, który może zachowywać się jak:

- słaby surfaktant kationowy w roztworze kwaśnym tworzący jony: $R\text{-}NH_2^+\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH$,
- słaby surfaktant anionowy w roztworze zasadowym tworzący jony: $R\text{-}NH\text{-}(CH_2)_n\text{-}COO^-$.

W roztworach obojętnych surfaktanty amfoteryczne występują pod postacią jonów obojnaczych tzw. zwitterjonów: $R\text{-}NH_2^+\text{-}(CH_2)_n\text{-}COO^-$ [5].



Rysunek 2. Klasyfikacja surfaktantów według budowy chemicznej cząsteczki

Źródło: Opracowanie własne

Kolejnym niezwykle istotnym kryterium podziału surfaktantów jest źródło pochodzenia surowców wykorzystywanych do ich produkcji. Pod tym względem surfaktanty podzielono na dwie grupy [5]:

- związki otrzymywane z produktów opartych na surowcach pochodzących ze źródeł nieodnawialnych, takich jak ropa naftowa i produkty jej przeróbki, węgiel kamienny, łupki bitumiczne, gaz ziemny,
- związki otrzymywane z produktów wytwarzanych na bazie surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych tzn. olei roślinnych, tłuszczów zwierzęcych, białek i ich hydrolizatów, cukrów.

Surfaktanty ze względu na ich oddziaływanie na środowisko naturalne można podzielić na związki [5]:

- rozkładane na drodze reakcji chemicznej (np. utleniania, hydrolizy) – chemodegradowalne,
- ulegające degradacji pod wpływem działania enzymów – biodegradowlane,
- trudnodegradowalne,
- niedegradowalne.

Surfaktanty podzielono również biorąc pod uwagę ich właściwości użytkowe i możliwości zastosowania w praktyce na [5]:

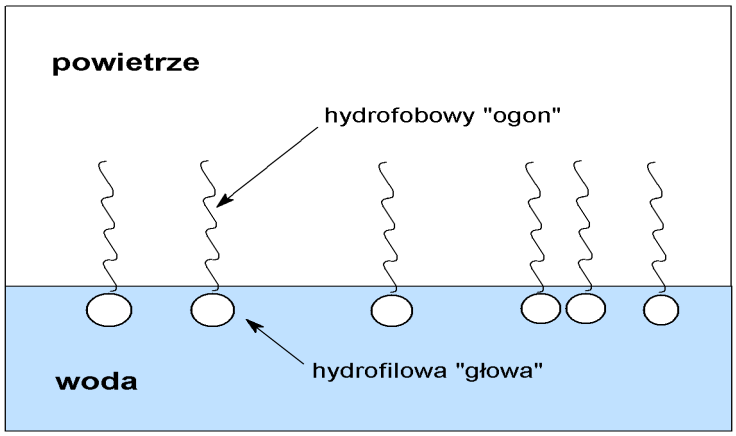
- związki zwilżające,
- związki pieniące,

- związki myjące, czyszczące i piorące,
- emulgatory,
- antyemulgatory,
- dyspergatory,
- solubilizatory.

4. Właściwości surfaktantów

Surfaktanty prezentują wiele cennych właściwości fizykochemicznych i użytkowych. Przede wszystkim dwubiegunowa budowa tych związków nadaje im tendencję do gromadzenia się na granicy dwóch niemieszających się faz w samorzutnym procesie zwanym adsorpcją [7]. Adsorpcja surfaktantów na powierzchni międzyfazowej powoduje obniżenie napięcia pomiędzy tymi fazami (napięcia powierzchniowego w przypadku granicy faz ciecz-powietrze). Siłą napędową procesu adsorpcji jest wzrost energii w układzie towarzyszący pojawieniu się w nim cząsteczek związku powierzchniowo czynnego. Minimalizacja tej energii możliwa jest poprzez ograniczenie powierzchni kontaktu pomiędzy polarnymi cząsteczkami rozpuszczalnika, a hydrofobowymi łańcuchami cząsteczek surfaktantów. Odbywa się to poprzez takie gromadzenie się cząstek ZPC na granicy faz, że hydrofobowe „ogony" ustawiają się w stronę fazy apolarnej np. oleju, powietrza, cząstki brudu natomiast hydrofilowe głowy w stronę fazy polarnej [8] (rysunek 3).

Miarą tendencji surfaktantów do adsorpcji jest zmiana standardowej swobodnej energii tego procesu. Wyznaczenie wartości tej energii pozwala na porównywanie zdolności do adsorpcji różnych związków powierzchniowo czynnych, ale też wnosi istotne informacje odnośnie możliwości zastosowania konkretnego związku w praktyce.



Rysunek 3. Cząsteczki surfaktantu zaadsorbowane na granicy faz woda-powietrze

Źródło: Opracowanie własne

Drugim procesem charakterystycznym dla surfaktantów jest micelizacja. Po przekroczeniu pewnego charakterystycznego dla dane związku stężenia, zwanego krytycznym stężeniem micelizacji (CMC), surfaktanty tworzą agregaty koloidalnych rozmiarów zwane micelami [7]. Micele mogą przyjmować różnorodne kształty (micele odwrócone, sferyczne, cylindryczne, micele w kształcie dysków, liposomy, agregaty płaskie, dwuwarstwowe, czy wielowarstwowe) i rozmiary (mikro- i makromicele różniące się liczbą agregacyjną tzn. liczbą pojedynczych cząsteczek tworzących micelę) [5,10]. Siłą napędową micelizacji, podobnie jak w procesie adsorpcji, jest wzrost energii układu [7]. Wzrost ten związany jest z nagromadzeniem się pojedynczych cząsteczek surfaktantu w objętości roztworu po tym jak cała powierzchnia międzyfazowa została już nimi pokryta i nie ma na niej miejsca dla kolejnych cząsteczek, które pojawiają się w roztworze wraz ze wzrostem stężenia związku powierzchniowo czynnego. Aby zminimalizować energię w układzie cząsteczki surfaktantu tworzą struktury, których wnętrze (rdzeń) stanowią hydrofobowe „ogony" przyciągające się za pomocą oddziaływań hydrofobowych zaś części hydrofilowe kierowane są do fazy wodnej.

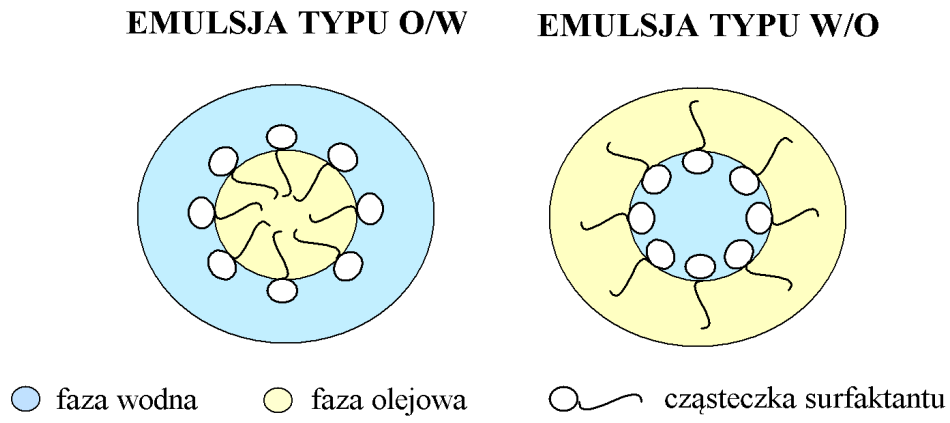
Miarą tendencji surfaktantów do tworzenia micel jest standardowa swobodna energia micelizacji. Wyznaczenie wartości tej energii pozwala na porównywanie zdolności do micelizacji różnych związków, które je tworzą. Sam proces formowania koloidalnych agregatów przez cząsteczki surfaktantów jest natomiast niezwykle ważny z punktu widzenia ich zastosowań, ponieważ większość właściwości użytkowych prezentowanych przez surfaktanty obserwowana jest przy stężeniu związku przekraczającym jego CMC.

Z amfifilową budową cząsteczek surfaktantów, zdolnościami do gromadzenia się na granicy faz oraz do tworzenia agregatów w objętości roztworu wiąże się szereg cennych właściwości technologicznych roztworów związków powierzchniowo czynnych. Do najważniejszych z nich zalicza się ich zdolności:

- myjące, piorące i czyszczące – wodne roztwory związków powierzchniowo czynnych zwane detergentami wykorzystywane są w procesach mycia, prania i czyszczenia, a ich rola jest wielokierunkowa. Przede wszystkim dodane do wody obniżają jej napięcie powierzchniowe i napięcie międzyfazowe na granicy faz brud/czyszczona powierzchnia/roztwór detergentu, a dzięki temu umożliwiają m.in. zwilżenie powierzchni czyszczonego materiału i ułatwiają oderwanie od niej cząstek brudu. Oderwany brud jest otaczany cząsteczkami surfaktantów i odpychany od czyszczonej powierzchni działaniem sił elektrostatycznych. Brud ciekły jest następnie emulgowany lub solubilizowany, a brud stały ulega dyspersji. Na każdym etapie procesu prania/mycia surfaktant odgrywa inną rolę (solubilizatora, emulgatora, dyspergatora,

zwilżacza). Ponadto umożliwia on utworzenie piany, która również zapobiega ponownemu osadzeniu się cząsteczek brudu na czyszczonej powierzchni i wraz z którą jest on następnie usuwany z kąpieli wodnej [8],

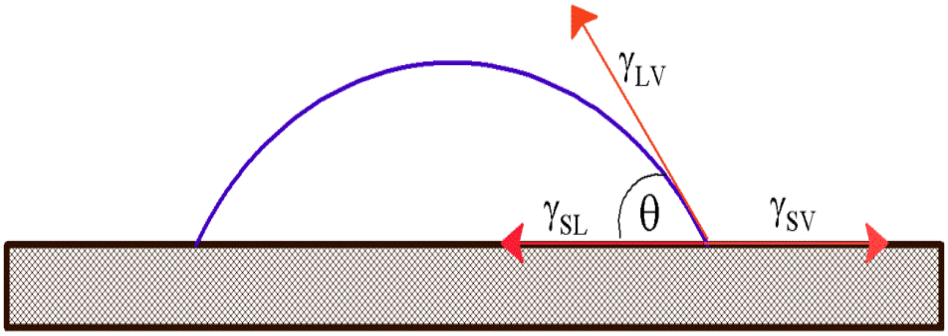
- emulgujące – układy emulsyjne składają się z co najmniej dwóch niemieszających się (lub mieszających się w ograniczonym stopniu) cieczy, z których jedna jest rozproszona w drugiej w postaci kropel. Emulsje są bardzo nietrwałe i szybko ulegają rozwarstwieniu pod wpływem działania sił odpychających pomiędzy fazami o różnej polarności. Dodatek surfaktantu, który gromadząc się na granicy tych faz tworzy na niej monowarstwę adsorpcyjną obniżając tym samym napięcie międzyfazowe, pozwala na utworzenie jednorodnych i stabilnych w czasie układów [8]. W zależności od tego czy tworzona emulsja jest typu W/O (woda w oleju), czy O/W (olej w wodzie) cząstki surfaktantu odmiennie ustawiają się na granicy niemieszających się faz, co przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Emulsje typu O/W i W/O stabilizowane cząsteczkami surfaktantu

Źródło: Opracowanie własne

- zwilżające – efektywność zwilżania ciała stałego (rozpływania cieczy po powierzchni) zależy od napięcia powierzchniowego cieczy (γ_{LV}), swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego (γ_{SV}) oraz międzyfazowej ciało-stałe ciecz (γ_{SL}). Miarą tego procesu jest kąt zwilżania (θ), czyli kąt zawarty pomiędzy płaszczyznami stycznymi do powierzchni granicznych ciało stałe-ciecz i ciecz-gaz w punkcie ich zetknięcia [5] (rysunek 5).



Rysunek 5. Kropla cieczy na powierzchni ciała stałego – kąt zwilżania (θ)

Źródło: Opracowanie własne

W zależności od wartości kąta zwilżania ciecze podzielono na całkowicie (θ=0°) i częściowo (θ < 90°) zwilżające oraz całkowicie (θ=180°) i częściowo (90° < θ < 180°) niezwilżające [5]. Im większa jest wartość kąta zwilżania dla danej cieczy na wybranej powierzchni tym słabiej jest ona przez tą ciecz zwilżana. Sposobem na poprawę właściwości zwilżających, a tym samym na uzyskanie niższych wartości kąta zwilżania, jest dodatek surfaktantu, który obniża napięcie powierzchniowe cieczy i napięcie międzyfazowe na granicy ciało stałe-ciecz w wyniku adsorpcji na tej granicy,

- pianotwórcze – piana jest koloidalnym układem składającym się z pęcherzyków gazu rozproszonych w cieczy. Absolutnie czyste ciecze nie tworzą pian, co związane jest m.in. z procesem deareacji („ucieczki" pęcherzyków gazu z cieczy). Warunkiem utworzenia stabilnej piany jest obecność w układzie związku pianotwórczego (np. surfaktantu), który adsorbuje się na granicy faz ciecz-powietrze, obniża napięcie powierzchniowe tej cieczy i zwiększa jej lepkość. Charakterystyczne ułożenie cząstek związku powierzchniowo czynnego na granicy faz (ogonami hydrofobowymi w kierunku powietrza, a hydrofilowymi głowami w stronę wody) przeciwdziała łączeniu się pęcherzyków gazu i zapobiega destabilizacji powstającej piany [8],
- solubilizujące – wodne roztwory surfaktantów o stężeniu przekraczającym ich krytyczne stężenie micelizacji zdolne są do micelarnego rozpuszczania substancji niepolarnych. Rolę ciekłopodobnego rozpuszczalnika w procesie solubilizacji odgrywa rdzeń miceli tworzący środowisko hydrofobowe, w którym związki te ulegają rozpuszczeniu. Solubilizaty mogą również adsorbować się na powierzchni miceli lub penetrować jej warstwę palisadową [5],
- dyspergujące – związki powierzchniowo czynne są dyspergatorami i stabilizatorami dyspersji, ponieważ umożliwiają rozdrabnianie cząstek stałych (np. pigmentów) i dodatkowo zapobiegają przed ich ponownym połączeniem się w większe aglomeraty.

Do przewidywania dominujących właściwości danego surfaktantu, a także określania w jakim stopniu jest związkiem hydrofilowym, albo lipofilowym, wykorzystuje się parametr zwany równowagą hydrofilowo-lipofilową (ang. *hydrophilic-lipophilic-balance*, HLB). Wartość tego parametru dla badanego surfaktantu można obliczyć stosując metodę Griffina:

$$HLB = 20 \cdot (MW_{HP}/MW_{SA}) \quad (1)$$

gdzie MW_{HP} to masa cząsteczkowa części hydrofilowej, a MW_{SA} to masa cząsteczkowa całej cząstki związku powierzchniowo czynnego. Uzyskiwane wartości parametru HLB mieszczą się w granicach od 0 do 20 i pozwalają przewidzieć do jakiej grupy związków pod względem prezentowanych właściwości mogą zostać zaliczone badane surfaktanty (tabela 1) [11].

Tabela 1. Wartości HLB wg. Griffina i odpowiednio przewidywane dla nich właściwości surfaktantów

Wartość HLB	Przewidywane właściwości
0 – 3	Środki przeciwpieniące
4 – 6	Emulgatory typu W/O
7 – 9	Środki zwilżające
8 – 18	Emulgatory typu O/W
13 – 15	Typowe detergenty
10 – 18	Solubilizatory i hydrotopy

Źródło: Müller M.M., Kügler J.H., Henkel M., Gerlitzki M., Hörmann B., Pöhnlein M., Syldatk C., Hausmann R. Rhamnolipids – Next generation surfactants? J. Biotechnol. 162: 366-380, 2012.

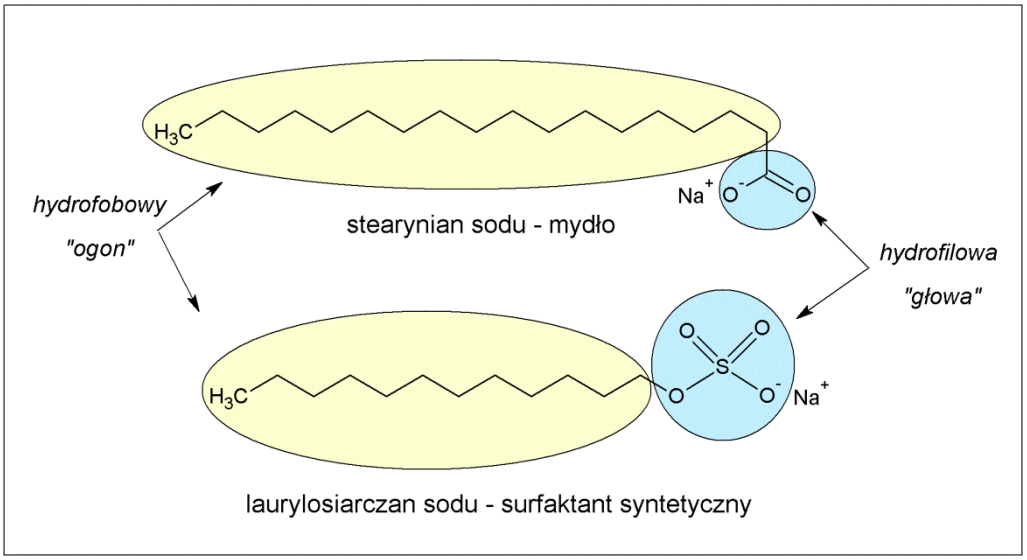
Surfaktanty ze względu na swoje liczne właściwości użytkowe już od dawna wykorzystywane są w niemal każdej dziedzinie życia i działalności człowieka. Nie tylko stanowią podstawowy składnik kompozycji myjących, piorących i czyszczących, ale także występują w składzie produktów kosmetycznych i spożywczych, wykorzystywane są w różnych gałęziach przemysłu m.in. petrochemicznym, górniczym, metalurgicznym, włókienniczym, skórzanym i futrzarskim, papierniczym, farb i lakierów, stosuje się je również w budownictwie, rolnictwie, ochronie roślin, a nawet w farmacji i medycynie [3,4].

5. Surfaktanty syntetyczne – zagrożenie dla środowiska naturalnego

Jednym z najbardziej ogólnych podziałów surfaktantów jest ten opierający się na ich pochodzeniu. Pod tym względem wyróżnia się dwie grupy związków powierzchniowo czynnych: pochodzenia naturalnego lub syntetycznego.

Z historycznego punktu widzenia pierwszymi stosowanymi na szeroką skalę surfaktantami były mydła [5] – czyli sole głównie sodowe lub potasowe wyższych kwasów tłuszczowych ($RCOO^-Me^+$) otrzymywane najczęściej w reakcji tłuszczów roślinnych lub zwierzęcych z wodorotlenkiem sodu lub potasu. Ich wynalezienie przypisuje się Fenicjanom, którzy do wytwarzania mydła stosowali podobno popiół roślinny i tłuszcz zwierzęcy. W dzisiejszych czasach produkcja mydła jest stosunkowo prosta i tania, ale jeszcze kilka wieków temu było ono towarem luksusowym i bardzo drogim. Rozwój cywilizacji doprowadził do wzrostu zapotrzebowania na mydło, które wykorzystywano już nie tylko do mycia i prania. Największy problem z deficytem mydła pojawił się w trakcie pierwszej wojny światowej, kiedy zaczynało brakować surowców do jego produkcji [12]. Wtedy też opracowano pierwsze surfaktanty, które można było wytworzyć na drodze syntez chemicznych, a ich produkcja była niezależna od dostępności surowców naturalnych. Otrzymywane związki nadal posiadały amfifilową strukturę, w której wyróżnić można było część hydrofobową pod postacią długiego łańcucha węglowodorowego i część hydrofilową, w której grupa karboksylowa charakterystyczna dla mydeł została zastąpiona przez inne grupy np. siarczanową (rysunek 5).

Wśród pierwszych syntetycznych surfaktantów produkowanych na szerszą skalę wymienia się alkilosiarczany sodowe (otrzymywane w kilkuetapowym procesie obejmującym katalityczną redukcję estrów do alkoholi, ich reakcję z kwasem siarkowym, a następnie neutralizację otrzymanego produkty wodorotlenkiem sodu) [13], produkty sulfonowania alkoholi tłuszczowych, alkiloarylosulfoniany syntetyzowane z produktów przeróbki ropy naftowej oraz tetrapropylenobenzenosulfoniany sodu otrzymywane na bazie propylenu. Obecnie do syntezy związków powierzchniowo czynnych wykorzystuje się przede wszystkim substraty petrochemiczne, otrzymywane w wyniku krakingu ciężkich frakcji ropy naftowej [14]. W największych ilościach wytwarzane są związki anionowe (60%), w szczególności mydła, oraz surfaktanty niejonowe (25 %) [5].



Rysunek 5. Porównanie budowy cząsteczki mydła i wybranego surfaktantu syntetycznego

Źródło: Opracowanie własne

Wśród zalet syntetycznych surfaktantów, oprócz niskich kosztów ich otrzymywania i szerokiej dostępności surowców stosowanych do ich produkcji, wymienia się również fakt, iż w przeciwieństwie do mydeł w twardej wodzie nie wytrącają się one w postaci nierozpuszczalnych soli tracących swoje właściwości czyszczące i powodujących szarzenie tkanin [12]. Ponadto syntetyczne związki powierzchniowo czynne wykazują różnorodność strukturalną, a co za tym idzie mogą prezentować zróżnicowane właściwości.

Jak już wspominano surfaktanty wykorzystywane są w różnych dziedzinach życia i działalności człowieka i jako główne składniki środków myjących, piorących, czyszczących, czy kosmetycznych stosowanych codziennie w gospodarstwach domowych, jak również jako emulgatory, zwilżacze, solubilizatory i detergenty (używane w przemyśle czy rolnictwie) po zużyciu trafiają bezpośrednio do środowiska lub są do niego odprowadzane wraz ze ściekami (nieoczyszczonymi lub oczyszczonymi w niewystarczającym stopniu). Największe stężenia związków powierzchniowo czynnych (od kilkuset do kilku tysięcy mg ZPC/l) odnotowywane są w ściekach pochodzących z zakładów produkujących detergenty i kosmetyki [3,15].

W literaturze opisano różne sposoby oczyszczania wód i gleb ze związków czynnych powierzchniowo m.in. poprzez koagulację, wypienianie, adsorpcję, wymianę jonową, a także przy użyciu metod biologicznych, elektrochemicznych albo półprzepuszczalnych membran. Jednak ze względu na zróżnicowanie surfaktantów w zakresie prezentowanych właściwości i budowy ich usuwanie okazało się skomplikowane, czasochłonne, a na szeroką skalę także i nieopłacalne [15].

Związki powierzchniowo czynne wytwarzane są rokrocznie w ogromnych ilościach. Ich produkcję na początku XXI wieku oceniono na 18,2 milionów ton [16], a zdecydowana większość z nich otrzymywana jest na drodze syntez chemicznych [14]. Konieczne stało się, więc określenie ich wpływu na środowisko, zwłaszcza zbadanie toksyczności i zdolności do rozkładu pod wpływem różnych czynników, zwłaszcza tych biologicznych (biodegradacji). Okazało się, że surfaktanty syntetyczne mimo licznych właściwości interesujących pod względem technologicznym stanowią poważne zagrożenie ekologiczne. Przede wszystkim syntetyczne związki powierzchniowo czynne są dobrze rozpuszczalne w wodzie, więc rzadko wytrącają się w postaci nierozpuszczalnych soli, a wręcz przeciwnie – zdolne są do tworzenia stabilnych emulsji przez co znacznie dłużej utrzymują się w środowisku, a także zwiększają tym samym rozpuszczalność organicznych zanieczyszczeń w fazie wodnej, umożliwiając im migrację i akumulację w środowisku. Same również mogą akumulować się w organizmach żywych co ma negatywny efekt na biotyczne elementy ekosystemu [3]. Dodatkowo obecność pierścieni aromatycznych, rozgałęzień oraz wiązań wielokrotnych w strukturze syntetycznych ZPC znacznie obniża ich zdolności biodegradacyjne.

Biodegradacja to proces, w którym mikroorganizmy wykorzystują związki organiczne obecne w środowisku bądź to jako źródło pokarmu bądź jako element budulcowy tworzonych struktur wewnątrzkomórkowych i za pomocą wytwarzanych przez siebie enzymów rozkładają je do prostych związków nieorganicznych, które mogą być następnie przyswojone przez rośliny [17]. W zależności od pochodzenia substancji organicznej jej biodegradacja może być szybka i niemal całkowita (jak w przypadku związków pochodzenia naturalnego o prostej budowie chemicznej, która ogranicza ilość reakcji enzymatycznych niezbędnych do rozkładu związku), ale może również trwać miesiącami (a nawet latami) i prowadzić jedynie do częściowego rozkładu substratu (gdy dotyczy ona związków syntetycznych, wytworzonych przez człowieka).

Na szybkość procesu biodegradacji wpływają następujące czynniki [18,19,20,21]:

- liczba rozgałęzień obecnych w łańcuchu węglowodorowym oraz długość tego łańcucha – im dłuższe i bardziej rozgałęzione są hydrofobowe łańcuchy surfaktantów tym mniejsza jest szybkość ich rozkładu. Najszybciej rozkładane są związki posiadające 10 i 12 atomów węgla w łańcuchu głównym, a najwolniej długołańcuchowe ZPC z terminalnym, czwartorzędowym atomem węgla,

- obecność pierścieni heterocyklicznych, w tym pierścieni pirydyny, które to obniżają tempo procesu biodegradacji, a im bardziej są one oddalone od końca cząsteczki i usytuowane w jej części centralnej tym silniejszych jest ich negatywny efekt,
- rodzaj wiązania pomiędzy hydrofilową głowa, a hydrofobowym ogonem,
- charakter części hydrofilowej – łatwo biodegradacji ulegają sole kwasów tłuszczowych, estry tych kwasów i niskocząsteczkowych alkoholi oraz pochodne alkoholi tłuszczowych, a w przypadku niejonowych surfaktantów polioksyetylenowych na ich zdolność do biodegradacji wpływa ilość jednostek oksyetylenowych tworzących „głowę" (wraz ze wzrostem ich liczby szybkość procesu biodegradacji spada),
- stężenie związku powierzchniowo czynnego,
- pH i temperatura środowiska,
- rodzaj mikroorganizmów uczestniczących w procesie.

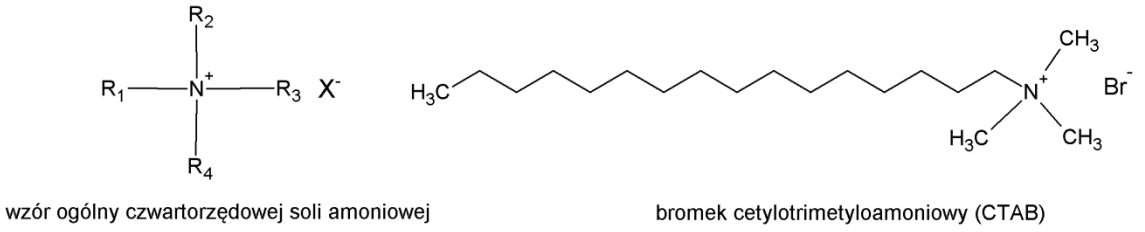
W trakcie tzw. pierwotnej biodegradacji związki powierzchniowo czynne rozkładane są do składników organicznych niewykazujących już aktywności powierzchniowej, ale ze względów środowiskowych konieczne jest przeprowadzenie ich w substancje proste, takie jak dwutlenek węgla, woda czy amoniak [19]. Większość związków powierzchniowo czynnych wytwarzana jest na bazie pochodnych ropy naftowej, a ich struktura w porównaniu ze związkami otrzymywanymi na bazie tłuszczów roślinnych lub zwierzęcych jest znacznie bardziej skomplikowana i dlatego proces ich biodegradacji jest wolny, a osiągany stopień rozkładu ograniczony. Przykładowo, biodegradacja alkoholi polietoksylowanych w zakresie 40-70% zachodzi w okresie 32-38 dni, a czas połowicznego rozpadu jednego z najczęściej wykorzystywanych surfaktantów anionowych – linowego alkilobenzenusulfonianu (LAS) wynosi od 5 do 25 dni latem i od 68 do 117 dni zimą [22].

Syntetyczne surfaktanty o obniżonej biodegradowalności gromadząc się m.in. na powierzchni zbiorników wodnych nie tylko je zanieczyszczają, ale także obniżając napięcie na ich powierzchni zaburzając naturalną równowagę, a tworząc obfitą pianę na powierzchni jezior i rzek zmniejszają stężenie rozpuszczonego w wodzie tlenu utrudniając lub nawet uniemożliwiając rozwój żyjących w niej organizmów i samooczyszczanie się zbiorników wodnych w procesach biodegradacji [12,19,20].

Toksyczność surfaktantów w stosunku do organizmów wodnych uzależniona jest nie tylko od ich stężenia, ale przede wszystkim od tendencji tych związków do gromadzenia się na powierzchni ciała organizmów oraz przenikania przez ich błony biologiczne [21]. W przypadku ryb okazuje się być ona głównie wynikiem silnych właściwości adsorpcyjnych związków powierzchniowo czynnych powodujących, że nie są one wchłaniane przez przewód

pokarmowy tylko adsorbowane na powierzchni skrzeli i uniemożliwiają realizację procesów oddechowych [20]. Tak jak w przypadku biodegradowalności i toksyczność surfaktantów uzależniona jest od budowy chemicznej ich cząsteczek, ale tutaj mimo, że zwiększa się ona wraz ze wzrostem długości hydrofobowego „ogona" to zmniejsza gdy w strukturze pojawiają się rozgałęzienia lub gdy zwiększa się liczba jednostek oksyetylenowych tworzących liniowe alkohole polietoksylowane. Jak się okazuje często wyższa zdolność do biodegradacji jakiegoś związku powierzchniowo czynnego towarzyszy jego wyższej toksyczności.

Jako miarę toksyczności związku chemicznego wykorzystuje się najczęściej takie jego stężenie, które powoduje śmierć połowy badanej populacji tzw. stężenie letalne (LC50 – lethal concentration) [19]. Badania toksyczności ZPC w stosunku do organizmów wodnych prowadzi się najczęściej wobec dafni, małych ryb i skorupiaków, ale surfaktanty są również toksyczne dla roślinności wodnej i glonów. Tym samym wywołują one poważne problemy w funkcjonowaniu ekosystemów, gdyż zaburzają łańcuchy pokarmowe już na ich najniższych szczeblach. Jednymi z bardziej niebezpiecznych ZPC, zwłaszcza dla ryb i skorupiaków, okazały się związki kationowe, zwłaszcza czwartorzędowe sole amoniowe takie jak bromek cetylotrimetyloamoniowy (rysunek 6), które wykazywały wobec nich wysoką toksyczność, a także wpływały na długość ich życia i płodność. Ponadto w ich obecności zwiększa się biodostępność mikrozanieczyszczeń dla organizmów wodnych, przez co stężenie tych substancji w organizmach żywych ulega znacznemu podwyższeniu [18].

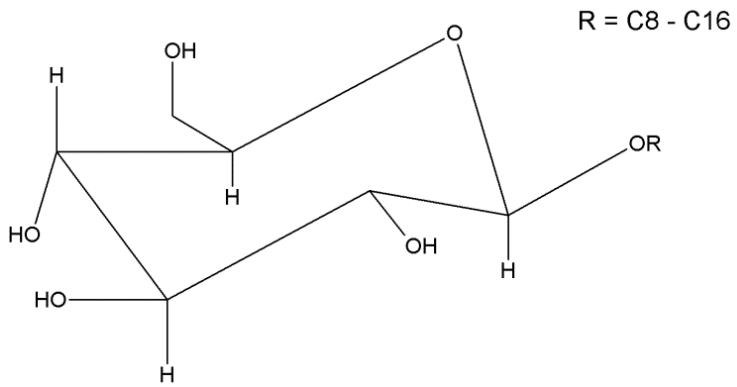


Rysunek 6. Wzór ogólny czwartorzędowej soli amoniowej i przedstawiciela tej grupy związków - CTAB
Źródło: Opracowanie własne

Syntetyczne związki powierzchniowo czynne nie są również obojętne w stosunku do organizmu człowieka. Jako chemiczne odczynniki, niekompatybilne ze skórą i błonami śluzowymi mogą działać na nie drażniąco i wywoływać alergie [5]. Badania toksyczności związków powierzchniowo czynnych dla ludzi realizowane są w oparciu o różnorodne testy na podstawie których analizuje się m.in. ich aktywność hemolityczną względem ludzkich erytrocytów i zdolność do niszczenia tkanek (badania prowadzone *in vitro* na tkankach serca, wątroby, nerek, płuc). Okazuje się, że również i dla człowieka najbardziej szkodliwe są

kationowe ZPC, które wywołują podrażnienia skóry, mają wysoką zdolność do „rozrywania" erytrocytów [23] i należą do trzeciej, wg. Hodgea'a i Sternera, klasy toksyczności (najwyższej w grupie surfaktantów).

Pierwsze działania mające na celu ograniczenie negatywnego wpływu syntetycznych ZPC na stan środowiska zakładały zastępowanie rozgałęzionych związków o niskiej biodegradowalności, takich jak np. alkilobenzenosulfoniany, związkami liniowymi znaczniej łatwiej rozkładanymi przez mikroorganizmy [5]. Kiedy i to okazało się niewystarczające powróciło zainteresowanie naturalnymi surowcami odnawialnymi, które mogłyby zostać wykorzystane do produkcji surfaktantów. Szczególną uwagę zwrócono zwłaszcza w kierunku substratów cukrowych nie tylko ze względu na ich szeroką dostępność, ale również korzystne właściwości prezentowane przez związki powierzchniowo czynne syntetyzowane na ich bazie [24]. Z punktu widzenia ekologii idealnym rozwiązaniem okazały się biokompatybilne środowiskowo, semisyntetyczne surfaktanty cukrowe, zwłaszcza alkilopoliglikozydy (APG) – niejonowe, rozgałęzione polisacharydy otrzymywane najczęściej na bazie skrobi i naturalnych alkoholi tłuszczowych. Ich schematyczną strukturę przedstawiono na rysunku 8.



Rysunek 7. Struktura alkilopoliglikozydów (APG)

Źródło: Opracowanie własne

Surfaktanty cukrowe są związkami o łagodnym działaniu, kompatybilnymi ze skórą i błonami śluzowymi człowieka, dobrze rozpuszczalnymi w wodzie, wykazującymi korzystne właściwości fizykochemiczne, niewielką toksyczność i wysoką biodegradowalność [25]. Do tej pory jednak, ze względów ekonomicznych (wysoki koszt produkcji), ich potencjał jako ekologicznych zamienników dla związków otrzymywanych na bazie ropy naftowej nie został dostatecznie wykorzystany.

Istnieje jeszcze jedna duża grupa związków naturalnych, które mogłyby w przyszłości zastąpić szkodliwe dla środowiska surfaktanty otrzymywane na drodze syntez chemicznych, i które podobnie jak surfaktanty cukrowe określa się mianem „eko", a są nimi biosurfaktanty.

6. Biosurfaktanty – otrzymywanie, budowa i właściwości

Biosurfaktanty to naturalne związki powierzchniowo czynne wytwarzane w procesach syntezy mikrobiologicznej jako wtórne produkty metabolizmu drobnoustrojów. Surfaktanty te mogą być również otrzymywane metodami biotransformacji przy użyciu wyizolowanych enzymów. Głównymi producentami biosurfaktantów są mikroorganizmy: bakterie, grzyby strzępkowe i drożdże m.in. te z gatunku *Pseudomonas, Bacillus, Cyanobacteria, Candida, Penicillium, Saccharomyces, Torulopsis* [26,27]. Znane są także biosurfaktanty pochodzenia roślinnego i zwierzęcego np. lecytyna obecna w ziarnach soi, rzepaku, czy jajach kurzych. Ponadto naturalne związki powierzchniowo czynne wytwarzane są w organizmie człowieka i spełniają w nim istotne funkcje biologiczne i fizjologiczne. Przykładowo, fosfolipidy są składnikiem budulcowym wszystkich błon biologicznych, mucyny występujące w wydzielinie komórek śluzowych spojówki oka zwilżają jego powierzchnię, a surfaktanty płucne obniżając napięcie powierzchniowe pęcherzyków płucnych chronią je przed pękaniem.

Najlepiej poznane biosurfaktanty drobnoustrojowe wraz z ich typowymi producentami zamieszono w tabeli 2.

Tabela 2. Typy biosurfaktantów drobnoustrojowych i ich główni producenci

Typy biosurfaktantów	Mikroorganizmy zdolne do ich biosyntezy
Ramnolipidy/rhamnolipids	*Pseudomonas aeruginosa*
Soforolipidy/sophorose lipids	*Candida bambicola*
Trehalolipidy/trehalose lipids	*Artrobacter paraffineus*
Surfaktyna/surfactin	*Bacillus subtilis*
Emulsan/Emulsan	*Acinetobacter calcoaceticus*
Liposan/Liposan	*Candida lipolytica*

Źródło: Opracowanie własne na podstawie:[26, 28]

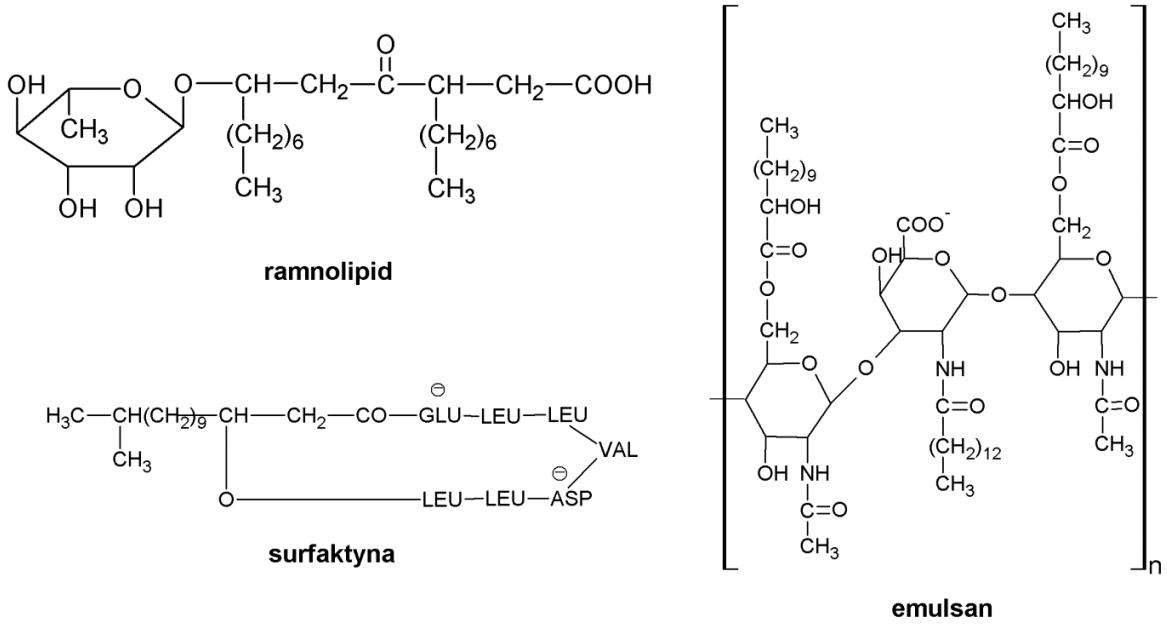
Biosurfaktanty drobnoustrojowe wytwarzane są w stacjonarnej fazie wzrostu, gdy ich ilość w hodowli jest najwyższa, a na wydajność procesu syntezy wpływa szereg czynników, takich jak np. gatunek i szczep mikroorganizmów zdolnych do ich produkcji oraz warunki panujące w trakcie hodowli [26,27]:

- źródło węgla, którym mogą być zarówno substraty hydrofilowe (np. glukoza, alkohole jedno- lub wielowodorotlenowe), jak i hydrofobowe (takie jak węglowodory, oleje roślinne, kwasy tłuszczowe). Możliwe jest również wykorzystywanie odpadów poprzemysłowych, zwłaszcza przemysłu spożywczego, jako źródło organicznego składnika pożywki hodowlanej,
- źródło azotu, które najczęściej stanowi mocznik, nieorganiczne sole amonowe, azotany lub aminokwasy np. glicyna,
- zawartość makro- i mikroelementów,
- temperatura namnażania drobnoustrojów, pH podłoża i poziom natlenienia pożywki.

Otrzymywane biosurfaktanty mogą być wydzielane poza komórkę syntetyzującego go drobnoustroju lub związane z jego ścianą komórkową (jako element struktury tej ściany lub substancja, która zaadsorbowała się na jej powierzchni) [27].

Biosurfaktanty, tak jak inne związki powierzchniowo czynne, posiadają amfifilową budowę cząsteczki [29], która umożliwia im adsorpcję na granicy faz przy niskich stężeniach oraz tworzenie agregatów powyżej ich krytycznego stężenia micelizacji. Część hydrofilową cząsteczki naturalnego związku powierzchniowo czynnego stanowi najczęściej fragment pochodzenia białkowego lub cukrowego natomiast częścią hydrofobową jest długi łańcuch kwasu, hydroksykwasu lub α-alkilo-β-hydroksykwasu tłuszczowego (jeden lub więcej) [30].

Pod względem budowy biosurfaktanty podzielono na: glikolipidy (w tym ramnolipidy, soforolipidy, trehalozolipidy), fosfolipidy (np. lecytyna), lipopeptydy i lipoproteiny (takie jak surfaktyna, polimyksyna, liposan) oraz naturalne lipidy. Do grupy naturalnych związków powierzchniowo czynnych zaliczono również całe komórki niektórych drobnoustrojów np. *Yarrowia sp.* [23,30,31]. Na rysunku 8 przedstawiono strukturę surfaktyny należącej do grupy lipopeptydów, reprezentanta glikolipidów – ramnolipidu i polimerycznego emulsanu.



Rysunek 7. Struktury wybranych biosurfaktantów

Źródło: Opracowanie własne

Biosurfaktanty nawet przy niskich stężeniach są związkami niezwykle aktywnymi na granicy faz. Efektywnie obniżają one napięcie powierzchniowe wody (z 72 mN/m do wartości nawet niższej niż 35 mN/m) i napięcie na granicy faz n-heksadekan/woda (od 32 do 1 mN/m), ponadto charakteryzują się niższymi od klasycznych surfaktantów wartościami krytycznego stężenia micelizacji, które zazwyczaj mieści się w granicach od 1 do 200 mg/dm^3 [26].

Różnorodność struktur prezentowana przez naturalne związki powierzchniowo czynne powoduje, że mogą być one zarówno doskonałymi emulgatorami i solubilizatorami substancji hydrofobowych, jak również efektywnymi zwilżaczami, środkami pianotwórczymi, czy składnikami środków myjących, czyszczących i kosmetycznych. Ogromną zaletą tych związków (z punktu wiedzenia różnych procesów technologicznych, w których mogłyby być wykorzystywane) jest ich wysoka stabilność nawet w ekstremalnych warunkach temperatury, pH, czy stopnia zasolenia środowiska [32].

Biosurfaktanty są też związkami aktywnymi biologicznie, a dzięki właściwościom przeciwdrobnoustrojowym od dawna stosuje się je jako środki o działaniu antybiotycznym. Intensywne badania prowadzone są w zakresie możliwości zastosowania biosurfaktantów w roli czynników przeciwnowotworowych hamujących rozwój raka płuc, mózgu, piersi i białaczki [26,30,32]. Naturalne surfaktanty posiadają także zdolności antyadhezyjne i mogą zabezpieczać różnego rodzaju powierzchnie (np. cewników urologicznych, kateterów, czy implantów) przed tworzeniem się na nich biofilmów bakteryjnych oraz niszczyć struktury już zaadsorbowanych aglomeratów poprzez przerywanie ich ciągłości [30].

Ze względu na tak liczne właściwości biosurfaktanty są obecnie wykorzystywane w wielu dziedzinach przemysłu (przemyśle spożywczym, kosmetycznym, środków myjących, czyszczących i piorących, petrochemicznym, farmaceutycznym), rolnictwie i medycynie. Dużą wagę przykłada się również do ich zastosowań środowiskowych zwłaszcza w procesach remediacji i bioremediacji gleb, przy oczyszczaniu mórz i oceanów np. z węglowodorów, zanieczyszczeń olejowych czy zanieczyszczeń spowodowanych wyciekami ropy naftowej, a także przy oczyszczaniu terenów skażonych metalami ciężkimi [23,33].

7. Biosurfaktanty – szansa dla środowiska

Biosurfaktanty można zaklasyfikować do grupy związków chemicznych bezpiecznych dla środowiska naturalnego, ekologicznych, a także pod wieloma względami służących jego ochronie, i których działanie w tym zakresie jest wielokierunkowe i perspektywiczne. Przede wszystkim biosurfaktanty stanowią ekologiczną alternatywę dla produkowanych na szeroką skalę syntetycznych związków powierzchniowo czynnych [34]. Nie tylko są biokompatybilne środowiskowo, a co za tym idzie charakteryzuje je wysoka zdolność do biodegradacji, ale także są związkami o bardzo niskiej toksyczności zarówno dla organizmów wodnych, jaki i dla człowieka [4,23,33]. Badania toksyczności i biodegradowalności naturalnych związków powierzchniowo czynnych realizowane są na podstawie takich samych testów jakie przeprowadza się dla związków syntetycznych.

Z analiz dotyczących toksyczności biosurfaktantów wynika, iż prezentują one znacznie mniejszą aktywność hemolityczną względem ludzkich erytrocytów niż dobrze poznane surfaktanty anionowe (np. dodecylosiarczan sodu – SDS) i kationowe (np. CTAB – bromek cetylotrimetyloamoniowy). Związki te nie wykazują również szkodliwego działania w stosunku do serca, wątroby, płuc czy nerek człowieka, a na żywotność fibroblastów myszy wpływają dopiero przy stężeniach nawet kilkusetkrotnie większych niż stężenia klasycznych surfaktantów. Natomiast zarówno ostra jak i przewlekła toksyczność biosurfaktantów jest znacznie niższa niż ta prezentowana nawet przez niejonowe związki otrzymywane na drodze syntez chemicznych, np. Triton X-100 [23], które wraz z surfaktantami amfoterycznymi zaliczane są do związków najmniej szkodliwych dla organizmów żywych.

Badania w zakresie zdolności do biodegradacji biosurfaktantów przeprowadzono np. dla soforolipidów produkowanych przez drożdże z gatunku *Candida bambicola*. Wykazały one m.in., że proces rozkładu tych związków rozpoczyna się natychmiast po kultywacji, a ich biodegradowalność wyrażona w formie stosunku biochemicznego (BZT) do chemicznego

(ChZT) zapotrzebowania na tlen już osiem dni po kultywacji osiągnęła poziom 61% (kiedy po tym czasie dla badanych syntetycznych ZPC w ogóle nie zaobserwowano rozkładu) [23].

Porównano także zdolności do degradacji obu grup związków powierzchniowo czynnych w zależności od panujących warunków. Okazało się, że większość syntetycznych ZPC nie ulega rozkładowi w warunkach beztlenowych (przykładem może być Triton X-100, którego degradacja nawet w warunkach tlenowych jest tylko częściowa) natomiast naturalne surfaktanty, takie jak np. wytwarzane przez *Pseudomonas* ramnolipidy, rozkładają się niemal całkowicie zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych [35].

W przypadku ramnolipidu przeanalizowano dodatkowo jego rozkład pod wpływem mikroorganizmów występujących w glebie. Z przeprowadzonych badań wynika, że mieszane populacje bakterii zdolne są do całkowitego rozkładu tego glikolipidu już w ciągu 4 dni [36]. Na podstawie licznych przeprowadzonych analiz stwierdzono, że zdolność do biodegradacji biosurfaktantów jest znacznie wyższa niż surfaktantów syntetycznych, a stopień ich rozkładu już po kilku dniach jest zazwyczaj bardzo wysoki.

Z punktu widzenia ochrony środowiska ważny jest również fakt, że technologie otrzymywania biosurfaktantów są bezpieczne, a ilość powstających odpadów (zwłaszcza tych, które stanowiłyby kolejne źródło zanieczyszczeń środowiska) jest zdecydowanie mniejsza niż ta będąca wynikiem produkcji związków na bazie ropy naftowej. Co więcej biosurfaktanty mogą być otrzymywane nie tylko z surowców odnawialnych, ale do ich biosyntezy stosowane są też produkty odpadowe, zwłaszcza przemysłu spożywczego, np. serwatka, otręby pszenne, okara, odpady porafinacyjne z procesu rafinacji olejów, czy oleje odpadowe po procesie smażenia. Stosowanie takich surowców jest korzystne zarówno ze względów ekonomicznych (pozwala na znaczną, nawet 50%-tową redukcje kosztów produkcji biosurfaktantu) [26], jak i ekologicznych, ponieważ pozwala zagospodarować uboczne produktu, które wytwarzane w dużych ilościach mógłby stanowić kolejne źródło zanieczyszczeń ekosystemu.

Naturalne surfaktanty odgrywają również inną, bardzo ważną rolę w zakresie ochrony środowiska, a mianowicie umożliwiają usuwanie różnego rodzaju toksycznych związków (metali ciężkich, węglowodorów ropopochodnych, poliaromatycznych, czy chlorowanych) zanieczyszczających glebę oraz wodę. Do właściwości biosurfaktantów, które są niezwykle istotne z punktu widzenia możliwości wykorzystania ich w technologiach środowiskowych, należą przede wszystkim: ich wysoka aktywność powierzchniowa i międzyfazowa, niskie wartości krytycznego stężenia micelizacji oraz zdolność do zwiększania biodostępności takich substancji, które wykazują ograniczoną rozpuszczalność w wodzie [23].

Nadmierny rozwój przemysłowy niektórych terenów oraz nieumiejętna gospodarka odpadami to jedne z głównych przyczyn powiększającego się rokrocznie skażenia środowiska metalami ciężkimi, takimi jak arsen, ołów, rtęć, czy kadm. Źródłem metali ciężkich w glebie i w wodzie są przede wszystkim odpady i ścieki poprzemysłowe, zwłaszcza przemysłu wydobywczego, elektrochemicznego, metalurgicznego, ale również odpady po produkcji farb i lakierów, środków ochrony roślin, tworzyw sztucznych oraz spaliny samochodowe i gazy kopalniane [31].

Metale ciężkie w zależności od stężenia w jakim występują w powietrzu, glebie czy wodzie mogą być mniej lub bardziej toksyczne dla organizmów żywych. Niektóre z nich, tak jak np. rtęć, akumulują się w organizmach ludzi i zwierząt, indukują zmiany w strukturze białek i kwasów nukleinowych, zaburzają prawidłowe funkcjonowanie enzymów, a także powodują zatrucia, uszkodzenia narządów wewnętrznych i różnego rodzaju schorzenia. Duży problem stanowi gromadzenie się metali ciężkich w glebie, ponieważ w ten sposób zyskują one łatwy dostęp do roślin, w których się akumulują, a następnie trafiają do organizmu człowieka wraz ze spożywanym pokarmem.

Istnieją różne strategie wykorzystywane przy remediacji gruntu skażonego metalami ciężkimi. Te związane z immobilizowaniem metali (zatrzymywaniem ich w glebie po uprzednim unieszkodliwieniu poprzez przekształcenie w formę o obniżonej rozpuszczalności w wodzie, a tym samym o niskiej biodostępności) ze względu na stosunkowo wysoki koszt oraz fakt, iż po procesie remediacji gleba nie może być już wykorzystana, zastępowane są metodami polegającymi na zwiększaniu rozpuszczalności metali ciężkich, a następnie ich usuwaniu ze skażonej gleby np. poprzez wymywanie. Problemem w tego typu technikach oczyszczania gleby jest zdolność metali do trwałego łączenia się z jej składnikami, dlatego celem zwiększenia efektywności procesu oczyszczania zamiast czystej wody stosuje się roztwory środków chelatujących lub roztwory związków powierzchniowo czynnych [31].

Biosurfaktanty wykorzystywane są zarówno w procesach remediacji i bioremediacji gruntów, jak również ich detoksyfikacji. W procesach oczyszczania prowadzonych *in situ* (techniki określane mianem *soil flushing*), polegających na przemywaniu gleby roztworami biosurfaktantów poprzez system drenów i rowów zaprojektowanych w obrębie miejsca skażenia gleby, wykorzystuje się zdolność tych związków do efektywnego obniżania zarówno napięcia na granicy pomiędzy fazą stałą, a roztworem glebowym, jak i sił kapilarnych, które utrzymują zanieczyszczania w porach gruntu, a co za tym idzie zwiększa się mobilność cząsteczek zanieczyszczeń i możliwa jest ich desorpcja [26,37]. Kationy metali oderwane od cząsteczek gleby mogą być w kolejnym etapie kompleksowane przez cząstki anionowych

surfaktantów, takich jak np. ramnolipidy, a utworzone kompleksy są stabilizowane poprzez tworzenie micel.

Naturalne ZPC stosowane są również w warunkach *ex situ* (technika *soil washing*). Cały proces polega na przeniesieniu gleby do zbiornika, do którego następnie dodawany jest wodny roztwór surfaktantu, a po procesie przepłukiwania oczyszczona gleba oddzielana jest od roztworu kompleksów metal-surfaktant. Wyższe wydajności procesu oczyszczania gleby z metali ciężkich, ale też m.in. z trichloroetanu, pentachlorofenolu oraz policyklicznych aromatycznych węglowodorów uzyskuje się stosując biosurfaktanty w formie pian, a nie w postaci roztworów jak w przypadku omawianych wcześniej metod [31].

Dane literaturowe potwierdzają możliwość wykorzystania różnych biosurfaktantów w procesie remediacji gleby skażonej metalami ciężkimi. Opisano m.in. wysoką efektywność ramnolipidu (syntetyzowanego przez bakterie z gatunku *Pseudomonas*) w wiązaniu kadmu, rtęci, ołowiu, miedzi i cynku oraz w procesie desorpcji tych pierwiastków z cząstek gleby, jak również skuteczność surfaktyny (wytwarzanej przez bakterie *Bacillus subtilis*) w procesie remediacji gleby zanieczyszczonej kadmem, cynkiem i miedzią [31].

Drugą grupę związków szczególnie niebezpiecznych i toksycznych dla człowieka ze względu na silne właściwości genotoksyczne, mutagenne oraz kancerogenne stanowią policykliczne aromatyczne węglowodory (ang. *polycycylic aromatic hydrocarbons*, PAH) stanowiące grupę ok. 100 związków, które w swoich cząsteczkach posiadają co najmniej dwa pierścienie aromatyczne bez obecności heteroatomu. Wśród nich najczęściej wymieniane są antraceny, benzopireny, fluoreny, fenantreny i pireny. Ich obecność w środowisku wiąże się zazwyczaj z działalnością człowieka, a źródłem emisji tych związków jest przede wszystkim niecałkowite spalanie substancji organicznych. Są one produktem ubocznym wielu reakcji chemicznych, ale też i składnikiem spalin samochodowych oraz dymu papierosowego. PAH przedostają się do atmosfery, a następnie kumulują się w glebie, wodzie i roślinach [38].

Jednym ze sposobów oczyszczania środowiska z policyklicznych aromatycznych węglowodorów jest wykorzystanie do tego celu biosurfaktantów. W literaturze opisano m.in.: możliwość wykorzystania alasanu (izolowanego z bakterii *Acetobacter radioresistens*) do oczyszczania gleby z PAH oraz stosowanie soforolipidów (syntetyzowanych przez bakterie *Candida bambicola*) i biosurfaktantów izolowanych z hodowli *Pseudomonas marginalia* do zwiększania efektywności rozkładu fenantrenu oraz poprawy jego rozpuszczalności [27].

Kolejną grupą substancji zanieczyszczających osady denne, wodę, ścieki i glebę są związki organiczne. Hydrofobowe substancje organiczne, zwłaszcza ropa naftowa i produkty jej przerobu, wywierają znaczący wpływ na ekosystemy wodne, ponieważ do mórz i oceanów

rokrocznie dostaje się od pięciu do dziesięciu milionów ton tego typu zanieczyszczeń pochodzących zarówno z transportu wodnego (i wypadków z nim związanych), wycieków mających miejsce podczas wydobywania, załadunku oraz transportu ropy, jak i z działalności komunalnej, a także przemysłowej człowieka [39].

Obecność substancji ropopochodnych w środowisku prowadzi do zanieczyszczeń raf koralowych, wybrzeży, plaż, ale przede wszystkim stanowi poważne zagrożenie dla zwierząt wodnych, roślinności podwodnej, ale także organizmów lądowych i człowieka. Produkty ropopochodne mogą w wieloraki sposób oddziaływać na organizmy żywe. Pokrywając sierść zwierząt, pióra ptaków, czy powierzchnię ciała organizmów wodnych uniemożliwiają im prawidłowe funkcjonowanie, zaburzają funkcje termoregulacyjne, a wchłaniane do wnętrza ciała sieją prawdziwe spustoszenie uniemożliwiając prawidłowe funkcjonowanie układu oddechowego, pokarmowego, nerwowego, a nawet rozrodczego, wywołują też objawy zatrucia i doprowadzają do odwodnienia organizmu. Ropa i jej pochodne uniemożliwiają prawidłowe funkcjonowanie roślin zarówno wodnych, jak i lądowych gdyż utrudniają im pobieranie wody i soli mineralnych, a także powodują upośledzenie innych funkcji życiowych np. oddychania korzeniowego. Wraz z pokarmem, a także zanieczyszczoną wodą substancje ropopochodne dostają się do organizmu człowieka gdzie gromadzą się w tkance tłuszczowej i powodują uszkodzenia narządów wewnętrznych, zatrucia oraz zaburzenia np. hormonalne. Ponadto są one czynnikami rakotwórczymi i mutagennymi i bez wątpienia zagrażają nie tylko zdrowiu, ale i życiu człowieka [40].

Istnieją różne metody wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń ropą naftową i jej pochodnymi, jednak niewielka rozpuszczalnością w wodzie tych związków oraz wysokie napięcie międzyfazowe na granicy substancja hydrofobowa-woda stanowią zasadnicze ograniczenie większości z nich [39]. Ograniczenie to jest eliminowane przez dodatek związku powierzchniowo czynnego, który obniża napięcie międzyfazowe i zwiększa rozpuszczalność związków niepolarnych poprzez tworzenie mikroemulsji (jeśli występuje w niskim stężeniu) lub poprzez ich efektywną solubilizację, czyli rozpuszczanie zanieczyszczeń w rdzeniach tworzonych micel (przy stężeniu przekraczającym krytyczne stężenie micelizacji tego ZPC).

Oprócz tradycyjnych technologii przy oczyszczaniu środowiska wykorzystywane są też procesy biotechnologiczne, w których usuwanie zanieczyszczeń wymaga zaangażowania organizmów żywych lub ich składników. Rolą biosurfaktantów w procesie bioremediacji jest zwiększenie biodostępność węglowodorów wykorzystywanych przez mikroorganizmy jako źródło węgla i energii [20]. W przypadku bioremediacji gruntów zwiększenie biodostępności substratów niepolarnych, zwłaszcza tych o niskiej biodegradowalności, polega na

zwiększeniu szybkości ich desorpcji ze stałych cząstek gruntu do fazy wodnej. Następnie związki te w fazie wodnej (zarówno w procesie bioremediacji gleb, jak i przy bezpośrednim oczyszczaniu wód i ścieków z substancji niepolarnych) mogą zostać:

- rozpuszczone w hydrofobowym wnętrzu miceli tworzonej przez cząsteczki biosurfaktanty. Ułatwia to ich transport do komórek bakteryjnych, gdyż w kolejnym etapie biodegradacji micele z rozpuszczonymi w nich związkami hydrofobowymi ulegają adhezji do powierzchni mikroorganizmów,
- przekształcone w emulsje w obecności pojedynczych cząsteczek surfaktantów, co zwiększa powierzchnię ich kontaktu z komórką mikroorganizmu, a tym samym ułatwia ich rozkład,
- bezpośrednio pobrane przez mikroorganizmy, których właściwości powierzchniowe zostały zmienione pod wpływem obecności biosurfaktantów zwiększających hydrofobowości komórek bakteryjnych w wyniku oddziaływania z ich wierzchnimi warstwami lub poprzez adsorpcję na powierzchni tych komórek [41]. Potwierdzono np. zdolność ramnolipidów do zwiększania hydrofobowości powierzchni komórek wytwarzających je bakterii z gatunku *Pseudomonas* [21].

Do grupy toksycznych związków, które mogą być efektywnie usuwane ze środowiska przy zastosowaniu biosurfaktantów należą też polichlorowane bifenyle i chlorowcopochodne węglowodorów. Z dostępnych danych literaturowych wynika, że ramnolipidy zdolne są m.in. do reakcji z chlorowcopochodnymi fenolu i obniżania ich toksyczność, a przez aktywną solubilizację tego typu związków stymulują one proces ich biodegradacji [26].

Efektywność oczyszczania środowiska przy wykorzystaniu naturalnych surfaktantów uzależniona jest od doboru odpowiednich związków do tego celu ze względu na wysoką selektywność ich działania oraz specyficzność właściwości hydrofilowo-hydrofobowych. Przykładowo, ramnolipidy zaliczane do grupy emulgatorów typu W/O o parametrze HLB 4-6 stosowane są w procesie biodegradacji substancji hydrofobowych, a specjalne biosurfaktanty typu zwilżacz – o HLB między 7, a 9 – używane są do zwalczania pyłów przemysłowych m.in. do neutralizacji pyłu węglowego [27].

8. Wnioski

1. Zagrożenie dla środowiska naturalnego jakie niesie ze sobą powszechne stosowanie surfaktantów wynika z faktu, iż światowa produkcja związków powierzchniowo czynnych oparta jest na produktach syntetyzowanych chemicznie na bazie substratów petrochemicznych, a co za tym idzie otrzymywane związki charakteryzują się niską podatnością na biodegradacje i stosunkowo wysoką toksycznością.

2. Jedną z głównych tendencji proekologicznych w dziedzinie surfaktantów jest poszukiwanie alternatywy dla syntetycznych związków powierzchniowo czynnych i wprowadzanie na ich miejsce biokompatybilnych środowiskowo produktów opartych na surowcach naturalnych bądź wytwarzanych biotechnologicznie.
3. Ekologiczną alternatywę dla klasycznych związków powierzchniowo czynnych, a tym samym i szansę dla środowiska naturalnego upatruje się w biosurfaktantach, zarówno ze względu na ich wysoką biodegradowalność, niską toksyczność oraz możliwość bezpiecznego stosowania w technologiach środowiskowych, jak również szeroką gamę mikroorganizmów do ich produkcji, wysoką efektywność działania i możliwości modyfikowania właściwości poprzez dobór odpowiednich warunków hodowli.
4. Produkcja biosurfaktantów na szeroką skalę wymaga dalszych wielokierunkowych badań mających na celu obniżenie kosztów wytwarzania tych związków i zwiększenie wydajności ich biosyntezy. Duże nadzieje wiązane są z możliwością wykorzystywania tanich podłoży hodowlanych (produktów odpadowych) i stosowania nowoczesnych technologii produkcyjnych zakładających szybki, wydajny i tani odzysk produktu.

Literatura

1. Berdo J.: *Zrównoważony rozwój. W stronę życia w harmonii z przyrodą*. Earth Conservation, Sopot 2006.
2. Forsberg C.: *Eutrofizacja Morza Bałtyckiego*. Środowisko Morza Bałtyckiego. 3: 1-37, 1991.
3. Olkowska E., Ruman M., Polkowska Ż.: *Occurrence of surface active agents in the environment*. J. Anal. Methods Chem. 2014: 1-15, 2014.
4. Banat I. M., Makkar R. S., Cameotra S. S.: *Potential commercial applications of microbial surfactants*. Appl. Microbiol. Biotechnolo. 53: 495-508, 2000.
5. Zieliński R.: *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania*. Wyd. Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2009.
6. Fruijtier-Pölloth C.: *The safety of synthetic zeolites used in detergents*. Arch. Toxicol. 83: 23-35, 2009.
7. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B.: *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons Ltd, England 2002.
8. Rosen M. J.: *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2004.

9. Tadros T. F: *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2005.
10. Tummino P. J., Gafni A.: *Determination of the aggregation number of detergent micelles using steady-state fluorescence quenching*. Biophys. J. 64: 1580-1587, 1993.
11. Müller M. M., Kügler J. H., Henkel M., Gerlitzki M., Hörmann B., Pöhnlein M., Syldatk C., Hausmann R.: *Rhamnolipids – Next generation surfactants?* J. Biotechnol. 162: 366-380, 2012.
12. Nowicki W.: *O surfaktantach i potrzebie mycia.* Ten Świat – Biuletyn Polskiego Klubu Ekologicznego. 3: 3-5, 2003.
13. Szymanowski J.: *Rozwój technologii wytwarzania proszków do prania*. Wiadomości chemiczne. 45: 617- 630, 1991.
14. Piotrowski M., Lewandowska J., Wojciechowski K.: *Biosurfaktanty jako zamienniki syntetycznych surfaktantów.* Inż. Ap. Chem. 50: 90-91, 2011.
15. Kowalska I.: *Zastosowanie polimerowych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych.* Rocznik Ochr. Środ. 10: 593-604, 2008.
16. Brackmann B., Hager C. D., *The statistical world of raw materials, fatty alcohols and surfactants*, 6th World Surfactant Congress – CESIO 2004, Berlin 2004.
17. Kaczmarek H., Bajer. K.: *Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych. Część I. Podstawowe definicje i metody oceny biodegradacji polimerów w różnych środowiskach*. Polimery. 51: 716-721, 2006.
18. Grabińska-Sota E.: *Ocena oddziaływania czwartorzędowych soli amoniowych na środowisko wodne.* Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
19. Tomaszkiewicz-Potępa A.: *Polioksyetylenowane surfaktanty niejonowe (2): surfaktanty w wodach powierzchniowych i ściekach.* Aura. 6: 28-30, 2005.
20. Radwan K., Ślosorz Z., Rakowska J.: *Efekty środowiskowe usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych.* Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza. 3: 107-114, 2012.
21. Beal R., Betts W. B.: *Role of rhamnolipid biosurfactants in the uptake and mineralization of hexadecane in Pseudomonas aeruginosa.* J. Appl. Microbiol. 89: 158-168, 2000.
22. Liwarska-Bizukojć E.: *Inhibicja wzrostu korzeni roślin przez anionowe i niejonowe substancje powierzchniowo czynne*. Ekotoksykologia w ochronie środowiska. Wrocław 2008.
23. Klosowska-Chomiczewska I. E., Medrzycka K., Karpenko E.: *Biosurfactants – biodegradability, toxicity, efficiency in comparison with synthetic surfactants.* 2011.

24. Shinoda K., Carlsson A., Lindman B.: *On the importance of hydroxyl groups in the polar head-group of nonionic surfactants and membrane lipids.* Adv. Colloid Interface Sci. 64: 253-271, 1996.
25. Garcia M. T., Ribosa I., Campos E., Sanchez Leal J.: *Ecological properties of alkylglucosides.* Chemosphere. 35: 545-556, 1997.
26. Krzyczkowska J., Białecka-Florjańczyk E.: *Biotechnologiczna synteza związków powierzchniowo czynnych i przykłady ich praktycznego zastosowania*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość. 4: 5-23, 2012.
27. Gumienna M., Czarnecki Z.: *Rola mikroorganizmów w syntezie związków powierzchniowo czynnych*. Nauka. Przyr. Technol. 4: 1-14, 2010.
28. Mulligan C. N.: *Environmental applications for biosurfactants.* Environ. Pollut. 133: 183-198, 2005.
29. Marchant R., Banat I. M.: *Biosurfactants: a sustainable replacement for chemical surfactants?* Biotechnol. Lett. 34: 1597-1605, 2012.
30. Krasowska A.: *Biomedyczna aktywność biosurfaktantów.* Postępy Hig. Med. Dośw. 64: 310-313, 2010.
31. Paraszkiewicz K., Długoński J.: *Wykorzystanie drobnoustrojowych surfaktantów do usuwania metali ciężkich z gleby*. Biotechnologia. 2: 81–94, 2007.
32. Rodrigues L., Banat I. M., Teixeira J., Oliveira R.: *Biosurfactants: potential applications in medicine*. J. Antimicrob. Chemoth. 57: 609-618, 2006.
33. Alizadeh Kaloorazi N., Fekri Sabet Choobari M.: *Biosurfactants: properties and applications*. Journal of Biology and Today's World. 2: 235-241, 2013.
34. Kaczorek E.: *Effect of external addition of rhamnolipids biosurfactant on the modification of gram positive and gram negative bacteria cell surfaces during biodegradation of hydrocarbon fuel contamination*. Pol. J. Environ. Stud. 21: 901-909, 2012.
35. Mohan P. K., Nakhla G., Yanful E. K.: *Biokinetics of biodegradation of surfactants under aerobic, anoxic and anaerobic conditions.* Water Res. 40: 533-540, 2006.
36. Fiebig R., Schulze D., Chung J-C., Lee S-T.: *Biodegradation of polichlorinated biphenyls (PCBs) in the presence of a bioemulsifier produced on sunflower oil.* Biodegradation. 8: 67-75, 1997.
37. Miller U., Sówka I., Skrętowicz M.: *Zastosowanie surfaktantów w biotechnologii środowiska.* Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014.

38. Kubiak M. S.: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności.* Probl. Hig. Epidemiol. 94: 31-36, 2013.
39. Pastewski S., Czacharowski P., Mędzycka K.: *Usuwanie hydrofobowych zanieczyszczeń ropopochodnych z gleby metodą odmywania za pomocą roztworów związków powierzchniowo czynnych.* Monografie Polskiej Akademii Nauk Komitet Inżynierii Środowiska. 1 (58): 183-189, Lublin 2009.
40. Bielecka A.: *Ropa naftowa naturalne bogactwo czy zagrożenie?* Serwis internetowy moje opinie.pl, 2009.
41. Barkay T., Navon-Venezia S., Ron E. Z., Rosenberg E.: *Enhancement of solubilization and biodegradation of polyaromatic hydrocarbons by the bioemulsifier alasan.* Appl. Environ. Microbiol. 65: 2697-2702, 1999.

mgr Diana Rogacz[1], mgr Kamila Lewicka[2], mgr Tomasz Głąb[3], mgr inż. Dominik Bubel[4], mgr inż. Karol Szczygieł[5], Piotr Kucharek[6], mgr Agnieszka Godela[7], mgr inż. Sylwia Bednarek[8], dr Dominika Olszewska[9], dr inż. Iwona Zawierucha[10]
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
Zakład Mikrobiologii i Biotechnologii Instytutu Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii
ul. Waszyngtona 4/8, 42-200 Częstochowa
e-mail: [1]diana.rogacz@gmail.com, [2]kamila.lewicka@ajd.czest.pl, [3]glab.tom@gmail.com, [4]dominik.bubel.89@gmail.com, [5]karol.szczygiel.myszkow@gmail.com, [6]piotr.kucharek@interia.pl, [7]a.godela@ajd.czest.pl, [8]s.bednarek@ajd.czest.pl, [9]d.olszewska@ajd.czest.pl, [10]i.zawierucha@ajd.czest.pl

Występowanie bakterii metaloopornych w glebie terenu Huty Częstochowa

Słowa klucze: *bakterie metalooporne, metale ciężkie, gleba, przemysł, Huta Częstochowa*

Streszczenie: Występowanie metali ciężkich w glebie, może prowadzić do zwiększenia się puli genów oporności na czynniki środowiskowe, rozpowszechnienia u bakterii glebowych oporności na metale ciężkie, a także inkluzji tych negatywnych czynników do ekosystemu. Efekt końcowy takiego procesu może stanowić zagrożenie dla człowieka. Celem prowadzonych badań jest określenie wpływu Huty Częstochowa na ogólną liczebność bakterii oraz występowanie bakterii metaloopornych w glebie, w porównaniu z obszarem nieobjętym przemysłem. Badania opierały się na analizie obecności cynku, kadmu i ołowiu, które wykazują dużą toksyczność i związane są ściśle z przetwórstwem stali, z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej (*ASA*) oraz określeniu bakterii opornych na te metale. Metodyka badań, obejmowała posiewy powierzchniowe na podłoże „½ agar" z dodatkiem wybranych soli metali ciężkich, przy jednoczesnym prowadzeniu prób kontrolnych. Określono formy morfologiczne bakterii, z wykorzystaniem barwienia metodą Gramma, a następnie wykonano posiewy na podłoża selekcyjne. Teren poddany badaniu, stanowi jedną z największych hut stali i dostawców blachy okrętowej w Polsce, co przyczynia się do emisji największej ilości zanieczyszczeń metalami w okręgu częstochowskim.

1. Wstęp

Metale ciężkie to grupa metali i półmetali o gęstości atomowej większej niż 4000 kg/m^3 [1]. Są one pierwiastkami występującymi na szeroką skalę w środowisku naturalnym. Niektóre z nich pełnią w komórkach organizmów żywych istotne funkcje takie jak m.in. regulacja ciśnienia osmotycznego oraz elektrostatyczna stabilizacja biologicznie czynnych cząsteczek. Większość z nich jednak to niebezpieczne ksenobiotyki, które są szkodliwe dla zdrowia, a nawet życia. Wysokie stężenie metali ciężkich toksycznie wpływa na metabolizm zarówno organizmów prokariotycznych, jak i eukariotycznych. Dochodzi

wtedy do inhibicji aktywności enzymów oraz powstają cytotoksyczne rodniki. Wysokie stężenie metali ciężkich ma także dużą aktywność mutagenną i kancerogenną [2].

Metale ciężkie, będące czystymi pierwiastkami w formie metalicznej nie wykazują właściwości toksycznych, z racji tego, że są nierozpuszczalne. Natomiast te, które występują w postaci rozpuszczalnych związków chemicznych, a ponadto charakteryzują się silną dysocjacją, przejawiają tym samym właściwości toksyczne. Istotnym jest, że rozpuszczenie i dysocjacja są zjawiskami sprzyjającymi przenikaniu toksyn przez błony komórkowe do organizmów [3].

Wiele mikroorganizmów posiada zdolność do wzrostu w wysokich stężeniach metali, a w odpowiedzi na silną presję środowiska, w którym zawartość metali ciężkich jest duża wykształciły one szereg mechanizmów metaloooporności [2].

Zidentyfikowano kilka strategii eliminacji zagrożenia związanego z obecnością jonów metali ciężkich, do których między innymi zaliczamy enzymatyczną detoksykację, półprzepuszczalne bariery wnikania, transformacje do form mniej utlenionych, bioakumulację i biosorpcję oraz aktywny wyrzut na zewnątrz komórki [4].

Mikroorganizmy wykazujące zdolność do przetrwania w toksycznych stężeniach metali ciężkich izolowano z różnych elementów ekosystemu [1;5].

W glebie można wyróżnić, dwa rodzaje metali ciężkich: związane z materiałem skały macierzystej tzw. litogeniczne, oraz wprowadzone do gleby wskutek działalności człowieka – antropogeniczne.

Konsekwencją rozwoju przemysłu jest silne zanieczyszczenie środowiska naturalnego, stąd też w ostatnim czasie coraz więcej uwagi poświęca się monitorowaniu jego stanu. Do emisji zanieczyszczeń do środowiska dochodzi przede wszystkim w wyniku działalności człowieka [1]. Przemysł chemiczny, tj. produkcja barwników, tworzyw sztucznych oraz środków ochrony roślin emituje do środowiska następujące metale ciężkie: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Sn, Sr, Sn, Ti, Zn. W przypadku przemysłu celulozowo-papierniczego, dochodzi do emisji: Cr, Cu, Hg, Ni, Zn i Pb, a elektrochemicznego: Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mi, Se, Ti, V, W, Zn. Jeśli chodzi zaś o przemysł metalurgiczny, jest on źródłem emisji: Fe, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Zr [3].

W przypadku Częstochowy, największym emitorem zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich jest Huta Częstochowa. Tego typu działalność przyczynia się do kumulacji w glebie znacznych zawartości metali ciężkich takich jak ołów (Pb), cynk (Zn) oraz kadm (Cd) [2].

2. Teren i metodyka badań

Badaniom poddano glebę z terenu okolic Huty Częstochowa 50°47′22″N 19°11′03″E Dokładną lokalizację terenu przedstawiono na rysunku 1.

Rysunek 1. Mapa miejsca poboru próbek do badań

Źródło: google.pl/maps

Próbki gleby do badań pobierano w dwóch punktach, w odległości 15 i 70 metrów od źródła emisji zanieczyszczeń. Dodatkowo pobrano próbkę gleby z terenu nieobjętego przemysłem, potencjalnie nieskażonego. Próby pobierano do jałowych szklanych pojemników i przewożono do laboratorium gdzie wykonywano analizy.

Początkowo sporządzono zawiesinę gleby (wytrząsano 0,5g każdej próbki gleby z 49,5ml sterylnej soli fizjologicznej przez 15 minut). Następnie wykonano szereg rozcieńczeń otrzymanego wyciągu z gleby. W celu oznaczenia ogólnej liczby bakterii podłoża mikrobiologiczne „½ agar" (agar, ekstrakt drożdżowy, ekstrakt mięsny, pepton, chlorek sodu, glukoza), jako kontrola oraz podłoża o tym samym składzie z dodatkiem metali ciężkich: Cd^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2} w stężeniu 10 µg/ml zaszczepiono zawiesiną glebową 10^{-2}, 10^{-3} oraz 10^{-4}. Posiew wykonywano metodą powierzchniową (po 0,1ml wyciągu z gleby), z wybranych rozcieńczeń w dwóch powtórzeniach. Hodowle inkubowano w temperaturze pokojowej przez 48 godzin.

Po okresie inkubacji policzono wyrosłe na poszczególnych płytkach kolonie oraz przeliczono na 1 gram badanej gleby [6]. Z każdego posiewu wybrano reprezentatywną płytkę, z której izolowano wyrosłe kolonie bakterii. W celu sprawdzenia czystości kultur

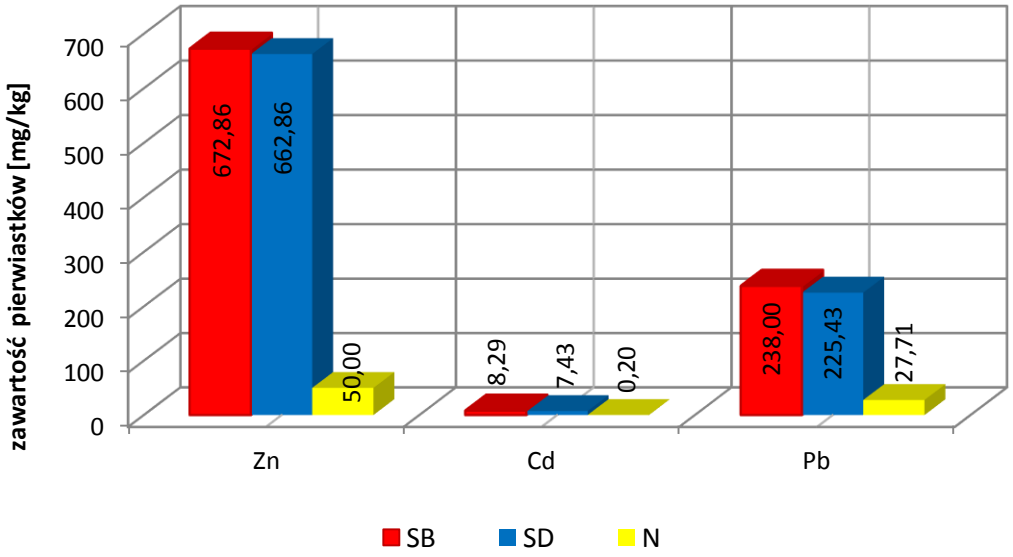
wyizolowane kolonie przesiano sposobem redukcyjnym na płytki zawierające pożywkę „½ agar" [7]. Aby szczepy nie utraciły cech oporności na metale ciężkie „czyste kultury" przesiano na agar zawierający metale w wyjściowych stężeniach [8].

Wyrosłe szczepy poddano wstępnej charakterystyce morfologicznej, poprzez określenie wyglądu kolonii na płytce agarowej (kolor, kształt, powierzchnia) [9] oraz morfologię komórek bakteryjnych z wykorzystaniem metody barwienia Grama [10].

Równocześnie przeprowadzono analizę ilościową metali ciężkich w badanych próbkach gleby metodą spektrometrii atomowej (ASA). Mineralizację gleby wykonano z zastosowaniem konwencjonalnego ogrzewania w obecności HNO_3, jako utleniacza [11].

3. Wyniki badań i dyskusja

Analizę ilościową pierwiastków śladowych w glebie przedstawiono na rysunku 2**.** Największe stężenie analizowanych pierwiastków występuje w glebie pobieranej 15m (SB) od źródła zanieczyszczenia. W odległości 70m (SD) zawartość metali ciężkich jest minimalnie mniejsza. Najmniejsze stężenie metali ciężkich zawierała gleba pobrana w miejscu nieskażonym (N). Próbka ta była traktowana jako referencyjna.



Rysunek 2. Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach gleby w mg/kg gleby (oznaczenia: N- gleba nieskażona, SB- gleba pobrana 15m od terenu Huty Częstochowa, SD- gleba pobrana 70m od terenu Huty Częstochowa)

Źródło: Badania własne

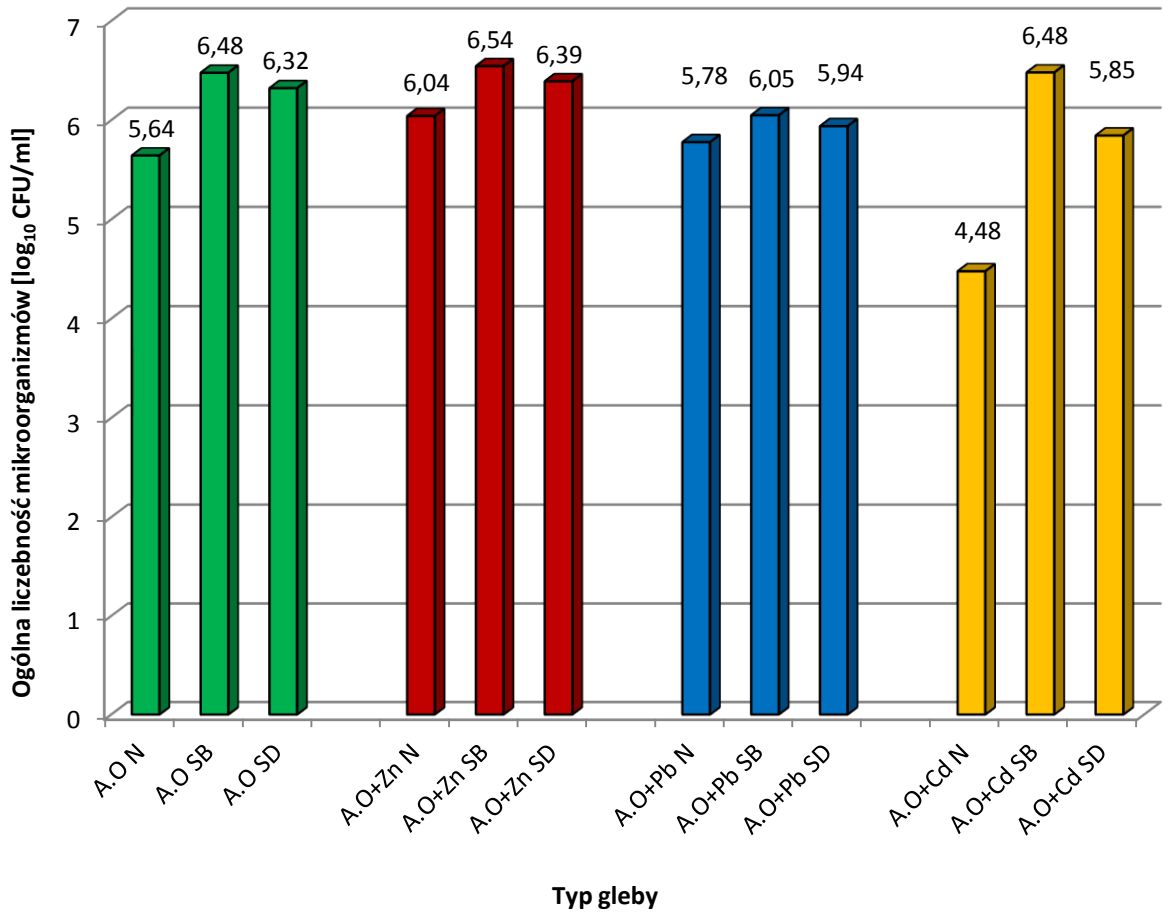
W przypadku każdej z badanych prób gleby najwyższe stężenie odnotowano dla cynku. Cynk spośród analizowanych metali jest w niewielkich stężeniach mikroelementem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania organizmu [12]. Wysokie stężenie tego pierwiastka w okolicach Huty Częstochowa związane jest z produkcją blach ocynkowanych, a więc związane jest ściśle z profilem przedsiębiorstwa.

Analizowana gleba zawierała również duże stężenie ołowiu. Gleby z terenu skażonego zarówno pobrane blisko jak i daleko zawierają blisko 80% więcej ołowiu w porównaniu do gleby pobranej z miejsca nieskażonego. Ołów jest silnie toksycznym pierwiastkiem oraz co istotne wykazuje on zdolność do kumulowania się w organizmach [12]. Stężenie kadmu w badanych próbach okazało się być niewielkie.

W Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku dopuszczalne stężenia metali ciężkich dla terenów przemysłowych w glebie wynoszą: 300 mg/kg dla cynku, 6 mg/kg dla kadmu oraz 200 mg/kg dla ołowiu. Porównując te wartości z otrzymanymi doświadczalnie widzimy, że w glebach pobranych z okolic huty (SB i SD) wartości te dla zostały przekroczone dla każdego z badanych metali, a w przypadku cynku aż dwukrotnie. [13].

Dla gleby nieskażonej (N), która pobierana była z terenu nieobjętego przemysłem norma przewiduje następujące wartości 300 mg/kg dla cynku, 4 mg/kg dla kadmu oraz 100 mg/kg dla ołowiu. Wszystkie otrzymane wartości mieściły się poniżej wartości granicznych [13].

Analiza mikrobiologiczna pokazuje zróżnicowanie mikroorganizmów w zdolności do kumulacji zastosowanych w doświadczeniach jonów metali. Różnice te dotyczą zarówno ilości pobranych przez bakterie pierwiastków, jak i tendencji w akumulacji poszczególnych metali.



Rysunek 3. Ogólna liczebność mikroorganizmów [log_{10} CFU/ml] w zależności od miejsca pobrania gleby oraz zastosowanego podłoża mikrobiologicznego (oznaczenia: A.O- agar odżywczy, Zn- cynk, Pb- ołów, Cd- kadm, N- gleba nieskażona, SB- gleba pobrana 15m od terenu Huty Częstochowa, SD- gleba pobrana 70m od terenu Huty Częstochowa)

Źródło: Badania własne, Oznaczenie: A.O- agar odżywczy, Zn- cynk, Pb- ołów, Cd- kadm, N- gleba nieskażona, SB- gleba pobrana 15m od terenu Huty Częstochowa, SD- gleba pobrana 70m od terenu Huty Częstochowa

Rysunek 3 przedstawia zależność ogólnej liczebności mikroorganizmów od typu gleby i miejsca, z którego została pobrana próbka. Ilość mikroorganizmów w próbkach gleby nieskażonej (N) we wszystkich przypadkach (tj. zarówno na płytkach z agarem odżywczym, agarem odżywczym z dodatkiem soli cynku, soli ołowiu, oraz soli kadmu) była niższa, niż działo się to w przypadku próbek gleby pobranych bezpośrednio przy terenie Huty Częstochowa (SB), jak i w pewnej odległości od niej (SD). Liczebność mikroorganizmów w próbkach pobranych bliżej obszaru skażonego, była wyższa od ilości mikroorganizmów, z obszaru bardziej oddalonego od Huty.

W przypadku próbek gleby, pobranych blisko Huty, ilość mikroorganizmów na podłożu z agarem, dodatkiem soli cynku oraz soli kadmu jest zbliżona; jedynie w przypadku podłoża z solami ołowiu ilość ta jest nieco mniejsza. Biorąc pod uwagę próbki pobrane

w pewnym oddaleniu od źródła skażenia, ilość mikroorganizmów na podłożu z agarem odżywczym i dodatkiem soli cynku jest podobna; niższe ilości odnotowano w przypadku podłoża z solami ołowiu i kadmu.

Liczebność mikroorganizmów w glebie skażonej solami metali ciężkich ulega stymulacji lub spadkom. Zależność ta jest ściśle związana z oznaczoną zawartością metali ciężkich w analizowanych próbach gleby.

Cynk jest mikroelementem niezbędnym do życia, stąd najwięcej mikroorganizmów wyizolowano na podłożu właśnie z dodatkiem soli tego metalu. Ołów i kadm są metalami bezwzględnie szkodliwymi dla organizmów żywych, a więc wzrost mikroorganizmów na podłożach z tymi metalami jest ograniczony.

Najważniejszym czynnikiem limitującym występowanie i rozwój mikroorganizmów glebowych w obecności pierwiastków śladowych jest ich stężenie. Dawki metali, zastosowane podczas przeprowadzania niniejszego doświadczenia, okazały się za niskie. Małe dawki pierwiastków takich jak: kadm, cynk oraz ołów mogą korzystnie wpływać na wzrost niektórych grup mikroorganizmów, natomiast bardzo wysokie powodują duże zmiany składu gatunkowego mikroflory, głównie hamując jest wzrost i zróżnicowanie gatunkowe [14].

W tabeli 1 zestawiono zależność między formami morfologicznymi mikroorganizmów, a typem gleby i miejscem, z którego została pobrana próbka. W przypadku próbek gleby znajdującej się w dużej odległości od Huty Częstochowa dominującą formą morfologiczną są laseczki Gram dodatnie.

W próbkach gleby pobranych tuż przy źródle skażenia ilość form mikroorganizmów jest zdecydowanie większa, oprócz Gram dodatnich laseczek, występują również promieniowce, Gram dodatnie i ujemne ziarniaki oraz Gram ujemne pałeczki. Natomiast w przypadku gleby nieobjętej skażeniem, dominują promieniowce.

W zależności od przyjmowanych kształtów można wyróżnić różne formy morfologiczne mikroorganizmów. Podstawowy podział obejmuje formy kuliste, do których zaliczamy: ziarniaki, dwoinki, pakietowce, gronkowce oraz paciorkowce; formy cylindryczne wśród których występują pałeczki, laseczki oraz maczugowce, a także formy spiralne takie jak przecinkowce i śrubowce [6].

Tabela 1. Formy morfologiczne mikroorganizmów w oznaczanych próbkach gleby

	Agar odżywczy + Cd	**Agar odżywczy +Pb**	**Agar odżywczy + Zn**	**Agar odżywczy**
Gleba skażona 15m	Laseczki (G+)	Promieniowce Ziarniaki (+)	Promieniowce Pałeczki (G-)	Laseczki (G+) Ziarniaki (G+) Ziarniaki (G-)
Gleba skażona 70m	Laseczki (G+)	Laseczki (G+)	Laseczki (G+)	Laseczki (G+) Pałeczki (G-)
Gleba nieskażona	Pałeczki (G-)	Promieniowce Laseczki (G+)	Promieniowce	Promieniowce

Źródło: Badania własne

Biorąc pod uwagę podłoże, na jakim występował wzrost mikroorganizmów, największe zróżnicowanie form morfologicznych miało miejsce w przypadku podłoża z agarem odżywczym (Gram dodatnie laseczki, Gram ujemne i dodatnie ziarniaki, Gram ujemne pałeczki, promieniowce). Podłoża z dodatkiem soli metali ciężkich, charakteryzowały się uboższą ilością form morfologicznych, bez wyraźnej dominacji jednej z nich- w przypadku soli ołowiu i cynku, lub z dominacją laseczek Gram dodatnich w przypadku soli kadmu.

Istnieją różnice w występowaniu bakterii Gram-dodatnich, Gram-ujemnych oraz promieniowców, które wynikają z odległości od emitora zanieczyszczenia.

Promieniowce to grupa mikroorganizmów, szeroko rozpowszechniona w środowisku naturalnym. Przedstawicieli można znaleźć nie tylko osadach rzecznych, ściekach, kompoście, ale i w glebie. Niektóre rodzaje promieniowców, można znaleźć w emulsjach olejowo-wodnych, które używane są w procesie walcowania stali. Według Babicha i Stotzky'ego mikroorganizmy te, są wrażliwsze na metale ciężkie niż bakterie [15].

Przyczyną tak zróżnicowanych wyników doświadczenia w niniejszej publikacji, tj. występowania promieniowców w próbce z glebą nieskażoną i w bliskiej odległości od źródła skażenia, przy jednoczesnym braku ich w próbce gleby znacznie oddalonej od Huty Częstochowa, może być obecność gatunków promieniowców, charakteryzujących się większą wrażliwością na stężenie metali ciężkich takich jak: Pb, Cd, Zn.

Uzyskane wyniki nie potwierdzają założeń Górskiej i In, świadczących o braku wpływu metali ciężkich na liczebność promieniowców w momencie wegetacji [16]. Przeprowadzone badania nie potwierdzają również wyników badań, prowadzonych przez Wyszykowską i Kucharskiego twierdzących, że kadm stymuluje rozwój promieniowców [17].

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można stwierdzić, że promieniowce, które wyizolowane zostały z gleb z terenu huty Częstochowa, wykazują zróżnicowaną tolerancję na podwyższone zawartości metali ciężkich. Największą wrażliwość posiadały one w stosunku do kadmu, hamującego przechodzenie jednej fazy kiełkowania w drugą. Efektem taki jest wynikiem hamującego działania kadmu na procesy oddechowe w komórkach promieniowców, przez co zaburzony zostaje elektrochemiczny transport błonowy. Dwuwartościowość kadmu, jako pierwiastka, stawia go w roli antagonisty w odniesieniu do jonów magnezu czy też wapnia i w wyniku tego, blokować ich przystępność dla konidiów, zwłaszcza tych, które znajdują się w fazie ciemnej kiełkowania. Konidia to jeden z rodzajów zarodników wytwarzanych przez grzyby, które powstają na szczycie konidioforu w wyniku rozmnażania bezpłciowego- pączkowania [18].

4. Wnioski

1. Występowanie metali ciężkich w glebie prowadzi do zwiększenia się puli genów oporności na czynniki środowiskowe.
2. Za bakterie posiadające oporność na metale uważa się te, które posiadały zdolność wzrostu na podłożu zawierającym metale w odpowiednich stężeniach
3. Ogólna tendencja w preferencjach względem rodzaju pobieranego jonu metali była: Zn >Pb >Cd.
4. Sole metali ciężkich (Cd, Zn, Pb) wpływały hamująco lub stymulująco na liczebność i aktywność mikroorganizmów.
5. Odległość od emitora zanieczyszczeń, powoduje równice w składzie gatunkowym mikroflory gleby.

Literatura:

1. Hookoom, M., & Puchooa, D. (2013). Isolation and identification of heavy metals tolerant bacteria from industrial and agricultural areas in Mauritius. Current research in microbiology and biotechnology, 1(3), 119-123.
2. Bruins, M. R., Kapil, S., & Oehme, F. W. (2000). Microbial resistance to metals in the environment. Ecotoxicology and environmental safety, 45(3), 198-207.
3. Bezak-Mazur E (1999). Elementy technologii środowiskowej. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce.

4. Hu, P., Brodie, E. L., Suzuki, Y., McAdams, H. H., & Andersen, G. L. (2005). Whole-genome transcriptional analysis of heavy metal stresses in Caulobacter crescentus. Journal of bacteriology, 187(24), 8437-8449.
5. Lima e Silva, A. A. D., Carvalho, M. A., de Souza, S. A., Dias, P. M. T., Silva Filho, R. G. D., Saramago, C. S., De Melo Bento C. A., & Hofer, E. (2012). Heavy metal tolerance (Cr, Ag and Hg) in bacteria isolated from sewage. Brazilian Journal of Microbiology, 43(4), 1620-1631.
6. Libudzisz Z., Kowal K. (2007). Mikrobiologia techniczna, Politechnika Łódzka, Łódź.
7. Bobrowski M. (2002), Biologia sanitarna. Materiały pomocnicze do ćwiczeń, Politechnika Białostocka, Białystok.
8. Hassen, A., Saidi, N., Cherif, M., & Boudabous, A. (1998). Resistance of environmental bacteria to heavy metals. Bioresource Technology, 64(1), 7-15.
9. Mrozowska, J. (1999). Laboratorium z mikrobiologii ogólnej i środowiskowej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
10. Smyłła, A. (2002). Analiza sanitarna wody. Wydawnictwo WSP, Częstochowa.
11. Jabłońska M., Szopa S., Nocoń K. (2011). ICP-MS i ASA jako użyteczne narzędzie w tworzeniu materiałów referencyjnych stosowanych w technice EDXRF. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 14 (2), 121-135.
12. Seńczuk, W. (2005). Toksykologia współczesna. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
13. 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, załącznik).
14. Roane, T. M. (1999). Lead resistance in two bacterial isolates from heavy metal–contaminated soils. Microbial ecology, 37(3), 218-224.
15. Babich, H., & Stotzky, G. (1977). Sensitivity of various bacteria, including actinomycetes, and fungi to cadmium and the influence of pH on sensitivity. Applied and Environmental Microbiology, 33(3), 681-695.
16. Górska, E. B., Maciejewska, A., Jakubiak, I., & Russel, S. (2006). Wpływ obornika, torfu, węgla brunatnego i preparatu Rekulter na występowanie promieniowców w glebie. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Rolnictwo, 89, 79-86.
17. Wyszkowska J., Kucharski J. (2003). Liczebność drobnoustrojów w glebie zanieczyszczonej metalami ciężkimi, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 492, 427-433

18. Adamska, M., Badura, L., Smylla, A., & Wielgosz, E. (2002). Wrażliwość konidii promieniowców w różnych fazach kiełkowania na jony kadmu i miedzi. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska. Sectio E, Agricultura, 57, 139-146.

mgr Natalia Sławińska[1]
Uniwersytet Warmińsko- Mazurski w Olsztynie, Katedra Ekonomiki Przestrzennej i Środowiskowej
Wydział Nauk Ekonomicznych, Katedra Ekonomiki Przestrzennej i Środowiskowej
ul. M. Oczapowskiego 4, sekretariat - pok. 317, 10-719 Olsztyn
e-mail: [1]natalia_slawinska@interia.pl

Zrównoważony rozwój gminy na przykładzie gmin powiatu olsztyńskiego

Słowa klucze: *zrównoważony rozwój, gmina, powiat olsztyński, wskaźniki zrównoważonego rozwoju*

Streszczenie: Celem artykułu jest określenie poziomu rozwoju gmin powiatu olsztyńskiego. Powiat olsztyński składa się z dwunastu gmin (5 miejsko- wiejskich oraz 7 wiejskich). Gminy te różnią się od siebie poziomem osiąganego rozwoju. Poziom rozwoju tych gmin zbadany został przy użyciu 21 wskaźników zrównoważonego rozwoju sklasyfikowanych w pięciu grupach: sytuacja demograficzna, infrastruktura, warunki mieszkaniowe, aktywność gospodarcza oraz stan i ochrona środowiska. Analiza wskaźników pozwoliła sformułować wiele wniosków, m.in., że poziom rozwoju osiągany przez gminy nie jest uzależniony od jej rodzaju.

1. Wstęp

Obecny rozwój jednostek samorządu terytorialnego (JST) musi odbywać się zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju. Badanie poziomu rozwoju osiąganego przez regiony, podregiony czy województwa jest zadaniem łatwiejszym niż badanie poziomu rozwoju na niższych szczeblach administracyjnych. Dostępne dane pozwalają m.in. na obliczenie Produktu Krajowego Brutto per capita lub wartości wskaźnika HDI. W celu określenia poziomu rozwoju gminy czy powiatu niezbędne jest wykorzystanie wskaźników cząstkowych- wskaźników zrównoważonego rozwoju. Wskaźniki te opisują trzy łady zintegrowane zrównoważonego rozwoju: społeczny, gospodarczy i środowiskowy.

Na poziom rozwoju gminy wpływa wiele elementów. Jednym z najbardziej miarodajnych jest poziom i jakość istniejącej infrastruktury oraz odsetek ludności korzystającej z niej.

2. Rozwój zrównoważony i sposoby mierzenia jego poziomu

Pojęcie „rozwój" nie jest łatwe do zdefiniowania. Trudność ta wynika zarówno z substancjalnej zawartości tego terminu, jak i sposobu jego mierzenia. Istnieje wiele jego rodzajów, dlatego ważne jest, by terminowi „rozwój" towarzyszył przymiotnik określający go, np. rozwój lokalny, społeczny, gospodarczy, trwały czy zrównoważony [1].

Rozwój to „proces przechodzenia obiektu od stanów mniej pożądanych (mniej pozytywnych, uznawanych za gorsze, mniej rozwiniętych, od form mniej doskonałych) do

stanów bardziej pożądanych (bardziej pozytywnych, uznawanych za lepsze, bardziej rozwiniętych, do form bardziej doskonałych) z punktu widzenia określonego kryterium (lub zbioru kryteriów)" [2]. Przeciwieństwem rozwoju jest regres. Istotne jest również nie traktowanie rozwoju jako synonimu wzrostu. Wzrost gospodarczy to proces polegający na powiększaniu i ulepszaniu czynników produkcji, zaś rozwój wiąże się z wewnętrzną transformacją społeczeństwa, która sprzyja poprawie jego bytu zarówno materialnego, jak i społeczno- kulturowego [3].

Źródła koncepcji zrównoważonego rozwoju tkwią w ekonomii klasycznej. Jej czołowi przedstawiciele- D. Ricardo, J.S. Mill i T. Malthus w swych badaniach zajmowali się analizowaniem zależność zachodzących między rozwojem ludzkości, a spadkiem wydajności ziemi przeznaczonej do uprawy [4]. Degradacja środowiska naturalnego do połowy XX wieku nie była uważana za problemu społeczny ani gospodarczy. Zwiększający się zakres ingerencji człowieka w środowisko naturalne i konsekwencje tej ingerencji (społeczne, gospodarcze i przyrodnicze) uświadomiły społeczeństwu konieczność stworzenia odpowiedniej relacji pomiędzy ludzkością a przyrodą. Zaczęto szukać sposobów umożliwiających rozwój społeczno- gospodarczy, uwzględniających konieczność racjonalizacji ingerencji człowieka w środowisko. Konsekwencją tych działań było sformowana idei zrównoważonego rozwoju [4]. Według Ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska rozwój zrównoważony to: „rozwój społeczno- gospodarczy, w którym następuje proces integrowania działań politycznych, gospodarczych i społecznych z zachowaniem równowagi przyrodniczej oraz trwałości podstawowych procesów przyrodniczych, w celu zagwarantowania możliwości zaspokajania podstawowych potrzeb poszczególnych społeczności lub obywateli zarówno współczesnego, jak i przyszłych pokoleń".

Rozwój zrównoważony jest ściśle związany z rozwojem jednostek samorządu terytorialnego, gdyż zachodzi on w konkretnej przestrzeni. Dotyczy to szczególnie obszarów charakteryzujących się wysokimi walorami przyrodniczymi [4].

Najbardziej miarodajnym sposobem określania poziomu rozwoju danego regionu jest wielkość wytworzonego w danym roku produktu krajowego brutto (PKB) per capita (na jednego mieszkańca). PKB uwzględnia niestety jedynie efekty gospodarcze. Wskaźnikiem, który poza efektami gospodarczymi uwzględnia także efekty zdrowotne i efekty rozwoju intelektualnego jest wskaźnik rozwoju społecznego (HDI). Na poziomie regionów, podregionów i województw nie ma problemów z pozyskaniem danych w celu obliczenia wartości tych wskaźników. Komplikacje zaczynają się na poziomie jednostek podziału

administracyjnego poniżej województw- powiatów, miast na prawach powiatu i gmin, gdyż brak jest stosownych informacji. Niezbędne w tej sytuacji jest użycie wskaźników cząstkowych [5].

3. Teren i metodyka badań

Celem badań była analiza wybranych wskaźników zrównoważonego rozwoju gmin powiatu olsztyńskiego. Analiza ta pozwoliła ocenić poziom rozwoju gmin powiatu olsztyńskiego. Zakres badań obejmował dwanaście gmin: pięć miejsko- wiejskich (Barczewo, Biskupiec, Dobre Miasto, Jeziorany, Olsztynek) i siedem wiejskich (Dywity, Gietrzwałd, Jonkowo, Kolno, Purda, Stawiguda, Świątki). Charakterystykę badanych gmin przedstawia tabela 1. Powiat olsztyński zlokalizowany jest w centralnej części województwa warmińsko-mazurskiego. Zajmuje powierzchnię 2837 km^2, a zamieszkuje go 122483 osób. Największą powierzchnię zajmuje gmina miejsko- wiejska Olsztynek, najwięcej ludności zamieszkuje gminę miejsko- wiejską Biskupiec, zaś największa gęstość zaludnienia występuje w gminie miejsko- wiejskiej Dywity. Średnia powierzchnia gmin wynosi 236 km^2, przeciętnie gminę zamieszkuje 10207 osób, zaś średnia gęstość zaludnienia wynosi 43 osoby na km^2.

Tabela 1. Charakterystyka badanych gmin

Jednostka terytorialna	powierzchnia	ludność	gęstość zaludnienia
	km2	osoba	osoby na km2
Barczewo	320	17358	54
Biskupiec	290	19187	66
Dobre Miasto	259	16179	63
Dywity	161	11011	68
Gietrzwałd	172	6348	37
Jeziorany	211	7995	38
Jonkowo	169	7014	42
Kolno	179	3332	19
Olsztynek	372	13989	38
Purda	317	8463	27
Stawiguda	223	7398	33
Świątki	164	4209	26

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Wskaźniki zrównoważonego rozwoju wybrano na podstawie przeglądu literatury. Analizy dokonano na podstawie danych statystycznych dostępnych w Banku Danych Lokalnych GUS na poziomie gmin (NTS 5). Dane przyjęte do analizy dotyczą roku 2013.

W celu określenia poziomu rozwoju gmin powiatu olsztyńskiego, dokonano oceny wskaźników zrównoważonego rozwoju sklasyfikowanych w 5 grupach: sytuacja demograficzna, infrastruktura, warunki mieszkaniowe, aktywność gospodarcza oraz stan i ochrona środowiska. Łącznie wyłoniono 21 wskaźników, z ich podziałem na stymulanty i destymulanty (tab. 2). Stymulanty stanowią cechy, których wyższe wartości świadczą o wyższym poziomie rozwoju, destymulanty natomiast cechy, których niższa wartość oznacza wyższą ocenę badanego zjawiska [1].

Tabela 2. Wskaźniki zrównoważonego rozwoju

Wskaźnik	Oznaczenie	S/D
Sytuacja demograficzna		
przyrost naturalny na 1000 ludności	X_{A1}	S
ludność na 1 km^2	X_{A2}	S
ludność w wieku produkcyjnym	X_{A3}	S
wskaźnik obciążenia demograficznego	X_{A4}	D
Infrastruktura		
gęstość rozdzielczej sieci wodociągowej na 100 km^2	X_{B1}	S
gęstość rozdzielczej sieci kanalizacyjnej na 100 km^2	X_{B2}	S
gęstość rozdzielczej sieci gazowej na 100 km^2	X_{B3}	S
odsetek ludności korzystającej z sieci wodociągowej	X_{B4}	S
odsetek ludności korzystającej z sieci kanalizacyjnej	X_{B5}	S
odsetek ludności korzystającej z sieci gazowej	X_{B6}	S
Warunki mieszkaniowe		
przeciętna powierzchnia użytkowa 1 mieszkania	X_{C1}	S
przeciętna powierzchnia użytkowa mieszkania na 1 osobę	X_{C2}	S
odsetek mieszkań wyposażonych w wodociąg	X_{C3}	S
odsetek mieszkań wyposażonych w łazienkę	X_{C4}	S
odsetek mieszkań wyposażonych w centralne ogrzewanie	X_{C5}	S
Aktywność gospodarcza		
udział bezrobotnych zarejestrowanych w ludności produkcyjnej	X_{D1}	D
osoby fizyczne prowadzące działalność gospodarczą na 100 osób w wieku produkcyjnym	X_{D2}	S

podmioty gospodarcze na 10 tys. mieszkańców w wieku produkcyjnym	X_{D3}	S
Stan i ochrona środowiska		
powierzchnia obszarów prawnie chronionych w powierzchni całkowitej	X_{E1}	S
udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej	X_{E2}	S
udział gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych w powierzchni całkowitej	X_{E3}	S

Źródło: Opracowanie własne na podstawie przeglądu literatury

Analizę rozpoczęto od zestawienia wartości wskaźników według ich podziału na poszczególne grupy dla każdej z gmin powiatu olsztyńskiego i ich opisie.

Kolejnym etapem była szczegółowa analiza wszystkich gmin pod kątem wartości uzyskiwanych przez nie w poszczególnych wskaźnikach, przy czym punk odniesienia stanowiła średnia wartość wskaźnika obliczona dla wszystkich gmin powiatu olsztyńskiego. Wyniki przedstawiono w postaci wykresów radarowych, w których wartość średnia dla wszystkich gmin powiatu olsztyńskiego stanowi 0, a wielkości uzyskiwane przez poszczególne gminy stanowią odchylenia in plus lub in minus od tej wartości.

Badania zakończono porównaniem gminy uznanej za najbardziej rozwiniętą do dwóch gmin uznanych za najmniej rozwinięte.

4. Wyniki badań własnych

W celu ustalenia poziomu rozwoju gmin powiatu olsztyńskiego w zakresie sytuacji demograficznej wyodrębniono cztery zmienne:

X_{A1}- przyrost naturalny na 1000 ludności,

X_{A2}- ludność na 1 km^2 (gęstość zaludnienia),

X_{A3}- ludność w wieku produkcyjnym,

X_{A4}- wskaźnik obciążenia demograficznego.

Tabela 3. Sytuacja demograficzna w gminach powiatu olsztyńskiego

Gmina	X_{A1}	X_{A2}	X_{A3}	X_{A4}
	-	osoba	%	osoba
Barczewo	-0,2	54	65,7	52,3
Biskupiec	0,3	66	66,2	51,2
Dobre Miasto	0,2	63	64,4	55,3
Dywity	2,8	68	66,6	50,1
Gietrzwałd	4,6	37	66,4	50,6
Jeziorany	-1,8	38	65,9	51,7
Jonkowo	2,4	42	65,9	51,8
Kolno	0,6	19	65,5	52,8
Olsztynek	1,1	38	65,3	53,2
Purda	1,8	27	68,4	46,1
Stawiguda	8,4	33	67,7	47,8
Świątki	1,2	26	65,3	53,1

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Średni przyrost naturalny w gminach powiatu olsztyńskiego wynosi 1,8- największy w gminie Stawiguda (8,4), najmniejszy w gminie Jeziorany (-1,8). Średnia gęstość zaludnienia wynosi 43 osoby na km^2. Najwięcej osób na km^2 mieszka w gminie Dywity (68), zaś najmniej w gminie Kolno (19). Ludność w wieku produkcyjnym w badanych gminach stanowi 66% całej populacji. Największy jej udział występuje w gminie Purda (68,4), najmniejszy w gminie Dobre Miasto (64,4). Wskaźnik obciążenia demograficznego (ludność w wieku nieprodukcyjnym na 100 osób w wieku produkcyjnym) wynosi średnio 51,3- najwięcej w gminie Dobre Miasto (55,3), najmniej w gminie Purda (46,1). Widoczne są duże różnice w wielkościach osiąganych przez poszczególne gminy w dwóch wskaźnikach charakteryzujących sytuację demograficzną- przyroście naturalnym i gęstości zaludnienia. W przypadku udziału ludności w wieku produkcyjnym w ogólnej ilości ludności i ludność w wieku nieprodukcyjnym na 100 osób w wieku produkcyjnym, analizowane gminy charakteryzują się zbliżonymi wielkościami.

W celu ustalenia poziomu rozwoju gmin powiatu olsztyńskiego w zakresie infrastruktury wyodrębniono sześć zmiennych:

X_{B1}- gęstość rozdzielczej sieci wodociągowej na 100 km^2,

X_{B2}- gęstość rozdzielczej sieci kanalizacyjnej na 100 km^2,

X_{B3}- gęstość rozdzielczej sieci gazowej na 100 km^2,

X_{B4}- odsetek ludności korzystającej z sieci wodociągowej,

X_{B5}- odsetek ludności korzystającej z sieci kanalizacyjnej,

X_{B6}- odsetek ludności korzystającej z sieci gazowej.

Tabela 4. Stan infrastruktury w gminach powiatu olsztyńskiego

Gmina	X_{B1} km	X_{B2} km	X_{B3} km	X_{B4} %	X_{B5} %	X_{B6} %
Barczewo	64,6	20,7	14,8	82,4	49,7	8,4
Biskupiec	88,9	33,2	6,0	87,1	59,4	8,1
Dobre Miasto	56,0	22,1	11,2	89,2	68,0	55,9
Dywity	110,8	39,8	33,0	89,0	55,7	37,5
Gietrzwałd	87,5	74,2	22,6	87,1	65,1	14,6
Jeziorany	92,3	36,6	0,0	78,5	57,1	0,0
Jonkowo	52,2	47,4	17,8	86,0	46,3	6,8
Kolno	47,0	16,3	0,0	92,9	37,9	0,1
Olsztynek	35,0	45,9	15,7	83,4	72,5	50,8
Purda	38,3	9,3	6,5	74,5	32,7	5,4
Stawiguda	58,4	58,1	21,5	87,6	83,1	31,2
Świątki	44,6	9,7	0,0	76,9	32,6	0,0

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Średnia gęstość rozdzielczej sieci wodociągowej na 100 km^2 wynosi w gminach powiatu olsztyńskiego 64,6 km- największa w gminie Dywity (110,8 km), najmniejsza w gminie Olsztynek (35 km). Średnia gęstość rozdzielczej sieci kanalizacyjnej na 100 km^2 wynosi 34,4 km- największa w gminie Gietrzwałd (74, 2), najmniejsza w gminie Purda (9,3). Średnia gęstość rozdzielczej sieci gazowej na 100 km^2 wynosi 12,4 km- największa w gminie Dywity (33), najmniejsza w gminie Świtki i Jeziorany (0). Widoczne jest znaczne zróżnicowanie gmin pod kątem gęstości sieci rozdzielczych. Porównując gminy o największej gęstości sieci rozdzielczej z gminami o najmniejszej gęstości, w przypadku sieci wodociągowej różnica wynosi 75,8 km, kanalizacyjnej 64,9 km, zaś gazowej 33 km. Gęstość sieci rozdzielczej wpływa na odsetek ludności korzystających z nich. Z sieci wodociągowej korzysta średnio 84,6% ludności- najwięcej w gminie Kolno (92,9), najmniej w gminie Purda

(74,5). Z sieci kanalizacyjnej korzysta 55% ludności- najwięcej w gminie Stawiguda (83,1), najmniej w gminie Świątki (32,6). Z sieci gazowej korzysta średnio 18,2% mieszkańców analizowanych gmin- najwięcej w gminie Dobre Miasto (55,9). Z powodu braku rozdzielczej sieci gazowej w gminach Jeziorany i Świątki, w gminie nikt nie korzysta z sieci gazowej. W przypadku sieci wodociągowej, różnica w udziale ludności korzystającej z niej jest najmniejsza- 18,4%. Procenty ludności korzystających zarówno z sieci kanalizacyjnej jak i gazowej znacząco odbiegają od siebie (kolejno 55,5% i 55,9%).

W celu ustalenia poziomu rozwoju gmin powiatu olsztyńskiego w zakresie warunków mieszkaniowych wyodrębniono pięć zmiennych:

X_{C1}- przeciętna powierzchnia użytkowa 1 mieszkania,

X_{C2}- przeciętna powierzchnia użytkowa mieszkania na 1 osobę,

X_{C3}- odsetek mieszkań wyposażonych w wodociąg,

X_{C4}- odsetek mieszkań wyposażonych w łazienkę,

X_{C5}- odsetek mieszkań wyposażonych w centralne ogrzewanie.

Tabela 5. Warunki mieszkaniowe w gminach powiatu olsztyńskiego

Jednostka terytorialna	X_{C1}	X_{C2}	X_{C3}	X_{C4}	X_{C5}
	m2	m2	%	%	%
Barczewo	81,6	25,7	96	91	78
Biskupiec	68,2	23,2	96	90	76
Dobre Miasto	69,0	22,4	96	90	81
Dywity	112,9	34,8	96	90	86
Gietrzwałd	102,1	32,7	97	90	79
Jeziorany	71,1	21,1	90	81	57
Jonkowo	110,1	31,6	92	86	80
Kolno	70,4	22,8	89	78	62
Olsztynek	71,8	22,0	96	89	78
Purda	94,5	28,3	94	87	74
Stawiguda	97,6	39,6	98	95	86
Świątki	79,2	22,5	76	68	69

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Przeciętna powierzchnia użytkowa jednego mieszkania we wszystkich analizowanych gminach wynosi 85,7 m^2- największa gminie Dywity (112,9), najmniejsza w gminie Biskupiec (68,2), co daje różnicę w wysokości 44,7 m^2. Przeciętna powierzchnia użytkowa mieszkania na 1 osobę wynosi 27,2 m^2- największa w gminie Stawiguda (39,6), najmniejsza w gminie Jeziorany (21,1), co daje różnicę w wysokości 18,5 m^2. Mieszkania wyposażone w wodociąg stanowią 93,1% mieszkań, w łazienkę 86,2%, w centralne ogrzewanie 75,4%. Odsetek mieszkań wyposażonych w wodociąg poza gminą Świątki (76%) kształtuje się na wysokości około 90%. Najwięcej mieszkań wyposażonych w łazienkę jest w gminie Stawiguda (95), najmniej w gminie Świątki (63). W centralne ogrzewanie wyposażonych jest najwięcej mieszkań w gminie Dywity (85,6), najmniej w gminie Jeziorany (57).

W celu ustalenia poziomu rozwoju gmin powiatu olsztyńskiego w zakresie aktywności gospodarczej wyodrębniono trzy zmienne:

X_{D1}- udział bezrobotnych zarejestrowanych w ludności produkcyjnej,

X_{D2}- osoby fizyczne prowadzące działalność gospodarczą na 100 osób w wieku produkcyjnym,

X_{D3}- podmioty gospodarcze na 10 tys. mieszkańców w wieku produkcyjnym.

Tabela 6. Aktywność gospodarcza mieszkańców gmin powiatu olsztyńskiego

Jednostka terytorialna	X_{D1}	X_{D2}	X_{D3}
	%	-	-
Barczewo	10,3	9,8	1273,3
Biskupiec	13,7	8,2	1139,1
Dobre Miasto	11,5	7,7	1137,3
Dywity	7,0	15,9	1889,6
Gietrzwałd	9,5	11,1	1449,6
Jeziorany	15,1	5,5	789,4
Jonkowo	8,7	12,7	1601,7
Kolno	17,7	4,4	637,3
Olsztynek	11,5	9,1	1264,1
Purda	9,5	9,7	1201,7
Stawiguda	7,5	17,1	2049,1
Świątki	12,8	6,1	782,1

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Udział bezrobotnych zarejestrowanych w ludności produkcyjnej w analizowanych gminach wynosi 11,2%- największy w gminie Kolno (17,7%), najmniejszy w gminie Dywity (7%), co daje ponad 10% różnicę. Liczba osób fizycznych prowadzących działalność gospodarczą na 100 osób w wieku produkcyjnym w badanych gminach średnio wynosi 9,8- najwięcej w gminie Stawiguda (17,1), najmniej w gminie Kolno (4,4). W analizowanych gminach średnio liczba podmiotów gospodarczych na 10 tys. mieszkańców w wieku produkcyjnym wynosi 1267,9- najwięcej w gminie Stawiguda (2049,1), najmniej w gminie Kolno (637,3). Analizując wskaźniki aktywności gospodarczej widoczne jest, iż najmniej aktywni gospodarczo są mieszkańcy gminy Kolno, najbardziej zaś gminy Stawiguda.

W celu ustalenia poziomu rozwoju gmin powiatu olsztyńskiego w zakresie stanu i ochrony środowiska naturalnego wyodrębniono trzy zmienne:

X_{E1}- powierzchnia obszarów prawnie chronionych w powierzchni całkowitej,

X_{E2}- udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej,

X_{E3}- udział gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych w powierzchni całkowitej.

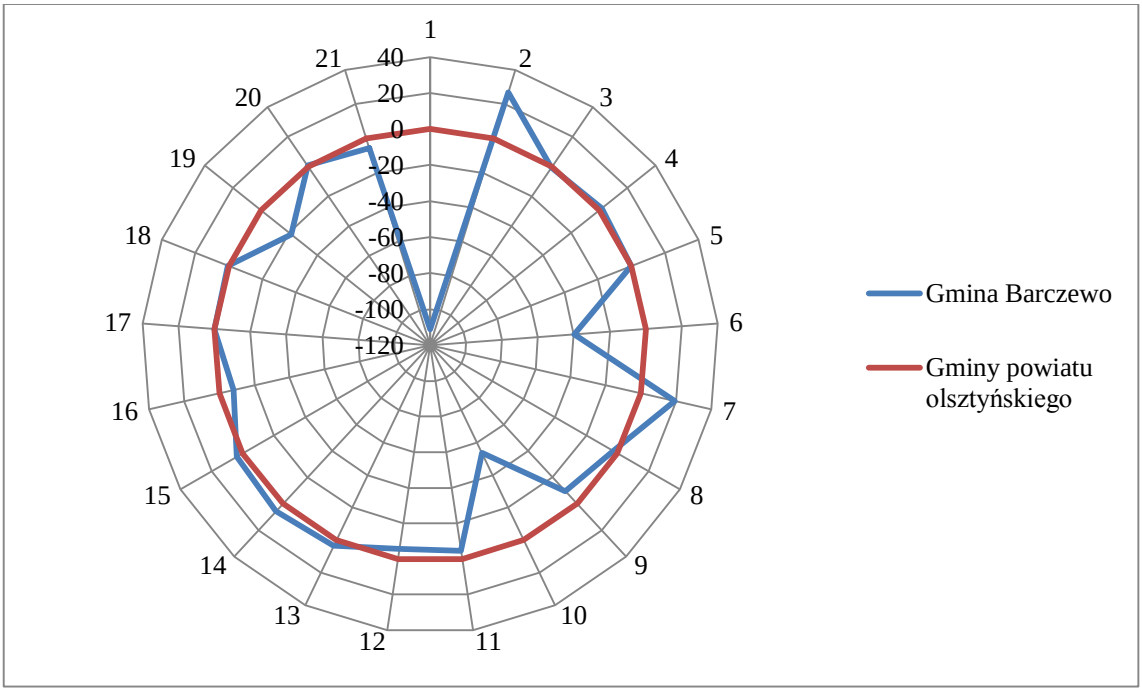
Tabela 6. Stan i ochrona środowiska w gminach powiatu olsztyńskiego

Jednostka terytorialna	X_{E1}	X_{E2}	X_{E3}
	%	%	%
Barczewo	40	50	36
Biskupiec	62	58	28
Dobre Miasto	52	51	40
Dywity	37	60	29
Gietrzwałd	75	37	52
Jeziorany	23	68	23
Jonkowo	27	51	40
Kolno	41	61	29
Olsztynek	82	34	54
Purda	70	33	54
Stawiguda	84	23	57
Świątki	16	76	15

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Średnia powierzchnia obszarów prawnie chronionych w powierzchni analizowanych gmin wynosi 51%- największa w gminie Stawiguda (84%), najmniejsza w gminie Świątki (16%). Udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej wynosi przeciętnie 50%- największy w gminie Świątki (76%), najmniejszy w gminie Stawiguda (23%). Udział gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych w powierzchni całkowitej w gminach powiatu olsztyńskiego wynosi średnio 38%- największy w gminie Stawiguda (57%), najmniejszy w gminie Świątki (15%). Gminę Stawiguda można uznać za najbardziej rozwiniętą pod kątem stanu i ochrony środowiska, zaś gminę Świątki za najmniej rozwiniętą.

Drugim etapem badań była charakterystyka poszczególnych gmin pod kątem odchyleń wartości wskaźników uzyskiwanych przez nie w porównaniu do średniej wartości dla wszystkich analizowanych gminach.

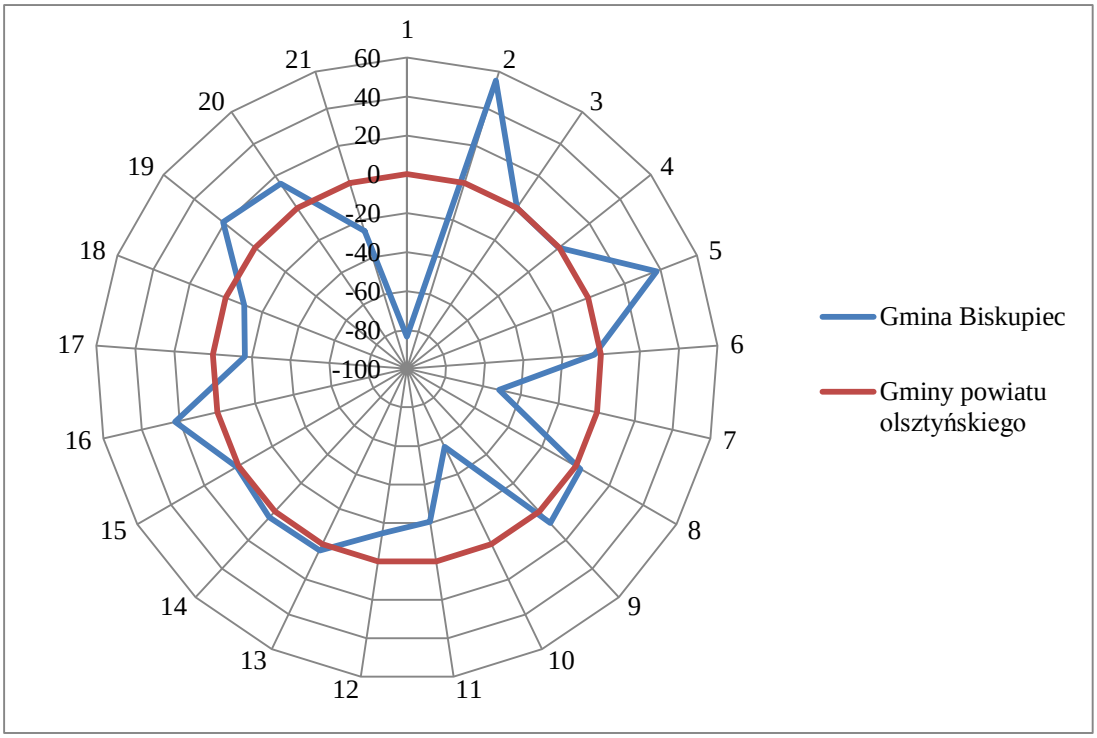


Rysunek 1. Gmina Barczewo na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Gmina Barczewo jest gminą miejsko-wiejską zlokalizowaną w centralnej części powiatu olsztyńskiego w sąsiedztwie miasta Olsztyn. Jest to druga co do powierzchni i liczby mieszkańców oraz czwarta pod względem gęstości zaludnienia gmina powiatu. Odnosząc wartości wskaźników zrównoważonego rozwoju gminy Barczewo do średniej wartości wskaźników wszystkich gmin powiatu olsztyńskiego widoczne jest duże odchylenie w przypadku przyrostu naturalnego, gęstości rozdzielczej sieci kanalizacyjnej i odsetka ludności korzystającej z sieci gazowej. Odchylenia te mają charakter negatywny, ponieważ zaniżają

one średnią gmin powiatu olsztyńskiego. Pod względem warunków mieszkaniowych, aktywności gospodarczej oraz stanu i ochrony środowiska, gmina reprezentuje poziom zbliżony do poziomu średniego gmin powiatu olsztyńskiego. Gmina Barczewo nie posiada wartości maksymalnej ani minimalnej w żadnym z analizowanych wskaźników w porównaniu do średniej wartości dla gmin powiatu olsztyńskiego.

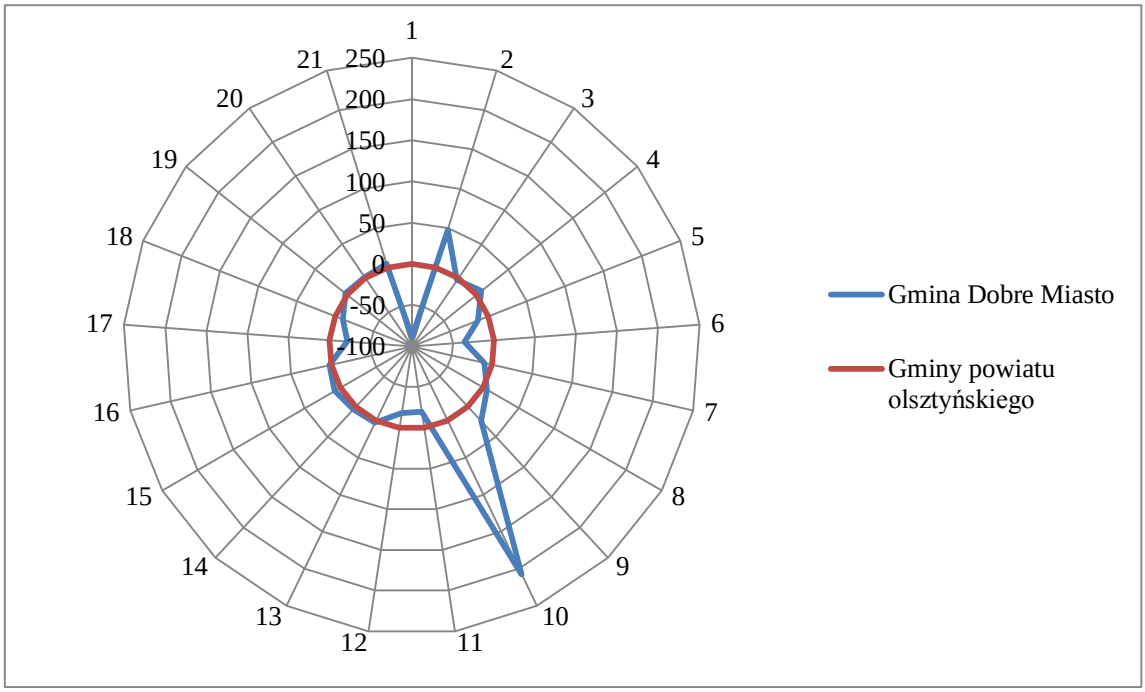


Rysunek 2. Gmina Biskupiec na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Gmina Biskupiec jest gminą miejsko- wiejską zlokalizowaną na północnym wschodzie powiatu olsztyńskiego. Gmina jest czwartą co do powierzchni i pierwszą pod względem liczby ludności gminą powiatu olsztyńskiego, czego rezultatem jest druga lokata pod względem gęstości zaludnienia. Analizując wskaźniki zrównoważonego rozwoju gminy Biskupiec w porównaniu do średnich wartości uzyskiwanych w powiecie olsztyńskim, widoczne są duże odchylenia. W gminie jest niski przyrost naturalny, mała gęstość rozdzielczej sieci gazowej, a co za tym idzie odsetek ludności korzystającej z sieci gazowej również jest dużo poniżej średniej. Gmina wypada korzystanie pod względem gęstości zaludnienia oraz gęstości rozdzielczej sieci wodociągowej. Pod kątem warunków mieszkaniowych, aktywności gospodarczej w stanu i ochrony środowiska, wskaźniki nie odchylają się od średnie w powiecie więcej niż 26%. Gmina nie posiada wartości maksymalnej w żadnym z analizowanych wskaźników w porównaniu do średniej wartości dla

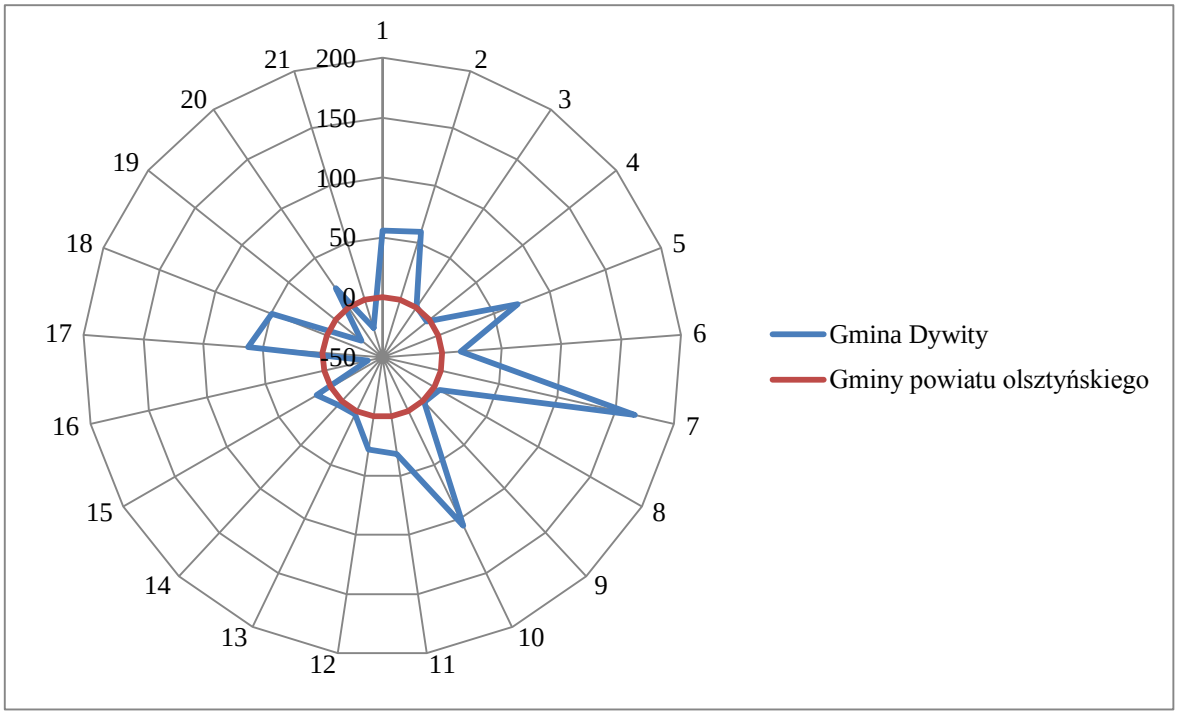
gmin powiatu olsztyńskiego, jednak w przypadku przeciętnej powierzchni użytkowej 1 mieszkania osiąga najniższą wartość.



Rysunek 3. Gmina Dobre Miasto na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

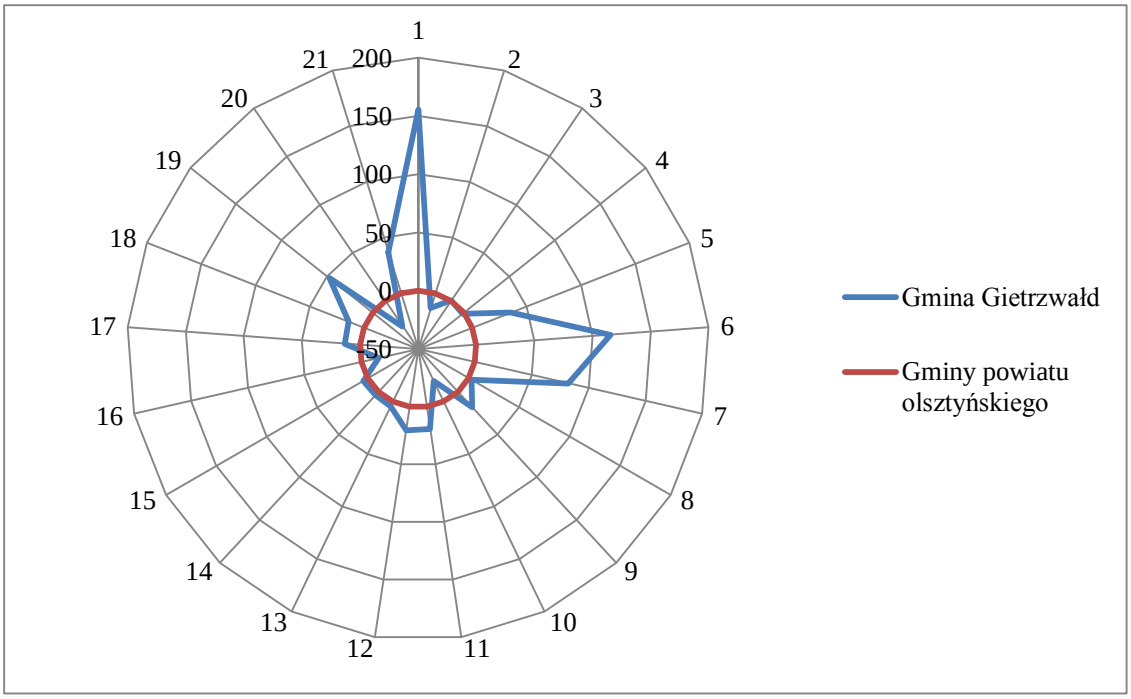
Gmina Dobre Miasto jest gminą miejsko-wiejską zlokalizowaną w północnej części powiatu olsztyńskiego. Gmina jest piątą co do wielkości oraz trzecią co go ilości ludności gminą powiatu. Gmina odbiega znacząco od pozostałych analizowanych gmin odsetkiem ludności korzystającej z sieci gazowej (ponad 200% powyżej średniej). W gminie jest niski przyrost naturalny oraz mała gęstość rozdzielczej sieci kanalizacyjnej. Gmina jest trzecią gminą powiatu olsztyńskiego pod kątem gęstości zaludnienia. W przypadku warunków mieszkaniowych, aktywności gospodarczej oraz stanu i ochrony środowiska, gmina nie odbiega znacznie od średniej dla wszystkich gmin powiatu olsztyńskiego. Gmina osiąga najwyższą wartość jednego wskaźnika w porównaniu do gmin wiejskich powiatu olsztyńskiego: odsetka ludności korzystającej z sieci gazowej oraz dwie najmniej korzystne wartości: ludność w wieku produkcyjnym i wskaźnik obciążenia demograficznego.



Rysunek 4. Gmina Barczewo na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

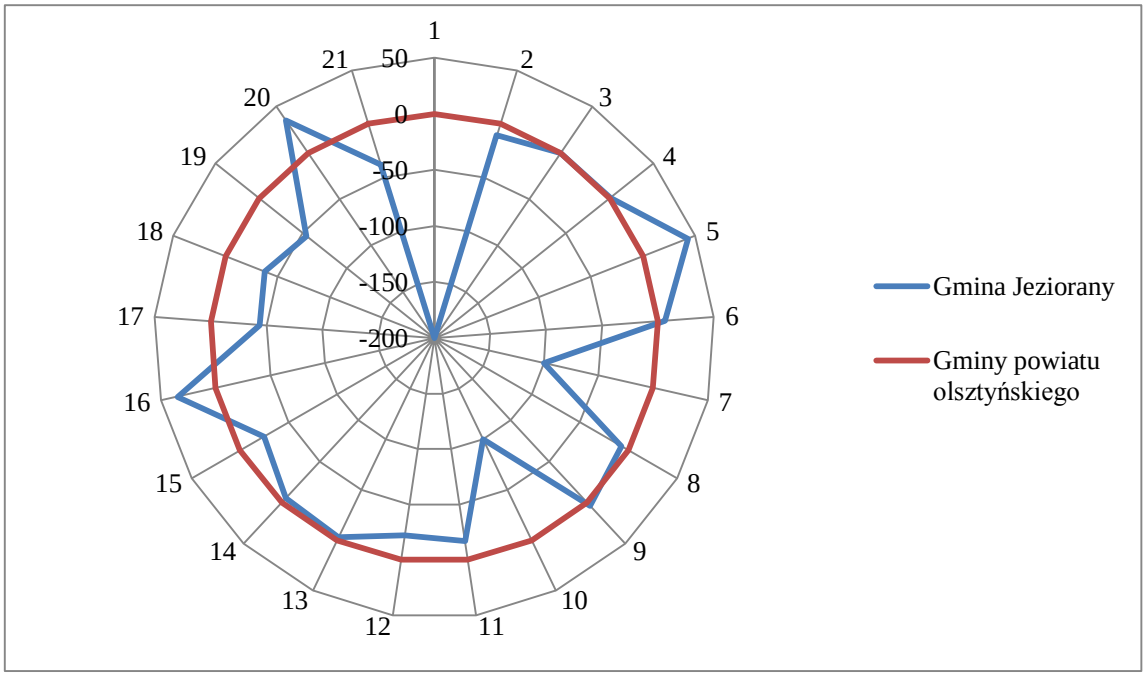
Gmina Dywity jest gminą miejsko- wiejską zlokalizowaną w centralnej części powiatu olsztyńskiego w sąsiedztwie miasta Olsztyna. Jest to najmniejsza gmina powiatu, charakteryzuje się natomiast największa gęstością zaludniania. Gmina wypada korzystanie na tle pozostałych gmin szczególnie pod kątem gęstości rozdzielczej sieci gazowej i odsetka ludności korzystającej z niej. Mniej korzystnie gmina wypada jedynie w przypadku powierzchni obszarów prawnie chronionych w powierzchni całkowitej oraz udziału gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych w powierzchni całkowitej. Godnym podkreślenia jest, iż w gminie zarówno wskaźnik obciążenia demograficznego oraz udział bezrobotnych zarejestrowanych w ludności produkcyjnej przybierają wartości ujemne, co jest zjawiskiem korzystnym, ponieważ wskaźniki te są destymulantami. Gmina Dywity wypada najkorzystniej w przypadku sześciu wskaźników w porównaniu do średniej dla gmin powiatu olsztyńskiego: gęstość zaludnienia, gęstość rozdzielczej sieci wodociągowej i gazowej, przeciętna powierzchnia użytkowa 1 mieszkania, udział bezrobotnych zarejestrowanych w ludności produkcyjnej, osoby fizyczne prowadzące działalność gospodarczą na 100 osób w wieku produkcyjnym.



Rysunek 5. Gmina Gietrzwałd na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

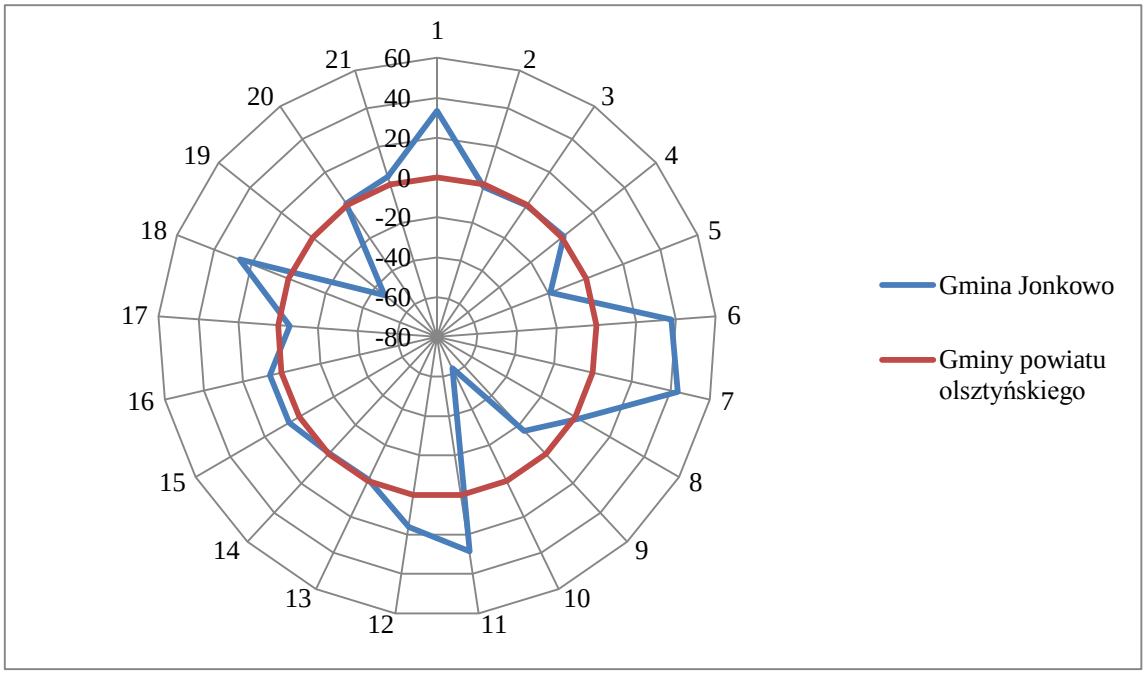
Gmina Gietrzwałd jest gminą wiejską zlokalizowaną w zachodniej części powiatu olsztyńskiego w sąsiedztwie miasta Olsztyna. Gmina ta jest jedną najmniejszych i najmniej zaludnionych gmin powiatu olsztyńskiego. Gmina charakteryzuje się jednym z najwyższych wskaźników przyrostu naturalnego w całym powiecie (156% ponad poziom średni). Gmina wypada zdecydowanie korzystnie na tle pozostałych analizowanych gmin pod kątem gęstości rozdzielczej sieci kanalizacyjnej i gazowej, powierzchni obszarów prawnie chronionych w powierzchni całkowitej oraz udziału gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych w powierzchni całkowitej. Podobnie jak w gminie Dywity, w gminie Gietrzwałd zarówno wskaźnik obciążenia demograficznego oraz udział bezrobotnych zarejestrowanych w ludności produkcyjnej przybierają wartości ujemne. Jedynie na tle trzech wskaźników gmina wypada niekorzystanie na tle pozostałych gmin: gęstość zaludnienia, odsetek ludności korzystającej z sieci gazowej oraz udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej jednak nie są to wysokie odchylenia. Gmina uzyskuje najwyższą wartość jednego wskaźnika: gęstość rozdzielczej sieci kanalizacyjnej.



Rysunek 6. Gmina Jeziorany na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

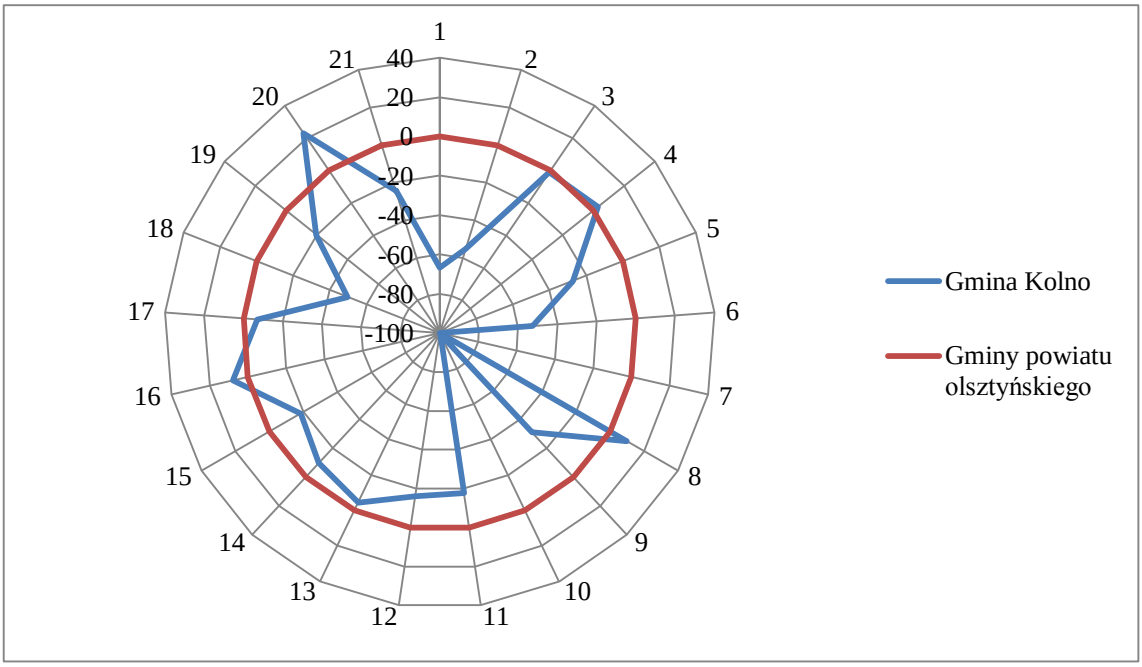
Gmina Jeziorany jest gminą miejsko- wiejską zlokalizowaną w północnej części powiatu olsztyńskiego. Gmina ta zajmuje siódmą pozycję pod względem powierzchni, ludności oraz gęstości zaludnienia. Gmina Jeziorany charakteryzuje się małą gęstością rozdzielczej sieci gazowej i niskim odsetkiem ludności korzystającej z niej. Gmina wypada korzystanie na tle powiatu jedynie pod kątem trzech wskaźników: gęstość rozdzielczej sieci kanalizacyjnej, odsetek ludności korzystającej z sieci kanalizacyjnej oraz udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej, jednak odchylenia te nie są wysokie. Niepokojącym jest fakt, iż wskaźnik obciążenia demograficznego oraz udział bezrobotnych zarejestrowanych w ludności produkcyjnej przyjmują wartości dodatnie, przy czym ten drugi jest najwyższy w gminie Jeziorany na tle innych analizowanych gmin. Gmina wypada najmniej korzystnie pod względem sześciu wskaźników w porównaniu do średniej dla gmin powiatu olsztyńskiego: przyrost naturalny, gęstość rozdzielczej sieci gazowej, przeciętna powierzchnia użytkowa mieszkania na 1 osobę, odsetek mieszkań wyposażonych w centralne ogrzewanie, udział bezrobotnych zarejestrowanych w ludności produkcyjnej, osoby fizyczne prowadzące działalność gospodarczą na 100 osób w wieku produkcyjnym.



Rysunek 7. Gmina Jonkowo na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

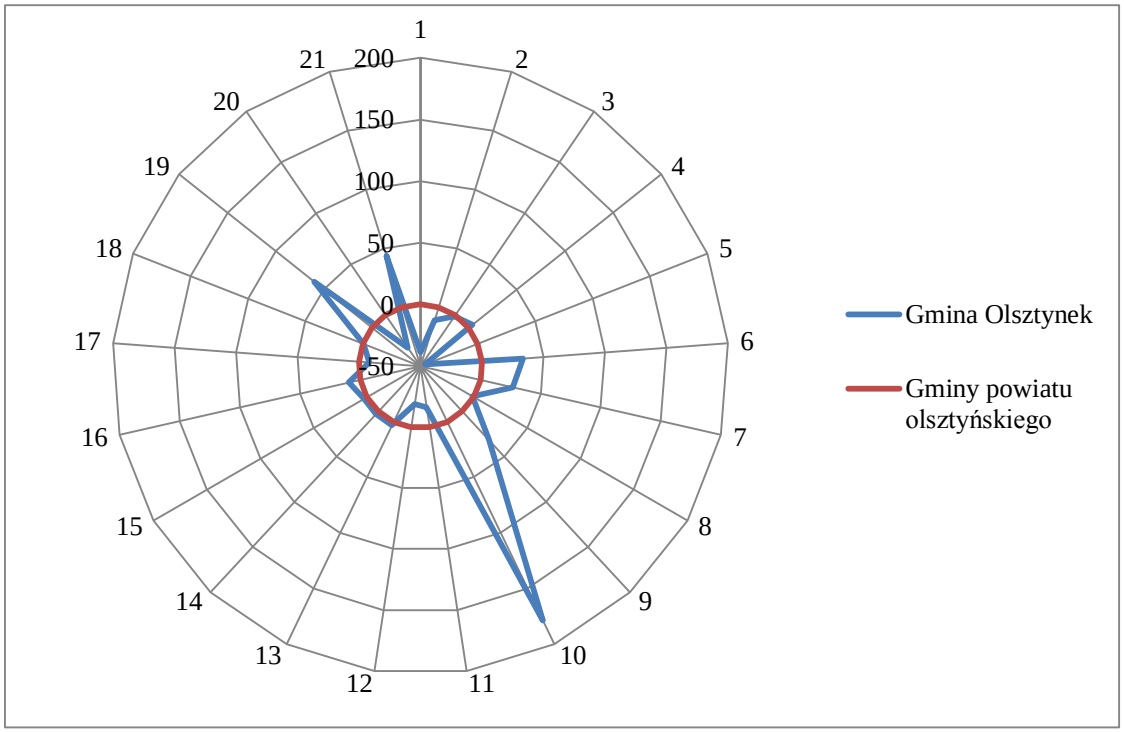
Gmina Jonkowo jest gminą wiejską zlokalizowaną w zachodniej części powiatu olsztyńskiego w sąsiedztwie miasta Olsztyna. Jest to jedna z najmniejszych i posiadających najmniejszą liczbę ludności gmina. Gmina Jonkowo jest jedną z czterech gmin powiatu olsztyńskiego, w której przyrost naturalny odchyla się dodatnio od średniej dla wszystkich gmin. Gmina charakteryzuje się wysoką gęstością rozdzielczej sieci kanalizacyjnej i wodociągowej. Niski jest odsetek ludności korzystającej z sieci gazowej oraz mała jest powierzchnia obszarów prawnie chronionych w powierzchni całkowitej. Gmina uzyskuje dodatnie wartości wskaźników będącymi destymulantami, co jest zjawiskiem negatywnym. Gmina nie osiąga maksymalnej ani minimalnej wartości w żadnym wskaźniku w porównaniu do średniej dla gmin powiatu olsztyńskiego.



Rysunek 8. Gmina Kolno na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

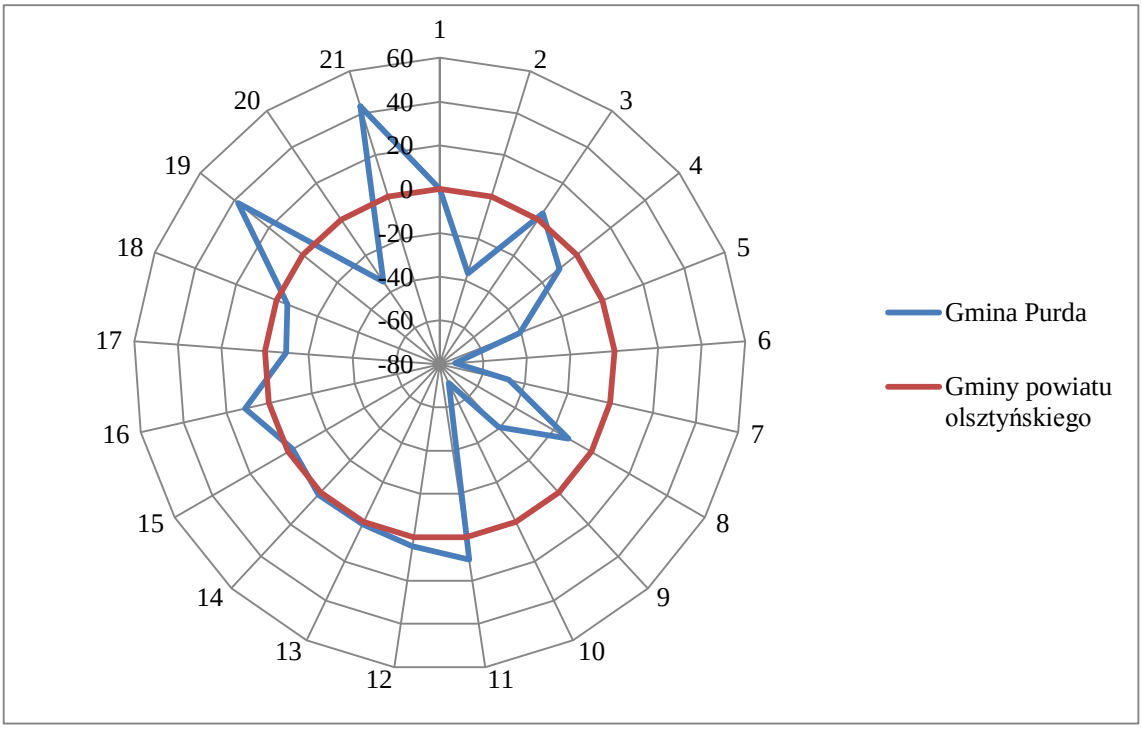
Gmina Kolno jest gminą wiejską zlokalizowaną w północno- wschodniej części powiatu olsztyńskiego. Jest to jedna z najmniejszych gmin powiatu, charakteryzującą się najmniejszą ilością mieszkańców i najmniejszą gęstością zaludnienia. Gmina wypada korzystanie na tle gmin powiatu olsztyńskiego jedynie pod względem dwóch wskaźników: odsetek ludności korzystającej z sieci wodociągowej oraz udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej. Gmina uzyskuje dodatnie wartości dla wskaźników będących destymulantami. W gminie jest niski przyrost naturalny, mały odsetek ludności korzystającej z sieci wodociągowej oraz mała liczba podmiotów gospodarczych na 10 tys. mieszkańców w wieku produkcyjnym. Szczególnie niskie są wskaźniki określające gęstość rozdzielczej sieci gazowej oraz odsetek ludności korzystającej z sieci gazowej. Gmina Kolno uzyskuje najniższe wartości trzech wskaźników w porównaniu do średniej dla wszystkich gmin powiatu olsztyńskiego: gęstość zaludnienia, gęstość rozdzielczej sieci gazowej, podmioty gospodarcze na 10 tys. mieszkańców w wieku produkcyjnym. Najwyższą wartość uzyskuje w przypadku jednego wskaźnika: odsetek ludności korzystającej z sieci wodociągowej.



Rysunek 9. Gmina Olsztynek na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

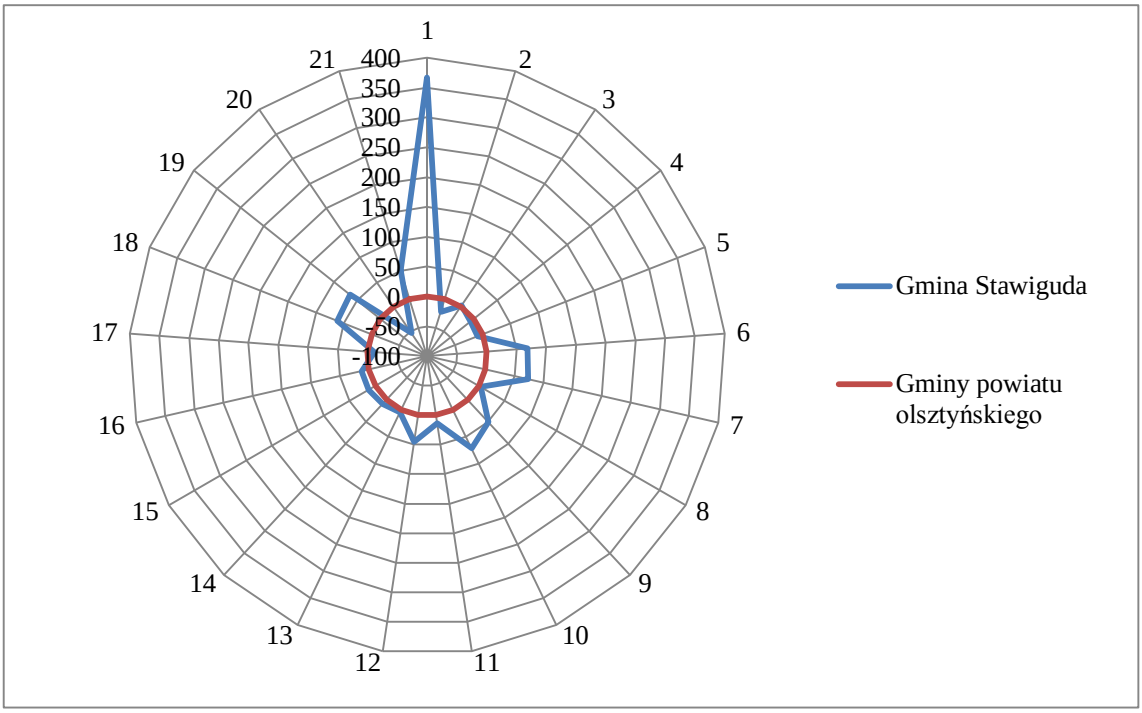
Gmina Olsztynek jest gminą miejsko- wiejską zlokalizowaną południowo- zachodniej części powiatu olsztyńskiego. Gmina ta jest największą gminą powiatu oraz czwartą pod względem liczby ludności. Gmina odbiega od pozostałych gmin przede wszystkim odsetkiem ludności korzystającej z sieci gazowej. Niski jest przyrost naturalny, gęstość rozdzielczej sieci wodociągowej oraz udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej. Wysoka jest powierzchnia obszarów prawnie chronionych w powierzchni całkowitej oraz udział gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych w powierzchni całkowitej. Pod względem warunków mieszkaniowych i aktywności gospodarczej gmina nie odbiega za bardzo od średniej dla wszystkich gmin powiatu olsztyńskiego. Gmina Olsztynek nie uzyskuje w żadnym wskaźniku maksymalnej wartości w porównaniu do średniej gmin powiatu olsztyńskiego, zaś we wskaźniku gęstość rozdzielczej sieci wodociągowej uzyskuje wartość najniższą.



Rysunek 10. Gmina Purda na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

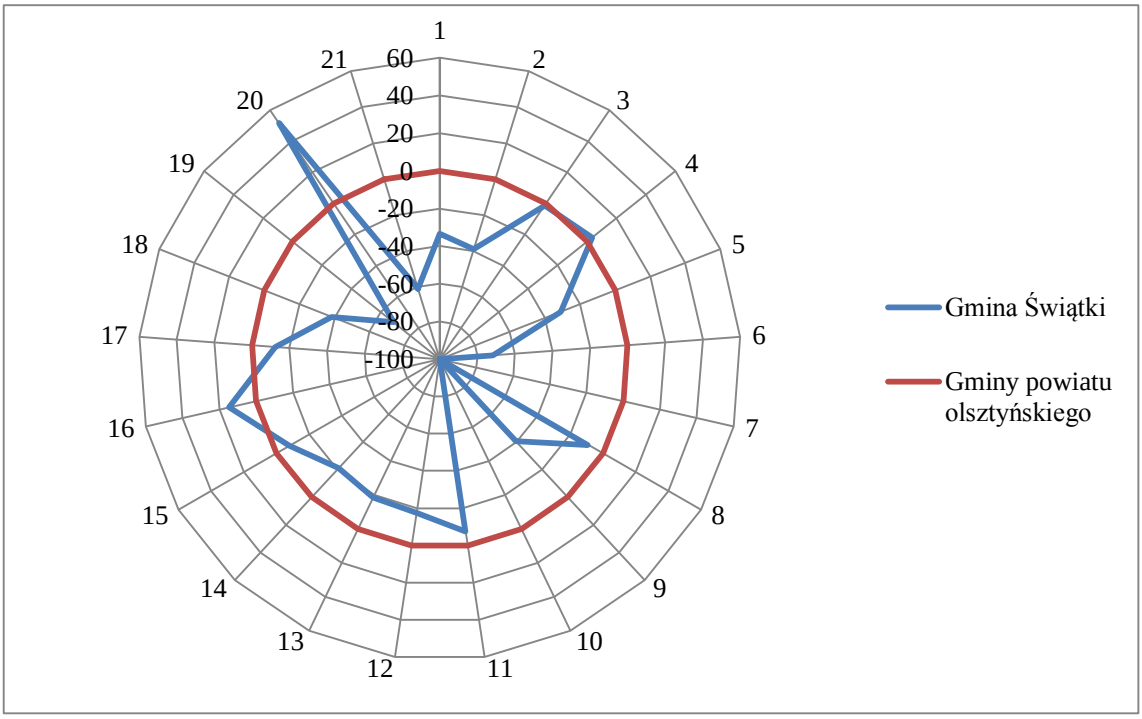
Gmina Purda jest gminą wiejską zlokalizowaną w południowo- wschodniej części powiatu olsztyńskiego w sąsiedztwie miasta Olsztyna. Jest to trzecia co do wielkości gmina powiatu, jednak zajmuje dopiero szóstą lokatę pod względem liczby ludności i dziesiątą pod względem gęstości zaludnienia. Analizując wskaźniki charakteryzujące sytuacje demograficzną oraz infrastrukturę, widoczne jest, iż gmina Purda wypada zdecydowanie mało korzystanie na tle gmin powiatu olsztyńskiego. Jedynie pod kątem ludność w wieku produkcyjnym i wskaźnika obciążenia demograficznego gmina wypada korzystniej, ale są to bardzo małe odchylenia. Pod względem warunków mieszkaniowych i aktywności gospodarczej, gmina uzyskuje wskaźniki zbliżone do średniej dla powiatu. Duże różnice widoczne są grupie wskaźników stan i ochrona środowiska- dodatnie dla wskaźników: powierzchnia obszarów prawnie chronionych w powierzchni całkowitej i udział gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych w powierzchni całkowitej oraz ujemny dla udziału użytków rolnych w powierzchni całkowitej. Gmina wypada najkorzystniej w przypadku dwóch wskaźników: wskaźnik obciążenia demograficznego oraz ludność w wieku produkcyjnym zaś najmniej korzystniej wypada we wskaźnikach: gęstość rozdzielczej sieci kanalizacyjnej i odsetek ludności korzystającej z sieci wodociągowej.



Rysunek 11. Gmina Stawiguda na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Gmina Stawiguda jest gminą wiejską zlokalizowaną południowej części powiatu olsztyńskiego w sąsiedztwie miasta Olsztyna. Jest to szósta gmina pod względem powierzchni w powiecie olsztyńskim. Gmina ta charakteryzuje się najwyższym przyrostem naturalnym (odchylenie wynosi 367%). Gmina wypada niekorzystnie na tle pozostałych gmin w pięciu wskaźnikach: gęstość zaludnienia, gęstość rozdzielczej sieci wodociągowej, udział bezrobotnych zarejestrowanych w ludności produkcyjnej, osoby fizyczne prowadzące działalność gospodarczą na 100 osób w wieku produkcyjnym, udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej. Gmina wypada najkorzystniej spośród wszystkich analizowanych gmin w dziewięciu wskaźnikach: przyrost naturalny, odsetek ludności korzystającej z sieci kanalizacyjnej, przeciętna powierzchnia użytkowa mieszkania na 1 osobę, odsetek mieszkań wyposażonych w wodociąg, łazienkę i centralne ogrzewanie, podmioty gospodarcze na 10 tys. mieszkańców w wieku produkcyjnym, powierzchnia obszarów prawnie chronionych w powierzchni całkowitej, udział gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych w powierzchni całkowitej. Gmina wypada najmniej korzystanie w przypadku jednego wskaźnika: udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej.

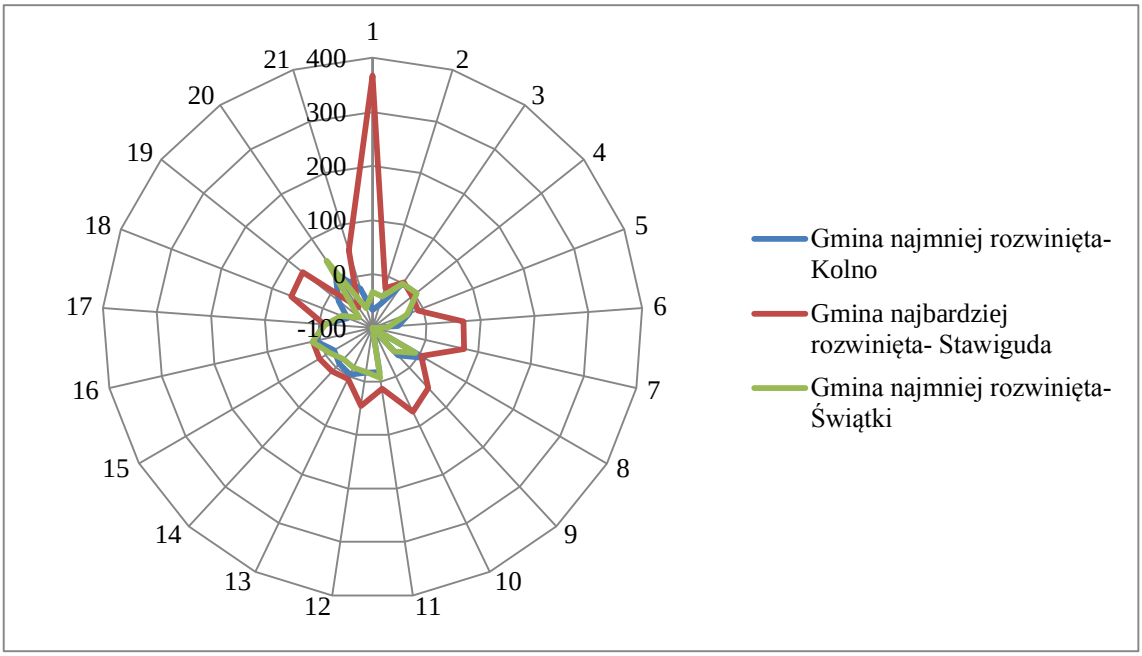


Rysunek 12. Gmina Świątki na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Gmina Świątki jest gminą wiejską zlokalizowaną w północno- zachodniej części powiatu olsztyńskiego. W klasyfikacjach dotyczących powierzchni, ludności i gęstości zaludnienia, gmina zajmuje przedostatnią lokatę wśród gmin powiatu olsztyńskiego. Gmina wypada korzystanie na tle pozostałych gmin jedynie w przypadku jesdnego wskaźnika: udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej. W pozostałych wskaźnikach znacznie odbiega nie niekorzyść od wielkości średnich. Gmina osiąga najniższe wartości w siedmiu wskaźnikach w porównaniu ze średnią gmin powiatu olsztyńskiego: gęstość rozdzielczej sieci gazowej, odsetek ludności korzystającej z sieci kanalizacyjnej i gazowej, odsetek mieszkań wyposażonych w wodociąg i łazienkę, powierzchnia obszarów prawnie chronionych w powierzchni całkowitej, udział gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych w powierzchni całkowitej.

Analiza wskaźników zrównoważonego rozwoju poszczególnych gmin powiatu olsztyńskiego oraz porównanie wartości tych wskaźników do średniego poziomu osiąganego przez wszystkie gminy pozwoliła na wyłonienie gminy najbardziej rozwiniętej- Stawiguda i gmin najmniej rozwiniętych- Kolno i Świątki. Gmina Kolno i Świątki reprezentują zbliżony poziom rozwoju. Nie należy doszukiwać się tej zależności w bliskości gmin, gdyż są one usytuowane na odrębnych krańcach powiatu.



Rysunek 13. Gminy: najbardziej rozwinięta (Stawiguda) i najmniej rozwinięte (Kolno i Świątki) na tle gmin powiatu olsztyńskiego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bank Danych Lokalnych

Gmina Stawiguda reprezentuje wyższy poziom niemal wszystkich wskaźników zrównoważonego rozwoju od gminy Kolno i Światki. Gmina Kolno reprezentuje wyższy poziom rozwoju tylko w przypadku dwóch wskaźników: odsetek ludności korzystającej z sieci wodociągowej i udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej. Gmina Świątki wypada korzystniej jedynie w przypadku: udziału bezrobotnych zarejestrowanych w ludności produkcyjnej i udział użytków rolnych w powierzchni całkowitej.

5. Wnioski

Analiza wskaźników zrównoważonego rozwoju pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

1. Gminy powiatu olsztyńskiego reprezentują zróżnicowany poziom rozwoju społeczno-gospodarczego,
2. Najbardziej rozwiniętą gminą powiatu olsztyńskiego jest gmina wiejska Stawiguda, przy czym jest ona najbardziej rozwiniętą gminą pod kątem warunków mieszkaniowych oraz stanu i ochrony środowiska,
3. Najmniej rozwiniętymi gminami powiatu olsztyńskiego są gmina Kolno i Świątki,
4. Gmina Świątki reprezentuje najniższy poziom rozwoju pod kątem infrastruktury oraz stanu i ochrony środowiska,

5. Gmina Barczewo reprezentuje poziom rozwoju najbardziej zbliżony do średniego poziomu wszystkich gmin powiatu olsztyńskiego (największe odchylenie widoczne jest jedynie w przypadku przyrostu naturalnego),
6. Zlokalizowanie w gminie miasta (posiadanie statusu gminy miejsko- wiejskiej) nie wpływa na uzyskiwanie przez gminy wyższego poziomu rozwoju społeczno-gospodarczego niż w przypadku braku miasta,
7. Trudno jednoznacznie stwierdzić, iż duży udział obszarów prawnie chronionych w powierzchni gminy stymuluje jej rozwój, lecz można stwierdzić, że go nie hamuje (w gminie Stawiguda udział wynosi 84%, w gminie Kolno 41%, w gminie Świątki 16%).

Literatura

1. Szewczuk A., Kogut- Jaworska M., Zioło M.: *Rozwój lokalny i regionalny: Teoria i praktyka*. Wydawnictwo C.H. Beck, Warszawa. 2011.
2. Borys T. (red): *Wskaźniki zrównoważonego rozwoju*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Warszawa- Białystok 2005.
3. Nawrot K.A.: *Kraje rozwijające się we współczesnej gospodarce światowej*. Przyczynek do ekonomii rozwoju. SCHOLAR, Warszawa 2014.
4. Baran E., Grzebyk B.: *Zrównoważony rozwój obszarów podkarpacia. Stan i perspektywy*. Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, Rzeszów 2011.
5. Miszczuk A., Miszczuk M., Żuk K.: *Gospodarka samorządu terytorialnego*. PWN, Warszawa 2007.

mgr Agata Staszak-Piekarska[1]
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Insytut Geoekologii i Geoinformacji
ul. Dzięgielowa 27, 61-680 Poznań
e-mail: [1]agata.staszak@amu.edu.pl

Analiza zróżnicowania przestrzennego atrakcyjności turystycznej w gminie Drawno

Słowa klucze: *bonitacja punktowa, atrakcyjność turystyczna, Drawno*

Streszczenie: Metoda bonitacji punktowej cech środowiska stanowi jedną z najczęściej wykorzystywanych dla oceny walorów środowiska metod. Jednym z wyznaczanych za pomocą tej metody parametrów jest atrakcyjność turystyczna obszaru. W niniejszym artykule zawarto propozycję wykorzystania oprogramowania geoinformacyjnego do wykonania prostej bonitacji punktowej atrakcyjności turystycznej gminy Drawno. Wyniki analizy wykazały, iż jednym z istotnych etapów wykonywania oceny atrakcyjności turystycznej jest poprawny dobór parametrów oraz ich liczby. Oprogramowanie geoinformacyjne znacznie upraszcza wykonywanie bonitacji punktowej dla danego obszaru, przyspieszając proces obliczeniowy oraz umożliwiając wizualizację wyników w postaci map cyfrowych.

1. Wstęp

Dokonywanie oceny środowiska przyrodniczego dla celów praktycznych od lat jest rozwijane w naukach geograficznych na całym Świecie. Istnieje wiele metod oceny i klasyfikacji jednostek krajobrazowych. Obszerną grupę analiz stanowią prace ukierunkowane na ocenę walorów użytkowych środowiska geograficznego, w tym także na potrzeby turystyki [1]. Istnieje wiele schematów wykonywania ocen środowiska przyrodniczego (Tab.1).

Tabela 1. Wybrane schematy oceny środowiska przyrodniczego

Autor	Bartkowski 1997	Hopfer i in. 1982, Senetra 2001	Kostrowicki 1992	Ruźlicka, Mikloś 1994
Etapy wykonywania ocen środowiska przyrodniczego	Analiza środowiska przyrodniczego – tworzenie banku informacji	Określenie celu oceny	Rozpoznanie obszaru	Określenie celiu i delimitacja opracowywanego terenu
	Określenie celu opracowania	Identyfikacja ocenianego zjawiska i	Selekcja danych – z uwzględnieniem ich	Analiza krajobrazowo-

		obszaru	istotności, użyteczności oraz dostępności metodycznej	ekologiczna
	Wybór skali opracowania	Ustalenie zasad i kryteriów oceny	Analiza	Synteza krajobrazowo-ekologiczna
	Wybór pola podstawowego	Wybór mierników oceny	Prognoza	Ocena przydatności krajobrazu
	Wybór kryteriów oceny	Określenie modelu porównawczego	Optymalizacja	Propozycja organizacji terenu
	Bonitacja	Analiza wyjściowa - wstępna	-	Planowanie przestrzenne i branżowe
	Kwalifikacja	Analiza właściwa – porównanie z modelem	-	-
	-	Weryfikacja wyników oceny z punktu widzenia jej wartości poznawczej i praktycznej	-	-
	-	Ostateczne wyniki oceny	-	-

Źródło: [1]

Zastosowanie wszystkich teoretycznych etapów pracy w przygotowywaniu oceny środowiska przyrodniczego pozwala na wykonanie poprawnej analizy. Zasadniczo, spośród wielu zaproponowanych przez autorów schematów ocen wyróżnia się pięć podstawowych etapów: przygotowawczy, inwentaryzacyjny, analityczny, syntetyzujący i prognostyczny.

Duże znaczenie przy wykonywaniu ocen środowiska przyrodniczego dla celów użytkowych ma skala opracowania oraz przyjęte w ocenie kryteria.

Celem artykułu jest wyznaczenie obszarów wyróżniających się wysokim stopniem atrakcyjności turystycznej na podstawie przyjętych przez autorkę kryteriów. Bonitacja obszaru badań zostanie wykonania w oprogramowaniu geoinformacyjnym, które umożliwia

wykonywanie analiz przestrzennych szybko i precyzyjnie, a także ułatwia wizualizację wyników analiz. Wykorzystywanie oprogramowania geoinformacyjnego w badaniach środowiska przyrodniczego jest obecnie zjawiskiem powszechnym, skraca ono bowiem czas pracy użytkownika, a także wyklucza błędy w klasyfikacji obszarowej. Wyniki bonitacji punktowej atrakcyjności turystycznej gminy Drawno mogą być wykorzystane na potrzeby opracowywania Planu Rozwoju Lokalnego gminy, a także Strategii Rozwoju Turystyki. Wyznaczenie obszarów wybitnie atrakcyjnych turystycznie oraz terenów charakteryzujących się bardzo niskim poziomem atrakcyjności wspomoże proces decyzyjny w kontekście zagospodarowania obszaru gminy i nowych inwestycji.

2. Teren i metodyka badań

2.1. Obszar badań

2.1.1. Położenie fizyczno-geograficzne

Zgodnie z regionalizacją fizycznogeograficzną Polski według Kondrackiego [2] (Rysunek 1) gmina Drawno położona jest w megaregionie Pozaalpejskiej Europy Środkowej, Prowincji Niżu Środkowoeuropejskiego, Podprowincji Pojezierzy Południowobałtyckich, Makroregionie Pojezierza Południowopomorskiego.

Rysunek 1. Fragment mapy regionów fizycznogeograficznych

Źródło: [2]

W obrębie makroregionu Pojezierze Południowopomorskie tereny gminy wchodzą w skład jednostek (mezoregionów):

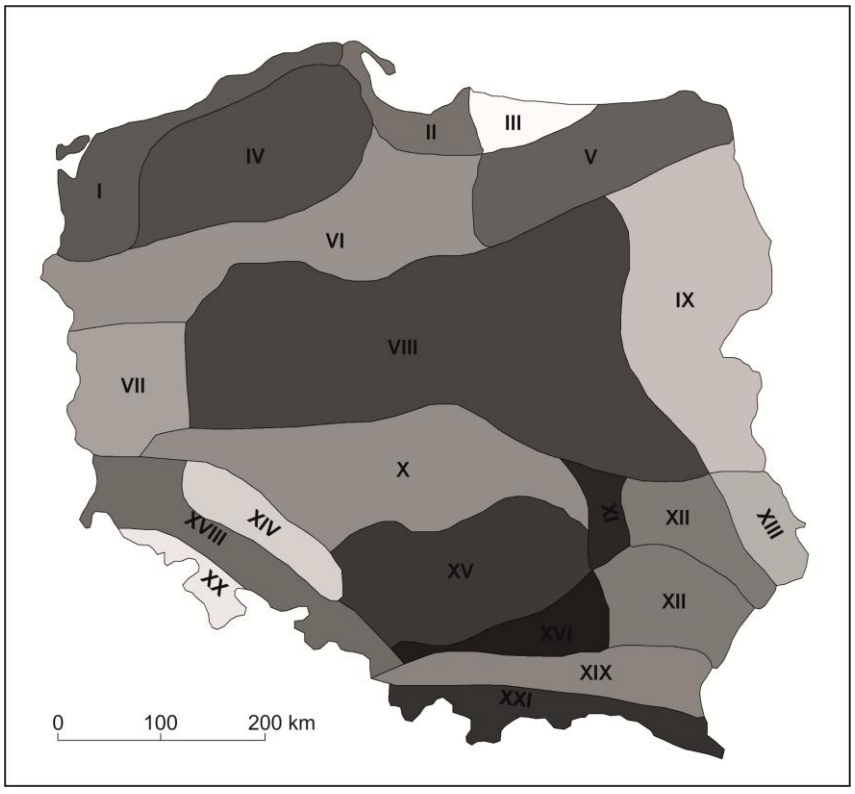
- Pojezierze Choszczeńskie**,** które obejmuje większą część gminy, morfologicznie związane z łukiem moren czołowych, uformowanych przez wysunięty na południe tzw. odrzański lob lodowcowy. Na obszarze Pojezierza wały morenowe zmieniają kierunek z równoleżnikowego na południkowy, tworząc człon pośredni między Pojezierzem

Myśliborskim a Pojezierzem Ińskim. Obszar Pojezierza Choszczeńskiego przecinają liczne rynny jeziorne.

- Równina Drawska obejmuje obszar ciągnący się wzdłuż doliny rzeki Drawy, na wschód od Pojezierza Choszczeńskiego i Dobiegniewskiego, po jezioro Lubie na północy. Równinę stanowi rozległe pole sandrowe, które powstało w fazie pomorskiej zlodowacenia bałtyckiego. Pole sandrowe zbudowane jest z wodnolodowcowych piasków, sporadycznie przewarstwionych żwirami [2].

2.1.2. Klimat

Obszar gminy Drawno położony jest w strefie klimatu umiarkowanego przejściowego z dominującym wpływem Niżu Islandzkiego i Wyżu Azorskiego [3].



Rysunek 2. Regiony klimatyczne Polski

Źródło: [3]

Według regionalizacji R. Gumińskiego (Rysunek 2) gmina Drawno położona jest w obrębie dzielnicy pomorskiej (IV) i bydgoskiej (VI) [3]. Dzielnica pomorska charakteryzuje się stosunkowo chłodnym klimatem. Rzeźba terenu wpływa tu na charakterystyczny rozkład opadów, które po północno-zachodniej stronie wzniesień morenowych przekraczają sumę 700 mm rocznie. Dzielnica bydgoska stanowi strefę

przejściową pomiędzy dzielnicą pomorską i - cieplejszą oraz suchszą od niej dzielnicą środkową.

Parametry meteorologiczne charakteryzujące warunki klimatyczne tego obszaru, przedstawiają się następująco [3] [4]:

- średnia roczna temperatura powietrza wynosi 7-8°C;
- najcieplejszym miesiącem jest lipiec (18-19°C), a najzimniejszym styczeń (-2 - -3°C);
- w roku średnia liczba dni gorących (t_{max}>25°C) wynosi 80-100, mroźnych natomiast (t_{max}<0,0^{o}C) wynosi 55-75;
- średnie roczne opady z wielolecia wynosiły 589 mm (styczeń-grudzień), z czego 355 mm stanowiło sumę opadów w miesiącach od kwietnia do września,
- średnia liczba dni z pokrywą śniegową wynosi ok. 60;
- okres wegetacyjny trwa 200-220 dni;
- łączne roczne nasłonecznienie wynosi około 1 423 h w roku;
- najczęściej występują wiatry z zachodu i południowego zachodu.

Wpływ na lokalny klimat gminy Drawno mają rozległe kompleksy leśne Puszczy Drawskiej. Na obszarach leśnych zimą pokrywa śnieżna zalega dłużej, niż na terenach rolniczych odległych o zaledwie kilkanaście kilometrów. Wyraźne zmiany mikroklimatu zachodzą także w obrębie dolin rzecznych.

2.1.3. Geologia i geomorfologia

Jednostką geologiczną, w obrębie której położona jest gmina Drawno, stanowi Wał Pomorski. Stropowe części tej jednostki zbudowane są z osadów jury. Lokalnie, w ramach struktury Wału Pomorskiego wyróżnia się Antyklinę Drawna. Na powierzchni gminy występują wyłącznie utwory czwartorzędowe: polodowcowe plejstoceńskie oraz holoceńskie torfy i osady związane z działalnością wód płynących. Utworami dominującymi są piaski i żwiry, z lokalnymi domieszkami glin zwałowych, iłów, mułków i materiału związanego z sedymentacją w misach jeziornych i zagłębieniach bezodpływowych.

Przeważającą część powierzchni gminy obejmuje równina sandrowa. W centralnej i zachodniej części gminy występują płaty moreny czołowej i dennej oraz wzniesienia kemowe. Obszar gminy wykazuje spadek w kierunku południowym. Najwyższym wyniesieniem na terenie gminy Drawno jest wzniesienie na południe od jeziora Trzebuń o wysokości 109,1 m n.p.m. Najniższym punktem obszary badań jest dolina rzeki Drawy

w miejscu, w którym wypływa ona poza obszar gminy. W krajobrazie omawianego obszaru wyróżniane są główne jednostki morfologiczne:

- równina sandrowa (sandry Równiny Drawskiej),
- dolina Drawy z systemem teras dolinnych,
- wzniesienia kemowe (Srebrna Góra, Winna Góra, Wapienna Góra, Lisia Góra na Polanie Drawskiej),
- system rynien subglacjalnych, w dużej części wypełnionych jeziorami (zróżnicowane kierunki przebiegu rynien).

Dominującą jednostką w krajobrazie jest Równina Drawska [2]. Ma ona formę szerokiego pasa piasków glacifluwialnych), ciągnących się wzdłuż doliny Drawy. Mimo, że obszar nosi nazwę Równiny Drawskiej, nie ma on jednak zupełnie płaskiego i monotonnego charakteru. Rzeźba terenu na obszarze gminy jest znacznie bardziej skomplikowana, niż wynika to z pobieżnej charakterystyki mezoregionu.

2.1.4. Hydrologia

Gmina Drawno posiada bogate zasoby wód powierzchniowych. Jako obszar pojezierny, charakteryzuje się ona dobrze rozwiniętą siecią rzeczną i występowaniem wielu zbiorników wodnych. Teren gminy ma korzystny bilans wodny z tytułu wysokiej lesistości oraz dużej objętości wody retencjonowanej w torfowiskach i terenach podmokłych.

Według wykazu zestawionego w tabeli (Tab.2) na terenie gminy znajduje się 12 jezior o łącznej powierzchni ok. 614 ha.

Tabela 2. Zestawienie jezior na terenie gminy Drawno

Nazwa(y) jeziora	Powierzchnia [ha]	Głębokość		Ilość kąpielisk	Klasa czystości
		śr.	maks.		
Grażyna-Adamowo (Dubie)	216,0	7,3	34,4	1	III - 1996
Dominikowo-Duże	71,0	9,3	16,5	1	II - 1995
Nowa Korytnica	11,2	2,4	4,7	1	III - 1996
Trzebuń	136,0	9,2	20,0	1	II - 1995
Pańskie	44,9	b.d.		b.d.	b.d.
Karpino	28,5	b.d.		b.d.	b.d.
Piaseczno	38,5	b.d.		b.d.	b.d.
Środkowe	22,5	4,0	9,5	b.d.	b.d.

Krzywy Róg	16,0	1,5	5,0	b.d.	b.d.
Chomętowskie	12,5	1,5	2,8	b.d.	b.d.
Żółwińskie	8,5	0,6	0,7	b.d.	b.d.
Czarne Zdanowskie	8,6	1,5	2,8	b.d.	b.d.

Źródło: Urząd Gminy Drawno

Głównymi ciekami gminy są: Drawa, Głęboka, Bagnica, Sitna, Słopica, Korytnica i Wardynka. Różnorodność drawieńskich rzek wyraża się przede wszystkim odmiennością charakteru poszczególnych cieków [5].

2.1.5. Formy użytkowania terenu

Spośród form użytkowania terenu w gminie Drawno dominują obszary leśne, które zajmują 67,1% jej powierzchni. Obszary wykorzystywane rolniczo zajmują 22,8% powierzchni gminy. Niemalże 3% powierzchni gminy zajmują wody płynące i stojące. Niespełna 2,5% powierzchni gminy Drawno jest objęte zabudową i urbanizacją. Pozostałe obszary (ok. 4%) zajmują użytki ekologiczne i nieużytki [4].

2.1.6. Obszary chronione

Gmina Drawno położona jest w regionie o wyjątkowych walorach przyrodniczych i krajobrazowych. Znaczny jej obszar objęty jest ochroną przyrody przez Drawieński Park Narodowy, który wraz z otuliną zajmuje obszar ponad 70% powierzchni gminy. Ponadto na terenie gminy znajdują się cztery obszary chronionego krajobrazu (Tab.3). Jedynie obszar na zachód od drogi Drawno-Żółwino i na północ od drogi Drawno-Kiełpino nie jest objęty ochroną. Oznacza to, że praktycznie wszystkie miejscowości na terenie gminy położone są na obszarze chronionego krajobrazu [6].

Na terenie gminy obszary i obiekty wyróżniające się szczególnymi walorami przyrodniczymi objęto następującymi formami ochrony:

Tabela 3. Wykaz form ochrony przyrody na terenie gminy Drawno

Nazwa:	**Typ formy:**	**Rok założenia:**	**Szczegóły:**
Drawieński Park Narodowy	park narodowy	1990	ochrona przyrody rzek oraz ekosystemów jeziornych i leśnych
Choszczno-Drawno	obszar chronionego krajobrazu	1998	duża różnorodność biotopów

Bierzwnik	obszar chronionego krajobrazu	1998	ochrona torfowisk
Korytnica Rzeka	obszar chronionego krajobrazu	1998	ochrona torfowisk mszarnych
Dominikowo-Niemieńsko	obszar chronionego krajobrazu	2000	ochrona doskonale zachowanych alei przyrodnicze
Jezioro Czarne Zdanowskie	rezerwat	2001	wspomaganie procesu regeneracji torfowisk
Jezioro Piaseczno	rezerwat	2001	ochrona ekosystemu jeziora Piaseczno
Torfowisko Konotop	rezerwat	2007	zachowanie torfowiska pojeziernego
Drawa	obszar sieci ECONET Polska	1995	fragment korytarza ekologicznego sieci
-	pomniki przyrody	-	26 drzew, 1 głaz narzutowy
-	obszary Natura 2000	2009	4 obszary Natura 2000 na obszarze gminy

Źródło: [6]

2.1.7. Turystyka

Infrastruktura turystyczna na obszarze gminy Drawno jest ulokowana przede wszystkim na terenie miasta Drawna i na terenie otuliny Drawieńskiego Parku Narodowego. Z sezonu na sezon wzrasta ilość oferowanych usług, a także ich standard wykonania. Dużą rolę w gminie Drawno odgrywa agroturystyka. Do najpopularniejszych typów turystyki kwalifikowanej na terenie gminy Drawno należą także:

- turystyka piesza, w ramach której turyści odwiedzający gminę Drawno mogą korzystać z niemalże 80 km szlaków turystycznych, prowadzących przez terytorium Drawieńskiego Parku Narodowego i jego otuliny,
- turystyka rowerowa, którą uatrakcyjniają szlaki rowerowe wokół jezior Drawieńskiego Parku Narodowego,
- turystyka kajakowa, głównie na rzekach: Drawie i Płocicznej, uprawiana na tym obszarze nawet w miesiącach zimowych.

2.2. Metodyka badań

Waloryzacji warunków przyrodniczych dla różnych celów użytkowych można dokonać na kilka sposobów. Spośród nich jedną z najpopularniejszych jest metoda bonitacji punktowej [7] [8] [9] [10]. Metoda ta wykorzystywana jest nie tylko dla oceny, ale także służy grupowaniu pól podstawowych dla różnych celów. Bonitacja punktowa polega na przypisywaniu wartości punktowych poszczególnym elementom i dalej – grupowaniu pól podstawowych w oparciu o wskaźnik. Wskaźnik zazwyczaj stanowi suma lub iloczyn punktów przypisywanych polu podstawowemu za wybrane do analizy elementy. Jest to metoda subiektywna. Głównym zastrzeżeniem wobec stosowania metody bonitacji punktowej jest zestawianie ze sobą wartości punktowych, które odnoszą się do nieporównywalnych ze sobą elementów środowiska. Jednocześnie metoda ta umożliwia klarowne przedstawienie sposobu dokonania analizy i syntezy. Inną jej zaletą jest konsekwentne stosowanie tych samych zasad oceny dla całości badanego obszaru [10].

Obszar gminy podzielono na pola o kształcie kwadratu i długości boku równej 1 km. Balon [11] negował używanie w ocenach środowiskowych figur geometrycznych z powodu ich „przyrodniczości", jednak ich stosowanie zapewnia łatwość porównywania, ze względu na jednakową powierzchnię (w przypadku danej analizy wynoszącej 1 km^2).

2.2.1. Pozyskanie danych do analizy

W celu wykonania bonitacji punktowej pozyskano cztery arkusze Wektorowej Mapy Poziomu Drugiego (VMapLevel2) w skali 1:50 000 o godłach:

- n33104ab,
- n33104cd,
- n33105ab,
- n33105cd.

Powyższe arkusze otrzymano z Wydziałowego Archiwum Kartograficznego. Z powyższych arkuszy wykorzystano trzy warstwy wektorowe w formacie .shp: poziomice (CONTOURL_LFT), lasy (FORESTA_AFT) oraz jeziora (LAKEA_AFT).

2.2.2. Oprogramowanie

Analizę przeprowadzono za pomocą oprogramowania QuantumGIS, które jest produktem typu *Open Source*. Na potrzeby realizacji projektu wykorzystywano program QGIS w wersji 1.9.0. Do analizy wykorzystano również oprogramowanie ArcGIS w wersji

10.1 (Esri Inc.) w ramach licencji SITE dla Wydziału Nauk Geograficznych i Geologicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

2.2.3. Ocena atrakcyjności turystycznej gminy Drawno

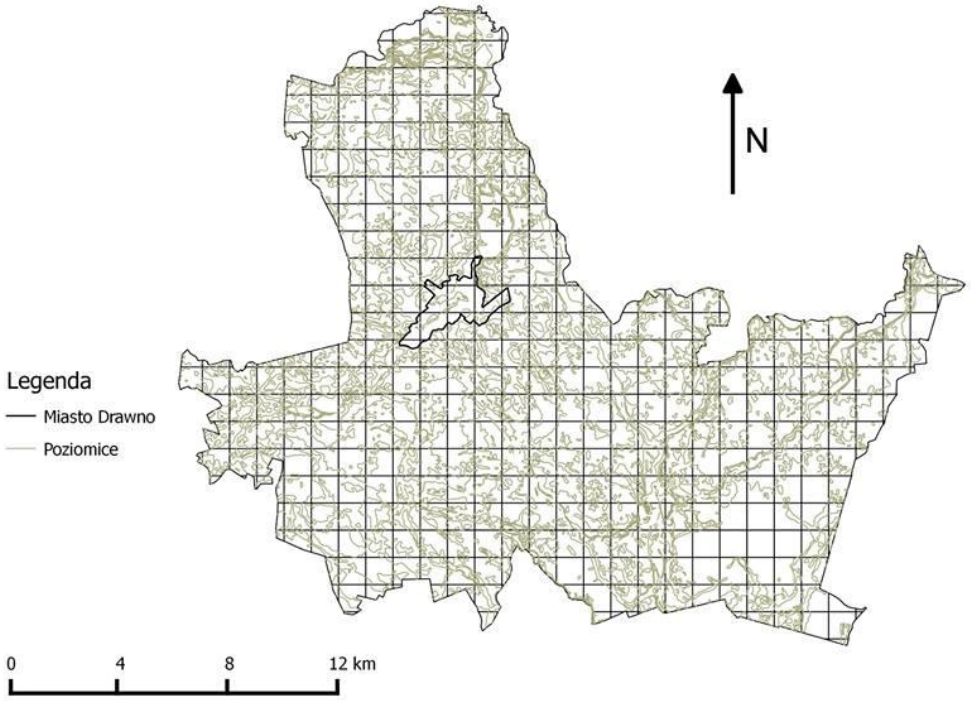
2.2.3.1. Rzeźba terenu (ocena atrakcyjności wizualnej krajobrazu metodą bonitacji punktowej Stanisława Rutkowskiego)

Stanisław Rutkowski przedstawił bonitację rzeźby terenu z wykorzystaniem kilku cech: deniwelacji, spadku stoków i „studium widokowego", czyli ocena różnorodności krajobrazu, gdzie zostały uwzględnione również cieki wodne i lasy [12]. Istotnym elementem oceny przy stosowaniu metody bonitacji punktowej jest poprawne odzwierciedlenie związku między przyjętą zmienną przyrodniczą (np. długością krawędzi obszaru leśnego) a skalą punktową [13].

W przeprowadzonej analizie wykonano bonitację punktową deniwelacji w siatce kwadratów o boku 1 km. Dla każdego kwadratu-oczka siatki przyporządkowano odpowiednią liczbę punktów według wcześniej opracowano szeregu bonitacyjnego [12]:

a) deniwelacje >25 m – 5 pkt.,
b) deniwelacje od 21 do 25 m – 4 pkt.,
c) deniwelacje od 16 do 20 m – 3 pkt.,
d) deniwelacje od 11 do 15 m – 2 pkt.,
e) deniwelacje od 5 do 10 m – 1 pkt,
e) deniwelacje <5 m – 0 pkt.

Przed wykonaniem analizy wygenerowano mapę poziomic dla obszaru gminy Drawno (rysunek 3). Następnie w tabeli atrybutów projektu utworzono kolumny, w których umieszczono najniższe i najwyższe wartości poziomic dla każdego pola podstawowego. Kolejnym krokiem było obliczenie różnicy między poziomicami o skrajnych wartościach (poprzez odjęcie wartości w kolumnach od siebie) w obrębie oczka siatki i ich przeliczenie na punkty bonitacyjne.



Rysunek 3. Mapa gminy Drawno z poziomicami

Źrodło: Opracowanie własne

2.2.3.2. Lasy

Lasy na obszarze gminy Drawno (Rysunek 4), podobnie jak rzeźba terenu, zostały poddane bonitacji punktowej w ramach wyznaczonych pól podstawowych. Ze względu na fakt, iż najatrakcyjniejszą częścią lasu jest jego krawędź, szereg bonitacyjny przyjęty do analizy opierał się o długość krawędzi lasu w obrębie oczka siatki [14].

W tym etapie analizy przyjęto następujący szereg bonitacyjny:

a) długość krawędzi lasu >2,5 km – 5 pkt.,

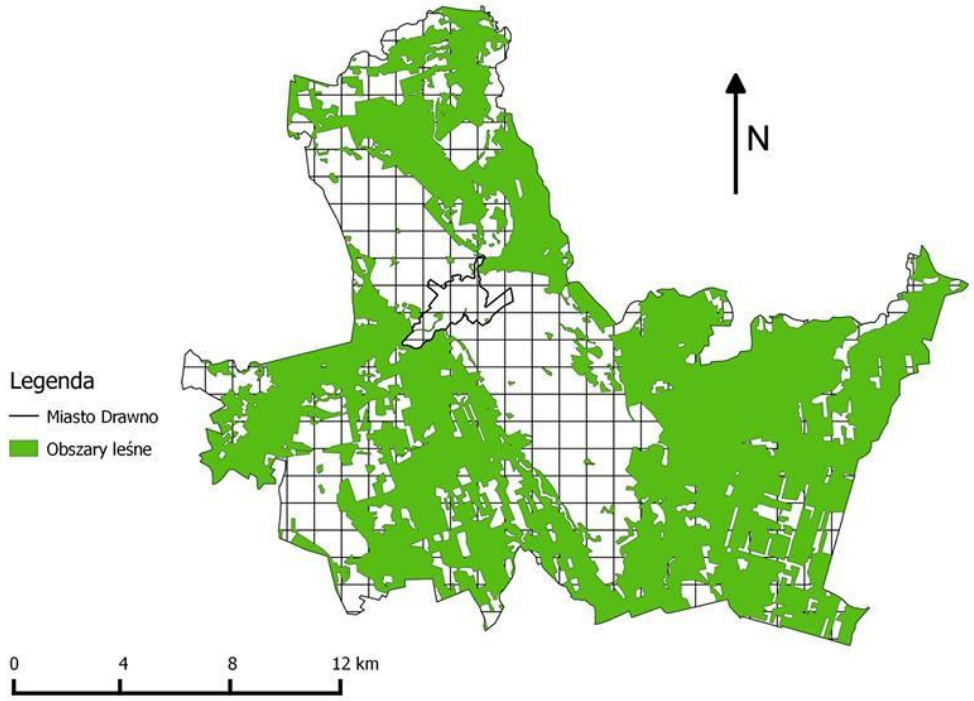
b) długość krawędzi lasu od 2 do 2,5 km – 4 pkt.,

c) długość krawędzi lasu od 1,5 do 2 km – 3 pkt.,

d) długość krawędzi lasu od 1 do 1,5 km – 2 pkt.,

e) długość krawędzi lasu od 0,5 do 1 km – 1 pkt,

f) długość krawędzi lasu <0,5 km – 0 pkt.



Rysunek 4. Rozmieszczenie obszarów leśnych na obszarze gminy Drawno

Źrodło: Opracowanie własne

2.2.3.3. Jeziora

Ze względu na jeziorny charakter obszaru badań (Rysunek 5), zarówno na terenie objętym granicą Drawieńskiego Parku Narodowego, jak i pozostałej części gminy, trzecim elementem środowiska przyrodniczego, który został poddany ocenie za pomocą bonitacji punktowej były naturalne zbiorniki wodne. Podobnie, jak w przypadku lasów, za najatrakcyjniejszą część jeziora uważa się jego strefę przybrzeżną, wobec czego jako zmienną w szeregu bonitacyjnym przyjęto długość krawędzi jeziora:

a) długość krawędzi jeziora >2,5 km – 5 pkt.,

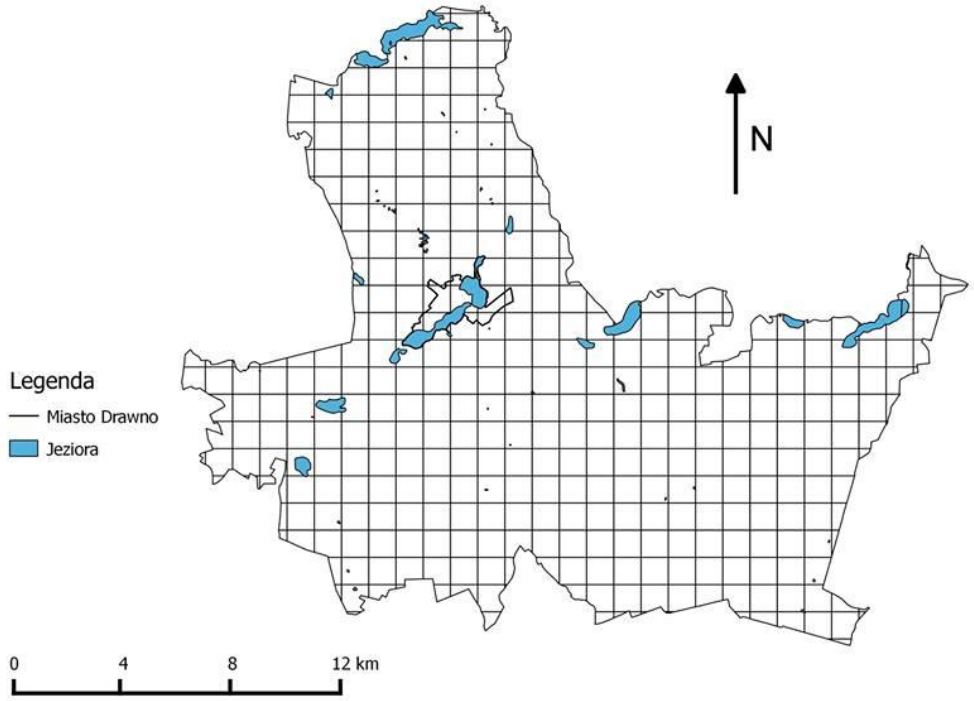
b) długość krawędzi jeziora od 2 do 2,5 km – 4 pkt.,

c) długość krawędzi jeziora od 1,5 do 2 km – 3 pkt.,

d) długość krawędzi jeziora od 1 do 1,5 km – 2 pkt.,

e) długość krawędzi jeziora od 0,5 do 1 km – 1 pkt,

f) długość krawędzi jeziora <0,5 km – 0 pkt.

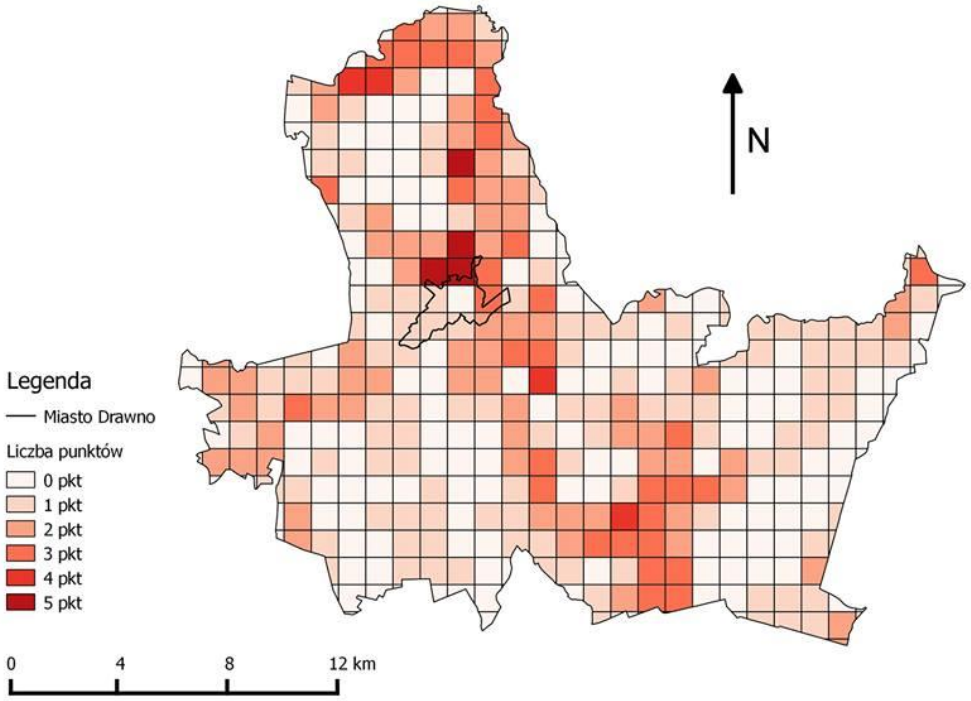


Rysunek 5. Rozmieszczenie jezior na obszarze gminy Drawno

Źrodło: Opracowanie własne

3. Wyniki badań i dyskusja

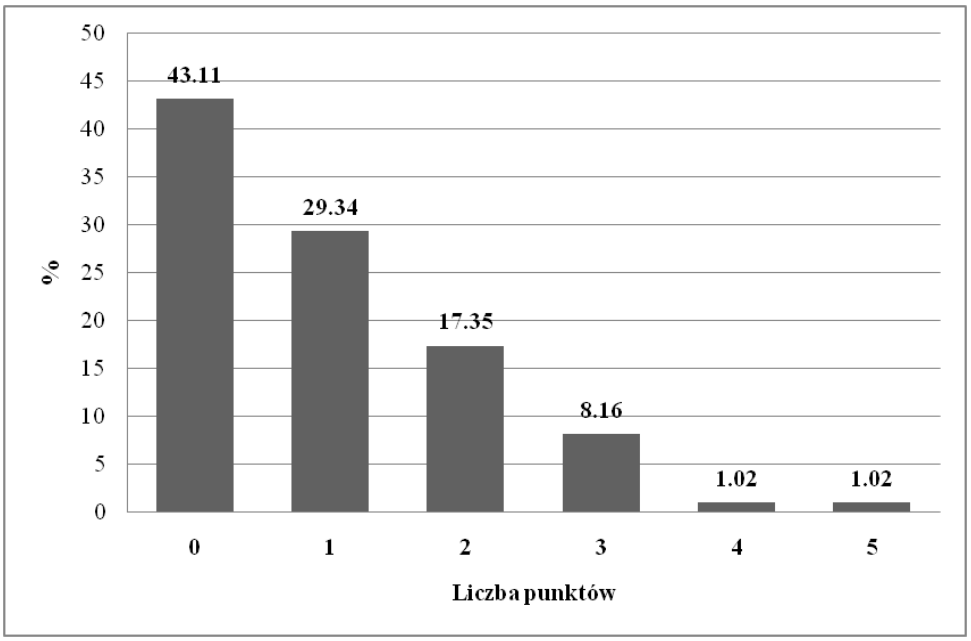
W wyniku zastosowania metody bonitacji punktowej otrzymano cztery mapy wynikowe: trzy mapy szczegółowe, obrazujące liczbę punktów przypisanych każdemu z oczek siatki w kategoriach: rzeźba terenu (Rysunek 6), lasy (Rysunek 8) oraz jeziora (Rysunek 10). Następnie zsumowano liczbę punktów uzyskanych z trzech analiz przez każde pole podstawowe, uzyskując właściwą mapę bonitacji punktowej atrakcyjności turystycznej gminy Drawno (Rysunek 12).



Rysunek 6. Bonitacja punktowa deniwelacji na obszarze gminy Drawno

Źrodło: Opracowanie własne

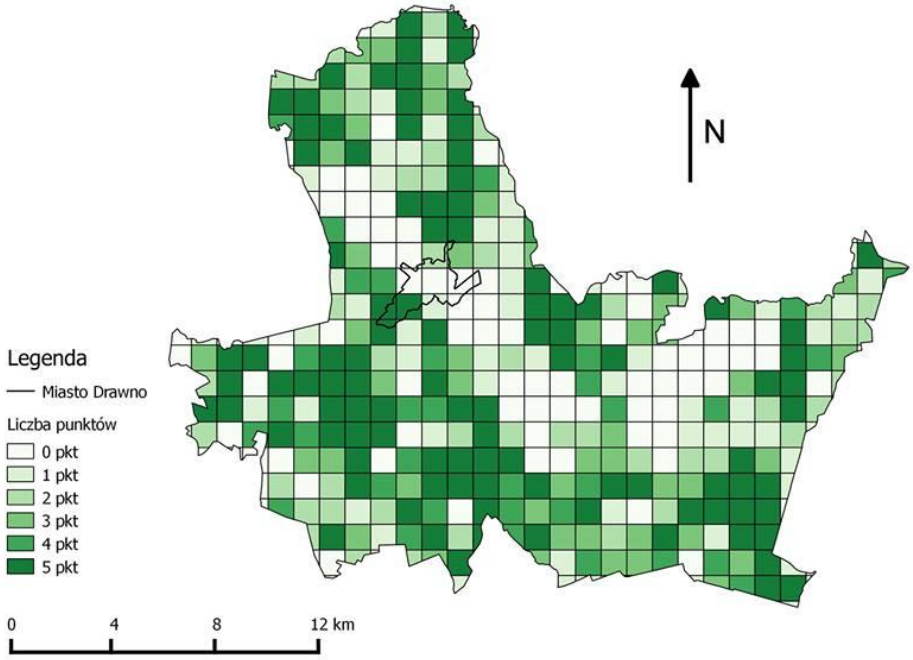
W wyniku przeprowadzenia bonitacji punktowej dla rzeźby terenu na obszarze gminy Drawno otrzymano zestawienie pól o zróżnicowanej punktacji. Maksymalną ilość 5 punktów, przyznawanych za deniwelacje powyżej 25 m przyznano jedynie czterem polom, położonym na północ od miasta Drawna. W przedziale deniwelacji od 21 do 25 m czterem polom nadano po 4 punkty. Dla 31 oczek siatki wyznaczono deniwelacje na poziomie między 16 a 20 m, co skutkowało nadaniem 3 punktów. Niemal dwukrotnie większa liczba pól otrzymała za rzeźbę terenu 2 punkty (deniwelacje na poziomie od 11 do 15 m). Ponad 70% obszaru gminy objęły pola o punktacji wynoszącej 1 lub 0 punktów, co świadczy o występowaniu deniwelacji mniejszych od 10 m (rysunek 7).



Rysunek 7. Udział procentowy pól o danej liczbie punktów nadanych pod względem deniwelacji

Źrodło: Opracowanie własne

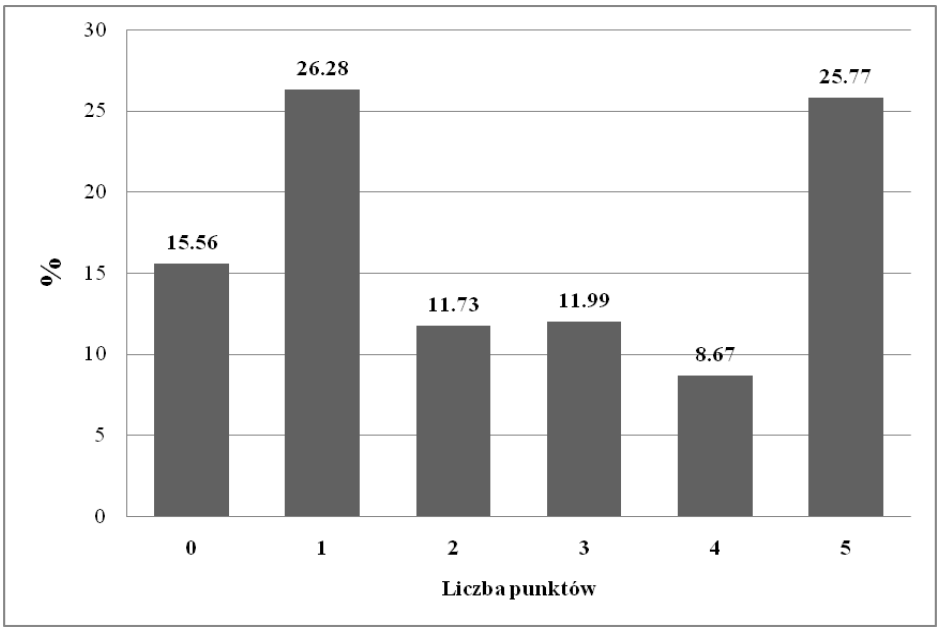
Jedynie niewiele ponad 2% powierzchni gminy Drawno posiada urozmaiconą rzeźbę terenu, która mogłaby stanowić walor dla turystów. Rzeźba terenu nie jest głównym czynnikiem warunkującym rozwój turystyki na terenie gminy, jednak pojedyncze obszary o zróżnicowanej morfologii mogłyby zostać wykorzystane jako lokalne czynniki, zachęcające turystów do odwiedzenia tych miejsc.



Rysunek 8. Bonitacja punktowa lasów na obszarze gminy Drawno

Źrodło: Opracowanie własne

Kolejnym etapem analizy była ocena atrakcyjności turystycznej gminy pod kątem krawędzi leśnych. Na podstawie długości obszarów krawędziowych w oczku siatki stworzono mapę (Rysunek 8). Wysoko oceniony (5 pkt.) został między innymi południowo-zachodni kraniec miasta Drawna. Jednocześnie centralna część miasta otrzymała w wyniku bonitacji 0 pkt.



Rysunek 9. Udział procentowy pól o danej liczbie punktów nadanych pod względem lasów

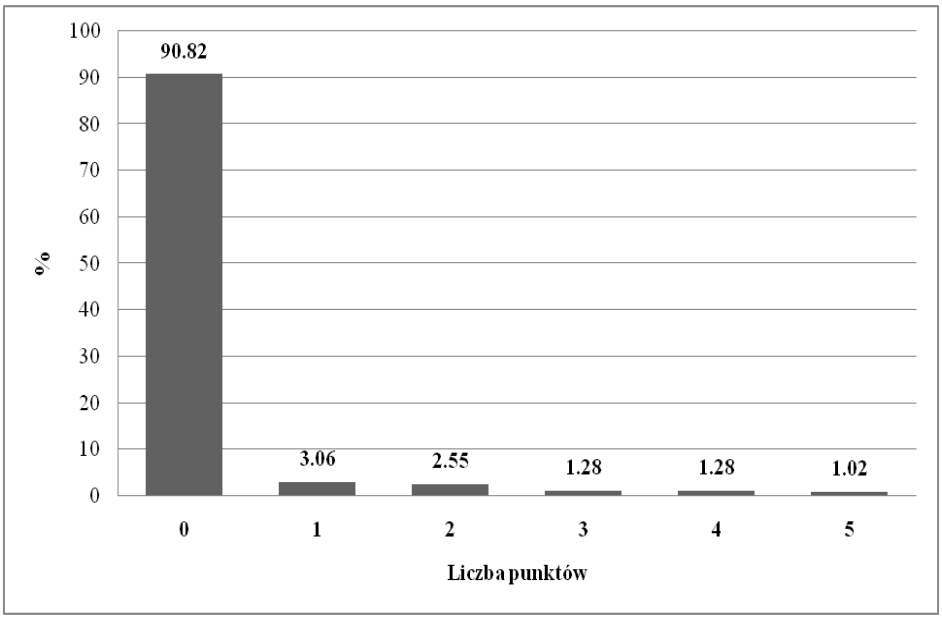
Źrodło: Opracowanie własne

Atrakcyjne turystycznie obszary leśne są rozproszone na terenie całej gminy, pokrywając odpowiednio: ponad 25% powierzchni pola o wartości 5 pkt. i niespełna 9% pola o wartości 4 pkt. (Rysunek 9) Obszary ocenione jako średnio atrakcyjne (ocenione na 3 i 2 pkt.) stanowią niemalże 24% powierzchni gminy. Największą liczbę pól (ponad 26%) oceniono jedynie na 1 pkt. Liczbę punktów równą 0 otrzymało ponad 15% powierzchni obszaru badań.

Rysunek 10. Bonitacja punktowa jezior na obszarze gminy Drawno

Źrodło: Opracowanie własne

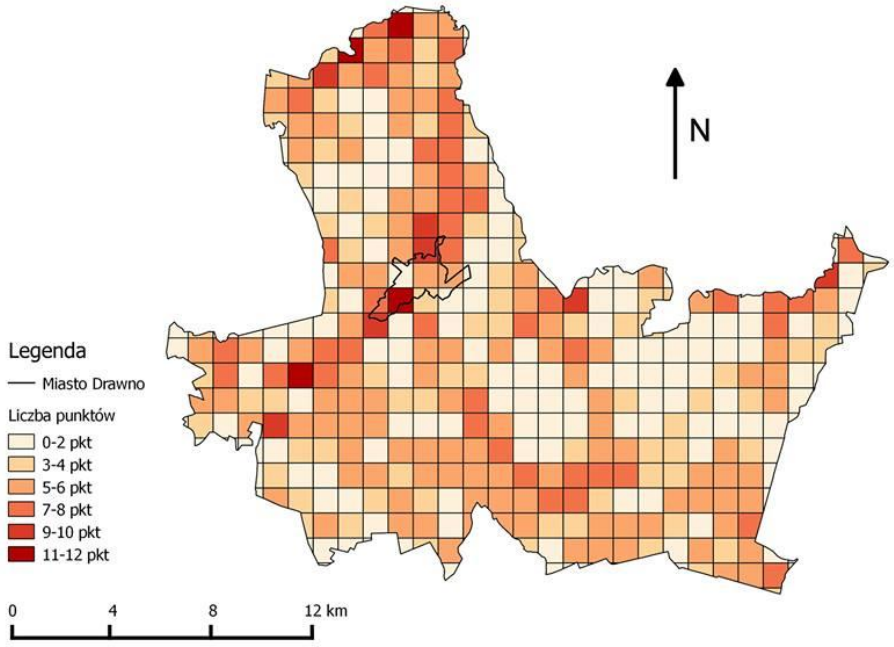
W wyniku bonitacji pod kątem krawędzi jezior (Rysunek 10) wyznaczono pola o wysokiej atrakcyjności turystycznej. Przez wzgląd, że jeziora stanowią niewielkie pod względem powierzchni obiekty, pól ocenionych wysoko jest niewiele i stanowią one niewielkie procentowo ułamki powierzchni gminy (Rysunek 11).



Rysunek 11. Udział procentowy pól o danej liczbie punktów nadanych pod względem jezior

Źrodło: Opracowanie własne

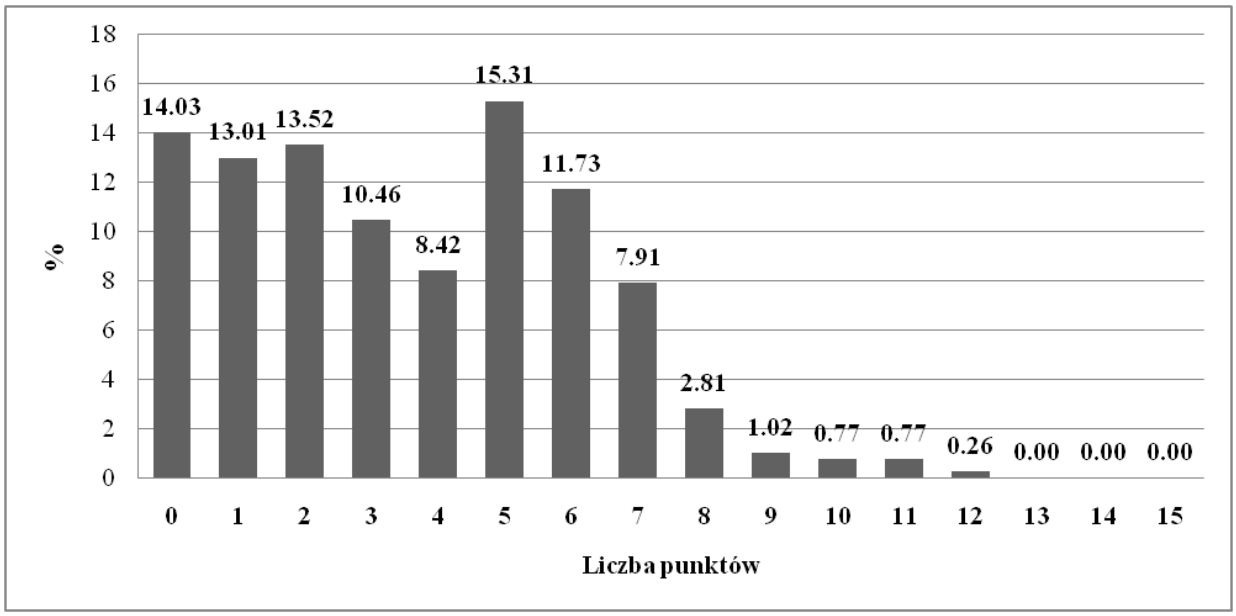
Podczas interpretacji mapy wynikowej można stwierdzić, że - oceniane według tej samej skali, co pozostałe czynniki - jeziora będą silnie oddziaływać na ostateczną ocenę atrakcyjności turystycznej obszaru, szczególnie na obszarze miasta Drawna, a także na północnym krańcu gminy.



Rysunek 12. Sumaryczna bonitacja punktowa atrakcyjności turystycznej na obszarze gminy Drawno

Źrodło: Opracowanie własne

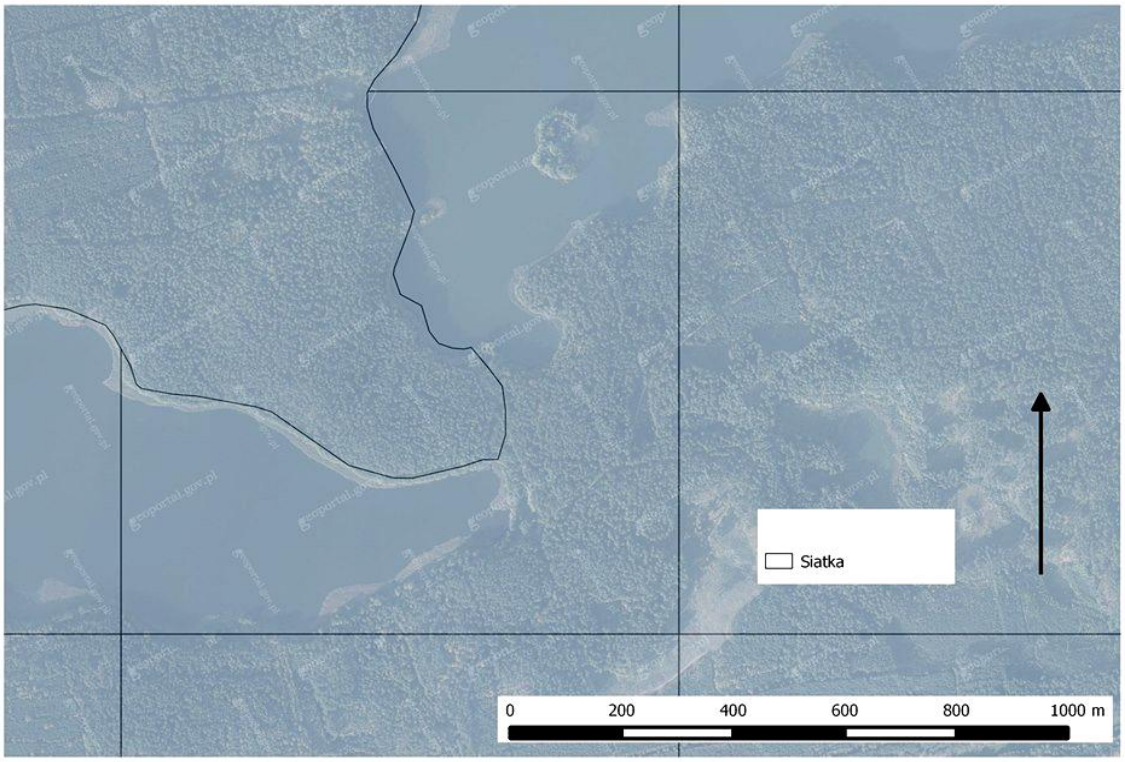
W wyniku zestawienia trzech map szczegółowych poprzez zsumowanie liczby punktów otrzymanych w trzech kategoriach przez każde oczko siatki otrzymano mapę wynikową (Rysunek 12). Mapa wynikowa ukazała, które z analizowanych pól podstawowych zostały ocenione najwyżej (maksymalna liczba punktów otrzymanych przez pole wynosiła 12 pkt.). Są to rozproszone w zachodniej części gminy pola, z których jedno znajduje się w granicach miasta Drawna. Ponadto wysoko ocenione zostały pola położone w północnej części analizowanego obszaru. Duży wpływ na wysoką sumę punktów w tych polach odegrała bonitacja jezior. Żadne z pól na obszarze gminy Drawno nie otrzymało maksymalnej liczby 15 pkt., a nawet 13-14 pkt. Na tej podstawie, według przyjętych kryteriów nie można mówić o występowaniu wybitnie atrakcyjnych obszarów. Zaproponowana metodyka pozwoliła na wyznaczenie obszarów głównie o średniej lub niskiej atrakcyjności.



Rysunek 13. Udział procentowy pól o zsumowanej liczbie punktów, nadanych we wszystkich trzech klasach

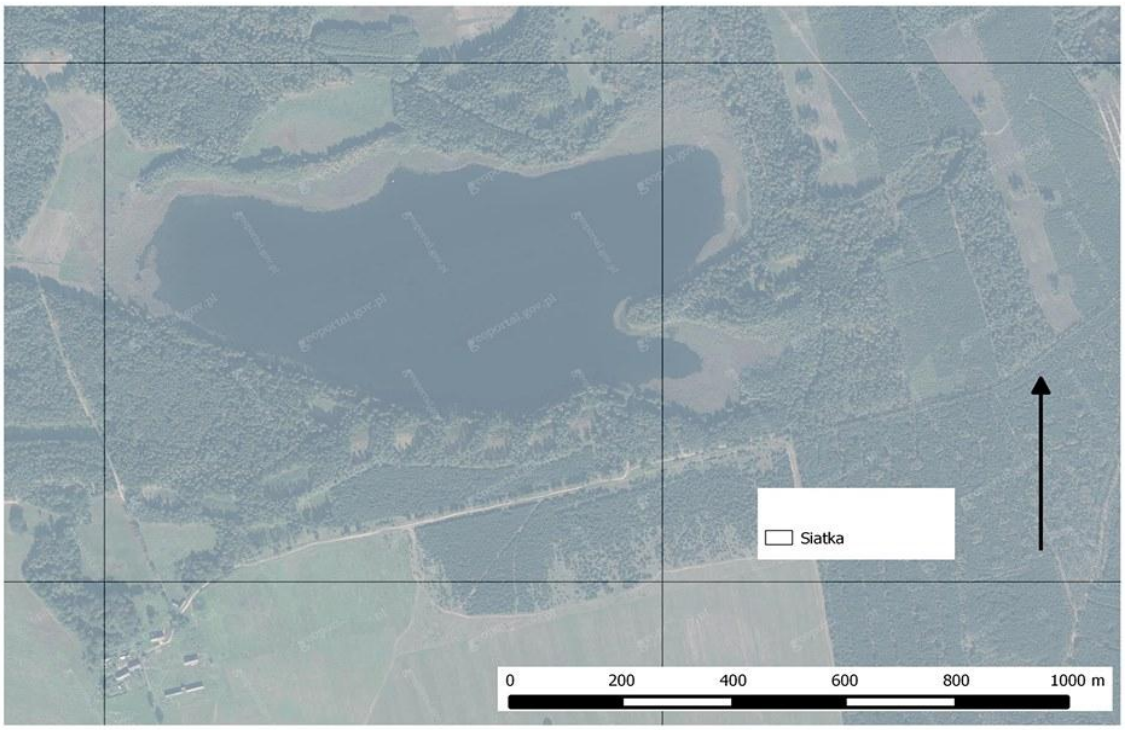
Źrodło: Opracowanie własne

Wykres zawarty na rysunku 13. ukazuje procentowy udział pól o danej liczbie punktów. Pola o liczbie punktów od 12 do 8 (przy czym 8 punktów stanowi jedynie niewiele ponad 50% punktów możliwych do zdobycia) obejmują niespełna 6% powierzchni gminy Drawno. Pozostałe obszary uzyskały poniżej 8 pkt., z czego ponad 14% pól – 0 pkt. Fakt ten świadczy o ogólnie niskiej atrakcyjności gminy, ale jednocześnie – o możliwości konkretnego wyznaczenia miejsc atrakcyjnych dla odwiedzających te tereny. Do najwyżej ocenionych obszarów w granicach gminy Drawno należą między innymi (rysunki 14, 15, 16, 17):



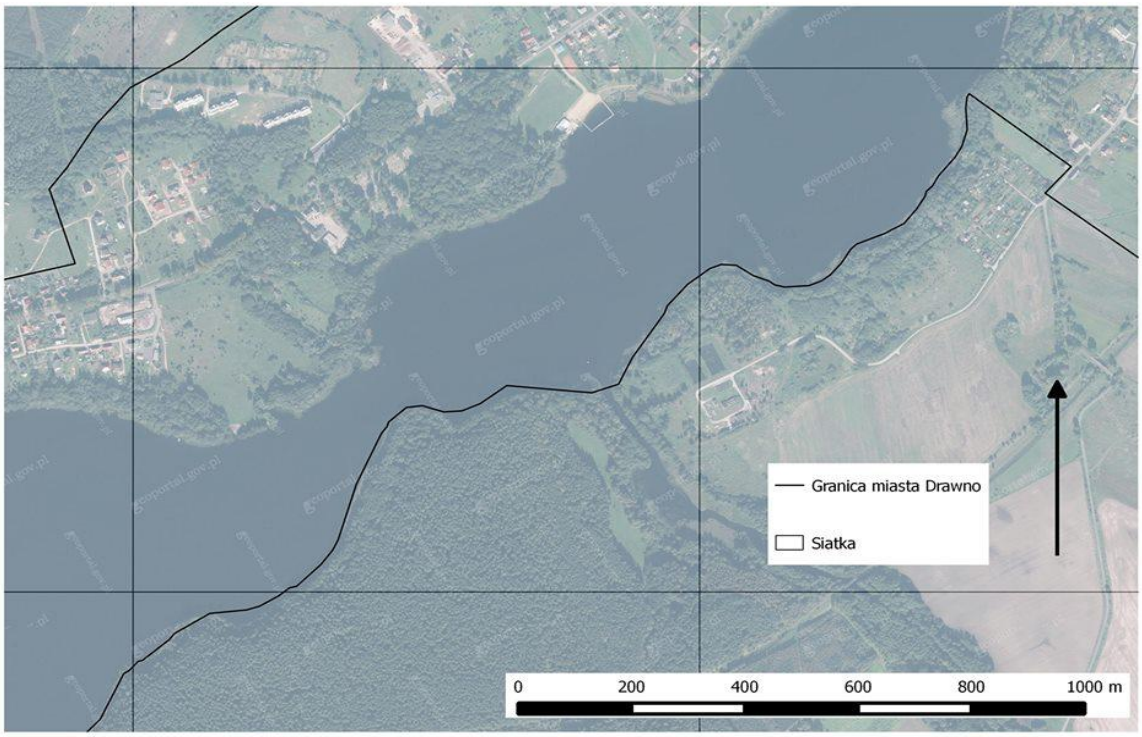
Rysunek 14. Najwyżej ocenione pod kątem turystyki obszary na terenie gminy Drawno – Jezioro Bańskie i Jezioro Trzebuń, Błędno (północna część gminy)

Źrodło: Opracowanie własne na podstawie ortofotomapy z serwisu geoportal.gov.pl



Rysunek 15. Najwyżej ocenione pod kątem turystyki obszary na terenie gminy Drawno – Jezioro Piaśnik, Karpin, południowo-zachodnia część gminy

Źrodło: Opracowanie własne na podstawie ortofotomapy z serwisu geoportal.gov.pl



Rysunek 16. Najwyżej ocenione pod kątem turystyki obszary na terenie gminy Drawno – Jezioro Dubie, miasto Drawno

Źrodło: Opracowanie własne na podstawie ortofotomapy z serwisu geoportal.gov.pl

Rysunek 17. Najwyżej ocenione pod kątem turystyki obszary na terenie gminy Drawno – Las Żółwiński, Jezioro Trzebuń (północna część gminy)

Źrodło: Opracowanie własne na podstawie ortofotomapy z serwisu geoportal.gov.pl

Zdjęcia lotnicze pozyskane z serwisu geoportal.gov.pl (dostępność z dnia 10.09.2013) [15] uwydatniają atrakcyjność najwyżej ocenionych w analizie obszarów. Na wszystkich powyższych rycinach wyraźnie widoczne są krawędzie lasów i jezior, które silnie wpływały na ogólną ocenę pól. Rysunki 14-17 ukazują także, że zbliżony poziom atrakcyjności turystycznej wykazywały zarówno tereny wiejskie, jak i miejskie. Oznacza to, że zaproponowana metodyka może być stosowana dla zróżnicowanych pod kątem urbanizacji obszarów.

Wyniki analiz geoinformacyjnych ukazały, iż najprawdopodobniej ilość przyjętych do analizy parametrów była zbyt mała, aby móc wyznaczyć pola o rzeczywistej najwyższej atrakcyjności turystycznej. Przyjęta metodyka analiz oparta została na metodzie Stanisława Rutkowskiego, która przy obecnym dostępie do danych, także w postaci cyfrowej, może być szeroko rozwijana i udoskonalana. Jako przykłady wykonywania ocen atrakcyjności turystycznej wymienić należy prace: Skóry, Wilczyńskiej-Michalik i Szpiecha z 2010 roku [16], Rogowskiego z 2010 roku [17], Muszyńskiej-Kurnik z 2010 roku [18], Dudy i Dudy z 2010 roku [19], czy Parzycha z 2013 [20]. Wyżej wymienieni autorzy w swoich badaniach zastosowali szereg charakterystyk, mogących mieć wpływ na wielkość potencjału turystycznego oraz atrakcyjności turystycznej na wybranych obszarach. Autorka w kolejnym etapie prac planuje udoskonalić zastosowaną przez siebie w niniejszym artykule metodykę w oparciu o ww.prace. Na obecnym etapie postępowania badawczego podjęcie dyskusji z ww. autorami jednoznacznie wskazuje na konieczność rozszerzenia przyjętych do oceny atrakcyjności turystycznej gminy Drawno kryteriów.

4. Wnioski

Za pomocą metody bonitacji punktowej dokonano oceny atrakcyjności turystycznej gminy Drawno. Na podstawie map cząstkowych, obrazujących ocenę obszaru badań w poszczególnych kategoriach stworzono mapę wynikową, klasyfikującą oczka nałożonej na obszar gminy siatki według liczby otrzymanych punktów. Wykonana analiza uwydatniła pola mogące stanowić obszary atrakcyjne dla potencjalnych turystów, a także tereny, które w ramach przyjętej metodyki zostały ocenione bardzo nisko pod kątem rozwoju turystyki.

Analizę wykonano w ramach czterech etapów: przygotowawczego, inwentaryzacyjnego, analitycznego i syntetyzującego. Etap piąty – prognostyczny nie został zrealizowany ze względu na zbyt małą ilość zgromadzonych danych, a także konieczność rozbudowania analizy o dodatkowe kategorie (np. cieki). W ramach etapu przygotowawczego zapoznano się z literaturą dotyczącą realizowanego problemu. Na etap inwentaryzacyjny

składa się: pozyskanie danych do analizy, a także scharakteryzowanie obszaru badań, głównie pod kątem ocenianych kategorii. Etap analityczny obejmuje realizację bonitacji z wykorzystaniem oprogramowania geoinformacyjnego, a więc analizę właściwą. W ramach etapu syntetyzującego przygotowano do druku mapy wynikowe i wykresy procentowe, a także dokonano ich interpretacji.

Wykonana analiza uwydatniła zalety i wady zastosowanej metodyki. Do jej najważniejszych zalet należą:

- łatwość i szybkość stosowania w wariancie użycia oprogramowania geoinformacyjnego,
- możliwość szybkiego porównania wyników analiz szczegółowych i ich wpływu na kształt ostatecznej mapy wynikowej,
- wykorzystanie prostej siatki i wykonywanie analizy w równorzędnych polach,
- dowolność przy dobieranej ilości kategorii do oceny,
- czytelność mapy wynikowej i łatwość jej interpretacji.

Metodyka bonitacji punktowej przyjęta w niniejszej pracy posiadała jednak wady, które uwypukliły się przy interpretacji wyników. Do najsłabszych stron tej metodyki należą:

- niewielka (3) ilość przyjętych w opracowaniu kategorii,
- silny wpływ jednej z przyjętych kategorii (jeziora) na ostateczny kształt mapy wynikowej.

Pomimo niedociągnięć i konieczności uważnego i przemyślanego doboru kategorii w ocenie danego obszaru metoda bonitacji punktowej, a w ramach niej także ocena atrakcyjności wizualnej metodą Stanisława Rutkowskiego stanowi jedną z najczęściej wykorzystywanych i modyfikowanych metod oceny atrakcyjności turystycznej w Polsce.

Literatura

1. Bródka S., 2010. *Praktyczne aspekty oceny środowiska przyrodniczego*. Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań
2. Kondracki J., 2002. *Geografia regionalna Polski*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
3. Stopa-Boryczka M., Boryczka J., 2005. *Klimat.* [W:] Richling A., Ostaszewska K., (red.), *Geografia fizyczna Polski*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 84-127
4. Program Ochrony Środowiska dla Miasta i Gminy Drawno na lata 2004-2008
5. Strona internetowa Urzędu Gminy Drawno www.drawno.pl, dostępność z dnia: 1.09.2013 roku

6. Strategia Rozwoju Turystyki w gminie Drawno na lata 2010-2015
7. Bartkowski T., 1974. *Zastosowania geografii fizycznej*. Wydawnictwo PWN. Warszawa-Poznań, 3-332
8. Bednarski D., 1985. *Zastosowanie metody bonitacyjnej dla fizjograficznej waloryzacji obszaru województwa płockiego*. Notatki Płockie. 30(123), 52-54
9. Mileska M., 1963. *Uwagi o zakresie pojęć: turystyka, rekreacja, wczasy, wypoczynek*. Przegląd Geograficzny, 55(1)
10. Richling A. (red.), 1993. *Metody szczegółowych badań geografii fizycznej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
11. Balon J., 2007. *Unifikacja typów geokompleksów w skali kraju podstawą waloryzacji krajobrazu*. [W:] Kistowski M., Korwel-Lejkowska B. (red.), *Waloryzacja środowiska przyrodniczego w planowaniu przestrzennym*. Gdańsk-Warszawa, 25-33
12. Słowik M., Witt A., 2008. *Rzeźba terenu* [W:] Młynarczyk Z., Zajadacz A. (red.) *Uwarunkowania i plany rozwoju turystyki. Tom I. Przyrodnicze zasoby turystyczne i metody ich oceny*. Wydawnictwo Naukowe UAM. Poznań
13. Kożuchowski K., 2005. *Walory przyrodnicze w turystyce i rekreacji*. Wydawnictwo Kurpisz S. A. Poznań
14. Piaseczna J. *Waloryzacja atrakcyjności wizualnej krajobrazu metodą bonitacji punktowej*. www.puszcza-marianska.pl, dostęp z dnia 10.08.2013
15. Strona internetowa Geoportalu krajowego www.geoportal.gov.pl, dostęp z dnia 10.09.2013 roku
16. Skóra P., Wilczyńska-Michalik W., Szpiech M., 2010. *Waloryzacja środowiska geograficznego Nadleśnictwa Rymanów pod kątem atrakcyjności turystycznej.* Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis, Studia Geographica I, Folia 93, 40-48
17. Rogowski M., 2010. Ocena atrakcyjności turystycznej fragmentu sieci szlaków pieszych w Karkonoskim Parku Narodowym, Opera Corcontica 47/2010, 303- 314
18. Muszyńska-Kurnik M., 2010. Atrakcyjność turystyczna Tatrzańskiego Parku Narodowego. Nauka a zarządzanie obszarem Tatr i ich otoczeniem 3, 69-74
19. Duda T., Duda M., 2010. Waloryzacja atrakcyjności i potencjału turystycznego obiektów sakralnych znajdujących się na proponowanej rekonstrukcji szlaku Pomorskiej Drogi Świętego Jakuba, na terenie województwa zachodniopomorskiego. Opracowanie dla Urzędu Marszałkowskiego Województwa Zachodniopomorskiego, dostępne na stronie internetowej:

http://www.turystyka.wzp.pl/sites/default/files/files/22168/94145500_1412987186_waloryzacjaPL.pdf, dostęp z dnia: 10.09.2013 roku

20. Parzych K., 2013. Ocena potencjału walorów turystycznych, przyrodniczych i antropogenicznych dorzeczy Słupii i Łupawy. Słupskie Prace Geograficzne 10/2013, 141-152

mgr Justyna Szydłowska[1]
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Katedra Botaniki i Ochrony Przyrody
pl. Łódzki 1, 10-727 Olsztyn
e-mail: [1]justynauwm@interia.pl

Rębnie gniazdowe a grzyby zlichenizowane w ochronie środowiska

Słowa klucze: *rębnia gniazdowa, grzyby zlichenizowane, gospodarka leśna*

Streszczenie: Zróżnicowanie gatunkowe epifitów ściśle powiązane jest z panującymi warunkami siedliskowymi. Wykonywanie zabiegów gospodarki leśnej polegających na rębni gniazdowej częściowej (IIIb) wpływa na skład gatunkowy organizmów. Badania zaplanowano w celu określenia wpływu stosowania rębni III b na siedliskach grądu subkontynentalnego *Tilio-Carpinetum*. Postawiono hipotezy, że cięcia rębne w istotny sposób wpływają na zmniejszenie różnorodności gatunków stenotopowych. Dodatkowo założono, że poważnym skutkiem może być znaczne ograniczenie siedlisk skutkujące uniemożliwieniem zachowania i rozwijania się populacji wielu grup. Badania będą składać się z dwóch części: terenowej oraz laboratoryjnej. Po badaniach terenowych wykonywana będzie analiza morfologiczno-anatomiczna zebranych okazów porostów. Wykorzystaną metodą chemiczną do identyfikacji gatunków będzie chromatografia cienkowarstwowa TLC. Analiza wyników przeprowadzana będzie przy pomocy programów komputerowych.

1. Wstęp

Gospodarka leśna powinna dążyć do zachowania trwałości lasów poprzez odzwierciedlanie naturalnych procesów zachodzących w przyrodzie podczas gospodarowania zasobami leśnymi. W gospodarce leśnej naszego kraju już od połowy XVIII w. pojawiały się próby odnowienia lasu przy pomocy cięć gniazdowych jednak przez długi okres w historii prowadzono wyłącznie zręby zupełne. Wdrożenie cięć częściowych stosowanych w szerszej skali odbyło się stosunkowo niedawno.

Rębnia gniazdowa częściowa (określana symbolem IIIb) jest jednym ze sposobów kształtowania nowego drzewostanu, w którym w znacznej mierze wykorzystuje się naturalne odnowienie jego składników. System sztucznych odnowień na gniazdach sprzyja rozwojowi gatunków szczególnie światłożądnych w stadium osobników młodocianych, a kolejne cięcia między gniazdami - podokapowemu odnowieniu gatunków ciężkonasiennych [1]. Możliwości regeneracji innych składników ekosystemu poddanych presji stopniowo zmieniających się warunków mikroklimatycznych są z pewnością większe niż w przypadku rębni zupełnych, ale proces ten jest jak dotąd mało poznany, np. brak danych jak efektywne dla tej regeneracji jest pozostawianie w obrębie pasa manipulacyjnego starodrzewu do naturalnego rozpadu na powierzchni stanowiącej do 5% tego pasa.

Obserwujemy ciągłe ubożenie lichenobioty. Jedną z głównych przyczyn tego zjawiska są zanieczyszczenia przemysłowe i komunikacyjne. Formy listkowate i krzaczkowate są najbardziej wrażliwe. Kolejnym zagrożeniem dla porostów są zmiany dotyczące gospodarowania terenami leśnymi, polegające na wycinaniu wiekowych drzew, które są siedliskiem dla bardzo dużej liczby gatunków. Porosty są grupą gatunków bardzo silnie zagrożone w Polsce. Wniosek ten możemy wyciągnąć z faktu, iż na „Czerwonej liście porostów wymarłych i zagrożonych w Polsce" znajduje się ponad połowa gatunków z 1554 dotychczas znalezionych w naszym kraju [2].

1.1. Ogólne cechy porostów (grzybów zlichenizowanych)

Porost składa się z dwóch komponentów, którymi są: mikobiont i fotobiont. Symbiontem grzybowym są najczęściej workowce (*Ascomycota*) oraz rzadko: podstawczaki (*Basidomycota*) lub grzyby zaliczane do niedoskonałych („*Imperfect lichen fungi*") np. z rodzaju *Racodium*. Fotobiont może należeć do eukariotycznych glonów – zielenic (Chlorophyceae), głównie z rodzajów: *Treuboxia* i *Trentepohlia*. Tym komponentem może być również fotoautotrof należący do bezjądrowych sinic (C*yanobacteria*), wśród nich najczęściej z rodzajów: *Nostoc* i *Gloeocapsa*. Sporadycznie mogą to być również różnowiciowce i brunatnice [3].

Porosty wyróżnia charakterystyczny sposób odżywiania jakim jest biotrofia, polegająca na wykorzystaniu przez cudzożywnego grzyba substancji produkowanych przez „przysposobionego" fotobionta. W tym współżyciu mikobiont zapewnia transport wodę i substancji mineralnych. Z jego strzępek zbudowana jest plecha osłaniająca przed nadmiernym oświetleniem. Fotobiont dostarcza natomiast produkty fotosyntezy jakimi są węglowodany. Z opisanej zależności wynika, iż to grzyb jest dominantem „sprawującym władzę" nad swoim towarzyszem. Dzięki przedstawionej strategii życiowej, mikobiont ma stale zapewnione substancje organiczne, które umożliwiają jego prawidłowe funkcjonowanie różnych środowiskach [4].

Relacje występujące między komponentami budującym plechę porostów określane są mianem symbiozy. Pojęcie to definiuje się jako, współżycie przynajmniej dwóch gatunków, gdzie korzyści są wzajemne, jednocześnie organizmy nie wyrządzają sobie szkód [5]. U porostów symbioza pomiędzy biontami jest fizjologicznie fakultatywna. Każdy z komponentów jest zdolny do przeżycia bez obecności drugiego, co zostało wykazane w hodowlach *in vitro*, z grup komórek wyizolowanych z plechy porostu [6]. Wyhodowane w ten sposób galaretowate struktury stanowiące zbiór komórek fotobionta i skupienia nitkowatych

strzępek mikobionta są zupełnie inne niż porost jaki razem tworzą. W naturze, praktycznie żaden z partnerów nie występuje oddzielnie, prawdopodobnie z powodu uzyskiwanych korzyści ze współżycia. Dzięki strategii jaką wspólnie realizują, możliwe jest zajmowanie siedlisk, które są niedostępne dla każdego z biontów oddzielnie. Można wobec tego uznać, że wśród porostów symbioza jest ekologicznie obligatoryjna [7].

Porosty wykazują wyraźne różnice w budowie anatomicznej. Pod tym względem wyróżniamy plechę homeomeryczną oraz heteromeryczną. Podział ten opiera się na wzajemnym układzie fotobionta i mikobionta.

W typie homeomerycznym nie występuje zróżnicowanie na warstwy, charakteryzuje się brakiem wyraźnej warstwy fotobionta. Komórki obu komponentów rozmieszczone są prawie równomiernie. Plechy homeomeryczne często mają porosty z fotobiontem sinicowym z rodzaju *Nostoc*.

Plecha heteromeryczna jest najczęściej spotykanym typem budowy wewnętrznej u porostów [8] i charakteryzuje się występowaniem następujących warstw:

- korowa, która składa się ze splecionych strzępek mikobionta; występuje na górnej powierzchni, ale także u niektórych porostów na dolnej stronie;
- warstwa fotobionta, składająca się z komórek glonowych oplecionych przez strzępki partnera;
- miąższ – zbudowany wyłącznie z luźno ułożonych strzępek mkobionta.o.

Pod względem morfologicznym można wyróżnić trzy główne typy plech porostowych są nimi: plecha skorupiasta, listkowata i krzaczkowata (Rys. 1). Różnią się one między sobą kształtem, sposobem przytwierdzenia do podłoża oraz szybkością wzrostu.

A

B

C

D

E

F

Rysunek 1. Typy morfologiczne plech porostowych: A – skorupiasta proszkowata (*Lepraria incana)*; B- skorupiasta okorowana, z soraliami (*Pertusaria amara*); C – łuseczkowata (*Hypocenomyce scalaris*); D – listkowata (*Xanthoria parietina*); E – krzaczkowata (*Pseudevernia furfuracea*); F – dwupostaciowa (*Cladonia fimbriata*)

Źródło: fot. http://www.lichenology.info

Pierwszą formą morfologiczną jest plecha skorupiasta (Rys. 1A,B.), która ściśle przylega do podłoża swoją dolną powierzchnią tzw. podpleszem. W tym typie spotykane są również przypadki, gdzie na powierzchni znajduje się część zewnętrzna plechy, a pozostała część (miąższ i podplesze) są wrośnięte w podłoże .

W plechach skorupiastych nie występują chwytniki. Powierzchnia plechy skorupiastej może być gładka i pokryta warstwą korową, popękana lub proszkowata. Najczęściej występuje spękana lub pomarszczona z różnymi typami owocników lub soraliów (por. niżej). Plechy są cienkie, grubość wynosi nie więcej niż 3 mm i zwykle ich średnica nie przekracza kilku centymetrów [9]. Przykładowym gatunkiem charakteryzującym się plechą skorupiastą proszkowatą, bez kory jest liszajec szary (*Lepraria incana*), natomiast plechę skorupiastą z

korą na obrzeżach i plamkowatym soraliami w części centralnej posiada np. otwornica gorzka (*Pertusaria amara*) (Rys. 1A,B).

Możemy również wyróżnić plechę łuseczkowatą (Rys. 1C), która jest zbliżona do typu listkowatego biorąc pod uwagę przytwierdzenie do podłoża. Zwykle składa się z wypukłych odcinków, odstających od substratu, które mogą przylegać do siebie lub się pokrywać. Przykładem tego typu plechy jest paznokietnik ostrygowaty (*Hypocenomyce scalaris*).

Plecha listkowata (Rys. 1D), jest grzbieto-brzusznie spłaszczona i przytwierdzona jest do podłoża za pomocą fałdów dolnej powierzchni lub chwytnikami. Może przypominać kształtem listek i składać się z drobnych fragmentów zwanych odcinkami. Grubość tych plech wynosi kilka milimetrów, natomiast średnica może być różna, od 0,5cm do kilku a nawet kilkunastu centymetrów [10]. Przykładem tego typu plechy jest złotorost ścienny (*Xanthoria parietina*).

Plecha krzaczkowata (Rys. 1E) jest następną formą morfologiczną plech porostowych. Porosty posiadające ten typ plechy najczęściej przylegają w jednym punkcie do podłoża. Fragmenty budujące tę plechę są różnorodnych kształtów od obłych po nitkowate, które mogą się w różny sposób układać w stosunku do powierzchni na której się znajduje porost. Osiągają one długość od kilku do kilkunastu centymetrów, zdarzają się również okazy mające nawet 2 m długości [11]. Brodaczka kędzierzawa (*Pseudevernia furfuracea*) jest przykładem gatunku o plesze krzaczkowatej.

Wśród grzybów zlichenizowanych występują również plechy dwupostaciowe (Rys. 1F). Charakteryzują się one występowaniem plechy pierwotnej i wtórnej. Pierwsza z nich jest przylegającą do podłoża formą skorupiastą lub łuseczkowatą, natomiast plecha wtórna wykształca się jako wyrastające pionowo w górę podecja. Plecha dwupostaciowa najczęściej wystepuje u chrobotków (*Cladonia*). W obrębie tego rodzaju wyróżniamy gatunki o plesze pierwotnej trwałej, np. chrobotek strzępiasty (*Cladonia fimbriata*) lub szybko zanikającej, np. chrobotek reniferowy (*Cladonia rangiferina*).

Większość opisanych do tej pory wszystkich gatunków porostów posiada typ plechy skorupiastej, charakteryzują się wolnym przyrostem rocznym, kilku mm/rok. Znacznie mniej jest znanych gatunków o plechach listkowatych i skorupiastych, które rosną szybciej, nawet do kilku cm/rok [12].

Kolejną cechą charakterystyczną porostów jest specyficzne rozmnażanie. Tylko komponent grzybowy ma zdolność do rozmnażania płciowego, natomiast fotobiont może zwiększać ilość komórek tylko przez prosty podział lub wytwarzanie autospor. Wewnątrz plech nie mogą powstawać zarodniki pływkowe charakterystyczne dla wolno żyjących form z

tego samego gatunku. Wyjątkową cechą symbiozy porostowej jest wspólne rozmnażanie wegetatywne obu biontów, przy pomocy izydiów i sorediów [13].

Izydia są to wyrostki występujące na plesze, ich powierzchnię pokrywa kora, natomiast warstwa fotobionta wpuklona jest do wnętrza. Różnią się między sobą wielkością i kształtem. Ze względu na kształt możemy wyróżnić np. kuliste, nitkowate, cylindryczne. Zwykle posiadają kolor taki sam jak plecha. Struktury te są zdolne do utworzenia nowej plechy w miejscu przytwierdzenia do podłoża, po wcześniejszym oderwaniu od plechy macierzystej; służą głównie do zwiększania powierzchni asymilacyjnej .

Strukturą służącą do rozmnażania wegetatywnego są również soredia. Są to urwistki złożone z jednej lub większej liczby komórek glonów oplecionych strzępkami grzyba. Skupienia sorediów nazywane są soraliami. Najczęściej są koloru jaśniejszego niż plecha. Powstają na powierzchni plechy, na jej brzegach lub w centrum. Soralium powstaje w skutek intensywnego rozrostu warstwy miąższowej, co prowadzi do spękania korowej warstwy. W konsekwencji warstwa fotobionta zostaje odsłonięta i rozsypuje się na powierzchni plechy. Występują różne typy soraliów np. brodawkowate, płatowate, koliste, wargowe.

U grzybów zlichenizowanych możemy wyróżnić dwa główne typy owocników, które zawierają worki wypełnione sporami mikobionta. Są nimi apotecja i peritecja. Apotecjum jest to owocnik w kształcie miseczki, wydobywanie spor następuje bezpośrednio z powierzchni warstwy z zarodniami workowymi (hymenium). Peritecjum (otocznia) charakteryzuje się butelkowatym kształtem i umieszczoną we wnętrzu warstwą rodzajną z workami. Spory uwalniane są z zarodni i następnie przedostają się na zewnątrz przez otwór szczytowy zwany ostiolum [14].

Dzięki biotrofii grzyby zlichenizowane osiedlają się m.in. na niemal jałowych podłożach, takich jak kwaśne piaski wydmowe lub nagie skały. Są w takich warunkach organizmami pionierskimi i pełnią ważną rolę ekologiczną, uczestnicząc w powstawaniu pierwszych warstewek gleby. W zbiorowiskach leśnych rosną na korze drzew i martwym drewnie i gromadząc w plechach dość duże ilości wody mogą wpływać na wilgotność powietrza. Stanowią również miejsce życia i pokarm wielu drobnych zwierząt, zwłaszcza rożnych grup owadów i pajęczaków [15].

1.2. Rębnie – informacje ogólne

Rębnia jest to sposób kształtowania drzewostanu, który będzie posiadał optymalne warunki do realizacji ustalonego celu hodowlanego. Dla poszczególnych typów rębni charakterystyczne są elementy: techniczne, przestrzenne i czasowe. Elementy techniczne to

sposób wykonywania cięć, wyróżniamy:

- cięcia zupełne (usuwanie jednorazowe wszystkich drzew na wyznaczonej powierzchni);
- cięcia częściowe (równomierne wykonywanie cięć rębnych w celu przerzedzenia);
- cięcia gniazdowe (na gniazdach usuwanie drzew, a następnie wykonanie cięć uprzątających);
- cięcia brzegowe (zróżnicowanie nasilenie cięć, gdzie najsilniejsza ingerencja na brzegu, a mniejsza w głąb drzewostanu);
- cięcia przerębowe (jednoczesne realizowanie użytkowania dojrzałych drzewostanów, wspieranie odnowienia, regulowanie struktury oraz zabiegi sanitarne).

Do elementów przestrzennych klasyfikuje się kształt i wielkość powierzchni odnowieniowej oraz jej położenie i następstwo cięć. Natomiast elementy czasowe to:

- okres odnowienia (okres od momentu rozpoczęcia odnowienia drzewostanu do ostatniego cięcia uprzątającego);
- nawrót cięć (czas między zaplanowanymi kolejnymi cięciami).

Rozpatrując sposób cięcia, wyróżnia się dwie grupy rębni:

- rębnię zupełną (symbol I)
- rębnie złożone (symbole II-V)
  a) częściową (II)
  b) gniazdową (III)
  c) stopniową (IV)
  d) przerębową (ciągłą) (V) [2].

Tabela 1. Klasyfikacja rębni

Symbol rębni	Nazwa formy rębni	Główne zastosowanie w drzewostanie	Szerokość zrębu lub pow. manipulacyjnej (strefy)	Maksymalna powierzchnia manipulacyjna (zrębu)
I a	Rębnia zupełna wielko powierzchniowa	Lite drzewostany sosnowe i sosnowo-brzozowe	61-80 m	6 ha
I b	Rębnia zupełna pasowa	Lite drzewostany gatunków światłożądnych	31-60 m	4 ha
I c	Rębnia zupełna	Lite drzewostany świerkowe	15-30 m	2 ha

	smugowa			
II a	Rębnia częściowa wielko powierzchniowa	Drzewostany bukowe i dębowe, a niekiedy także sosnowe i świerkowe	Strefy 100-150 m	6 ha
II b	Rębnia częściowa pasowa	Drzewostany świerkowe i sosnowe, a także dębowe i bukowe	31-60 m	4 ha
II c	Rębnia częściowa smugowa	Lite drzewostany świerkowe	Do 30 m	3 ha
II d	Rębnia częściowa gniazdowa	Drzewostany mieszane dębowo-sosnowe, bukowo-sosnowe i dębowo-bukowe o kępowej formie zmieszania	Strefy do 150 m	6 ha
III a	Rębnia gniazdowa zupełna	Drzewostany o uproszczonym składzie gatunkowym, w celu ich przebudowy na mieszane o kępowej formie zmieszania, z odnowieniem sztucznym na gniazdach i sztucznym na pow. miedzy gniazdami	Strefy 80-100 m	6h
III b	Rębnia gniazdowa częściowa	Lite 1-gatunkowe drzewostany w celu ich przebudowy na mieszane o kępowej i grupowej formie zmieszania, z odnowieniem sztucznym na gniazdach i naturalnym na pow. między gniazdowymi	100-150 m	6-9 ha lub całe pododdziały
IV a	Rębnia stopniowa gniazdowa	Lite drzewostany jodłowe oraz bukowo jodłowe lub inne z przewagą jodły	100-200 m	Całe pododdziały
IV b	Rębnia stopniowa gniazdowo-smugowa	Drzewostany mieszane bukowo-jodłowo-świerkowe lub jodłowo-bukowo-świerkowe poprzez zastosowanie cięć	150-200 m	Całe pododdziały

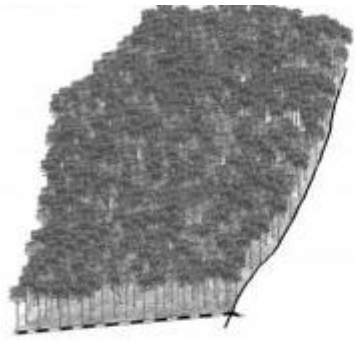
		gniazdowych z cięciami częściowymi na smugach		
IV c	Rębnia stopniowa brzegowo-smugowa	Drzewostany mieszane z dużym udziałem świerka	100-200 m	Całe pododdziały
V	Rębnia przerębowa	Lite drzewostany jodłowe i mieszane z dużą przewagą jodły, o budowie wielopiętrowej	Powierzchnie manipulacyjne	Całe pododdziały

Źródło: Wg Zasady Hodowli Lasu 2011

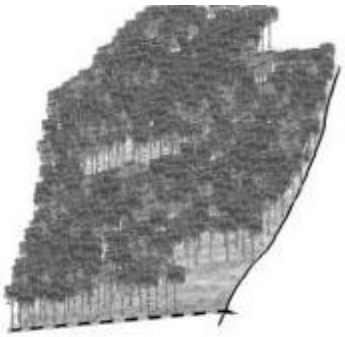
1.3. Rębnia gniazdowa częściowa (III b) – krótka charakterystyka

Obowiązująca procedura rębni IIIb wg Zasad Hodowli Lasu, polega na wykonaniu w pierwszej kolejności gniazd o powierzchni od 5 do 50 arów, z zastosowaniem cięć zupełnych. W drugim etapie następuje stopniowe „usunięcie całego drzewostanu z powierzchni między gniazdami, z ewentualnym pozostawieniem części starodrzewu, powierzchnia pozostawionych fragmentów starodrzewu nie powinna być jednostkowo mniejsza niż 6 arów i łącznie nie większa niż 5% powierzchni manipulacyjnej pasa zrębowego", którego wielkość - dla rębni IIIb wynosi 6-9 ha. W efekcie pozostawiane tzw. biogrupy (fragmenty starodrzewia z zachowanymi dolnymi warstwami) mogą mieć powierzchnię od zaledwie 6 arów do 45 arów (0,06-0,45 ha) [3].

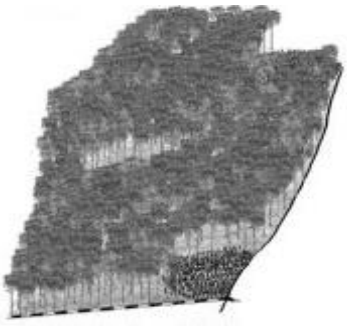
Rębnia gniazdowa IIIb jest typem gospodarowania wdrażanym ostatnio na siedliskach lasu świeżego i lasu mieszanego świeżego w wielu nadleśnictwach północno-wschodniej Polski (Plany Urządzania Lasu dostępne na stronach internetowych). Na tych obszarach siedliska Lśw i LMśw najczęściej zajmują fitocenozy subkontynentalnego grądu *Tilio-Carpinetum* Tracz. 1962, charakteryzującego się dominacją drzew liściastych i domieszką świerka pospolitego *Picea abies* oraz bogatym w gatunki runem. Ekosystemy grądu subkontynentalnego są siedliskami przyrodniczymi Europejskiej Sieci Ekologicznej Natura 2000 (kod 9170-2), które charakteryzują się dużą bioróżnorodnością ugrupowań ptaków, bezkręgowców, mszaków, grzybów wielkoowocnikowych i porostów (grzybów zlichenizowanych). Największe bogactwo gatunków zostało stwierdzone w dobrze zachowanych, najstarszych drzewostanach z dużym udziałem martwego drewna i obecnością licznych sędziwych drzew, które decydują o zróżnicowaniu mikroniszy dla wyspecjalizowanych gatunków leśnych, najczęściej wilgociolubnych i cieniolubnych, stenotopowych, nietolerujących nagłych zmian warunków mikroklimatycznych.



1. Lity drzewostan przed rębnią

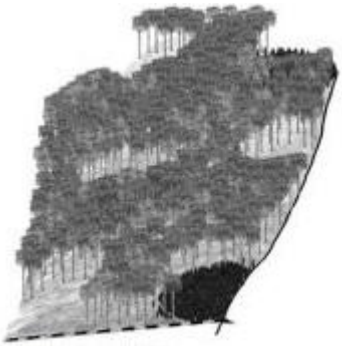


2. Wykonanie pierwszych gniazd

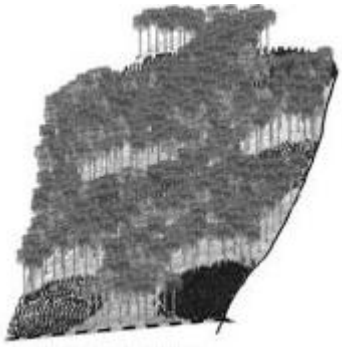


3.Odnowienie na gniazdach

4. Utrwalenie kęp odnowienia

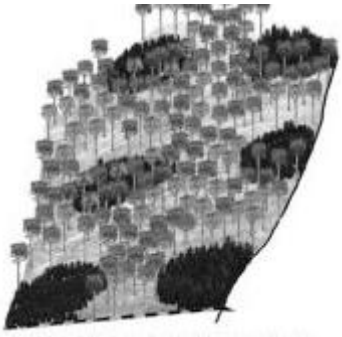


5. Kolejne gniazda

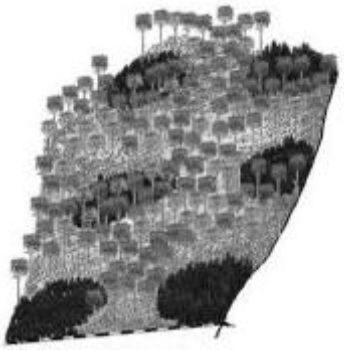


6. Odnowienie gniazd

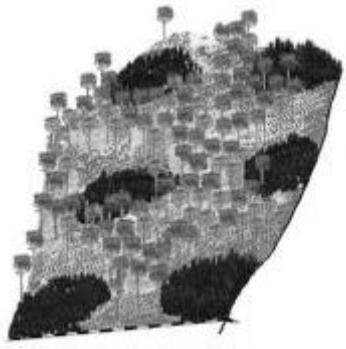
7. Utrwalenie kęp



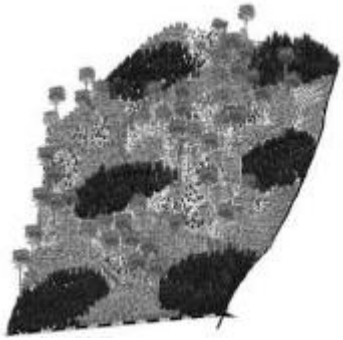
8. Cięcia gniazdowe na powierzchniach międzygniazdowych



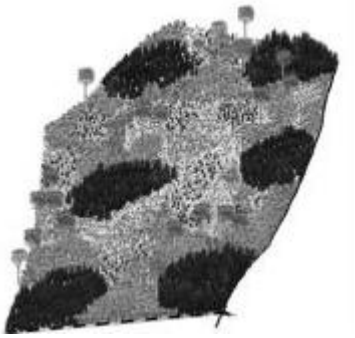
9. Odnowienia naturalne



10. Cięcia odsłaniające i uprzątające



11. Kolejne cięcia



12. Uzupełnienie odnowień

13. Drzewostan odnowiony

Rysunek 2. Kolejne etapy wykonywania rębni gniazdowej częściowej III b

Źródło: Wg Zasady Hodowli Lasu 200

1.4. Dotychczasowy stan wiedzy

W piśmiennictwie dostępne są wyniki badań przedstawiające wpływ warunków mikroklimatycznych na odnowienia wybranych gatunków drzew po cięciach zupełnych w gniazdach o różnym kształcie [4]. Krajowa literatura zawiera również opracowania dotyczące kształtowania się wysokości oraz zagęszczenia odnowień na powierzchniach, gdzie realizowana była rębnia gniazdowa zupełna (IIIa) [5, 6, 7]. Dostępna jest również pozycja opisująca wpływ parametrów gniazd na oddziaływania czynników biotycznych, od których zależą odnowienia [8].

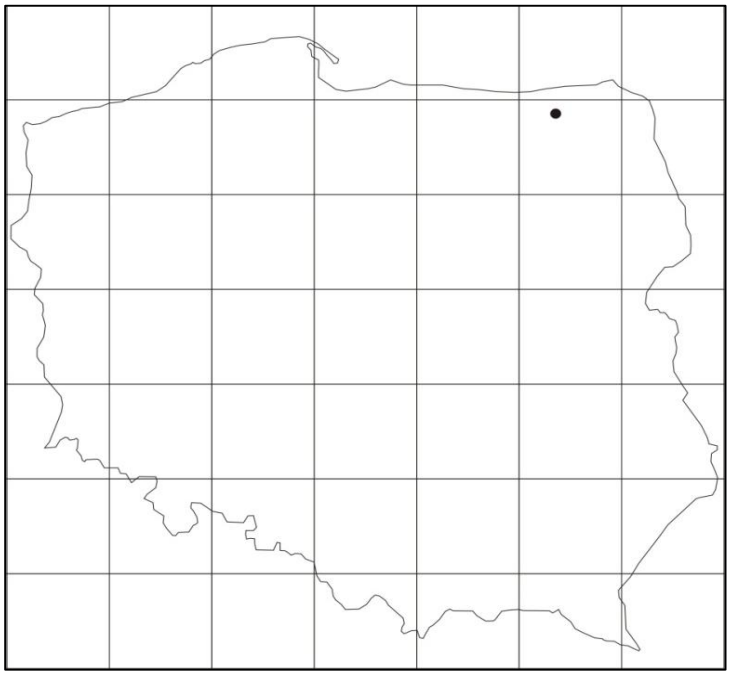
W literaturze, zwłaszcza zagranicznej powstały bardzo liczne prace dotyczące fragmentacji siedlisk leśnych oraz tzw. efektu brzegowego „edge effects" [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. Pozostawione, odsłonięte fragmenty zbiorowisk objętych działaniem gospodarki leśnej odznaczają się specyficznymi warunkami. Zwiększa się promieniowanie słoneczne, zróżnicowanie temperaturowe oraz prędkość wiatru, natomiast wilgotność powietrza ulega

obniżeniu. Wszystkie te czynniki wpływają na odmienność środowiska „krawędzi" w stosunku do stabilnych warunków wnętrza zbiorowiska [16, 17]. Przeprowadzane badania były najczęściej krótkoterminowe, ale nawet w takim czasie uwidoczniły się zróżnicowane reakcje organizmów. Obiektami zainteresowania naukowców były różne grupy organizmów, m.in. ptaki, małe ssaki, płazy, ale również rośliny naczyniowe i mchy [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24], a także w stosunkowo niewielkim zakresie – porosty. Prowadzone doświadczenia wykazały znacznie zmniejszoną różnorodność gatunkową oraz wyraźnie obniżoną liczebność wrażliwych gatunków leśnych w strefie brzeżnej w stosunku do wnętrza siedliska [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34], lub na pojedynczych pozostawionych drzewach [35]

Dostępnych jest coraz więcej prac odnoszących się do powierzchni, które mają służyć jako obszary najlepiej zachowane, tzw. „green retention patches". Nadal bardzo trudnym zadaniem dla badaczy jest wytypowanie reprezentatywnej powierzchni pod względem wielkości oraz odpowiedniego usytuowania w terenie [36]. Najmniej zniekształcone, prawidłowo wybrane miejsca, mogą pełnić rolę ostoi dużego zróżnicowania gatunkowego typowych gatunków leśnych.

2. Teren i metodyka badań

Puszcza Borecka została wstępnie przewidziana do przyszłych badań. Jest to kompleks leśny położony w północno-wschodniej Polsce na Pojezierzu Ełckim [Rys.3], liczącym łącznie około 23 000 ha, którego zbiorowiska leśne zdominowane są przez grądy *Tilio-Carpinetum*. Omawiany obszar podzielony jest na trzy obręby leśne: Przerwanki, Borki oraz Czerwony Dwór. Pierwsze dwa przynależą do Nadleśnictwa Borki, a trzeci do Czerwonego Dworu. Teren Puszczy Boreckiej podlega Regionalnej Dyrekcji Lasów Państwowych w Białymstoku.



Rysunek 3. Lokalizacja terenu badań

Źródło: Opracowanie własne

Jest to obszar o silnie zróżnicowanej młodoglacjalnej rzeźbie, z morenowymi wzniesieniami poprzedzielanymi dolinami niewielkich strumieni i bezodpływowymi zagłębieniami, odznaczający się wysoką naturalnością wielu powierzchni leśnych [37, 38, 39]. Puszcza Borecka stanowi Specjalny Obszar Ochrony Siedlisk (SOO) Natura 2000, ważny dla Wspólnoty Europejskiej („Ostoja Borecka" - PLH280008), który zawiera jednocześnie Obszar Specjalnej Ochrony Ptaków (OSO) Natura 2000 („Puszcza Borecka" - PLB280006). Puszcza jest również obszarem ważnym dla ochrony przyrody w aspekcie międzynarodowym, szerszym niż granice UE. Obejmuje Międzynarodową Ostoję Roślinności „Important Plant Area" (IPA) – „Ostoja Borecka" (PL 061), a także Międzynarodową Ostoję Ptaków „Important Birds Area" (IBA) Puszcza Borecka (PL 037). Obszar ten został wybrany do planowanych badań, ze względu na występowanie dużych powierzchni typowo wykształconych grądów *Tilio-Carpinetum* w dojrzałym wieku. Jest to zespół leśny z klasy *Querco-Fagetea,* rzędu *Fagetalia* i związku *Carpinion betuli.* Gatunkami głównymi w drzewostanie są: grab, dąb szypułkowy, lipa drobnolistna, natomiast w domieszce mogą występować inne gatunki. Warstwa podszytu może bardzo różnie wyglądać, najczęściej bardzo dobrze wykształcona. W warstwie tej oprócz drzew występują m.in. leszczyna pospolita, kruszyna pospolita, czy jarząb pospolity. W grądach doskonale widoczny jest aspekt wczesno wiosenny, gdzie w warstwie zielnej dominują: zawilce, przylaszczka pospolita, ziarnopłon wiosenny, miodunka ćma. Nieco później pojawiają się takie taksony

jak: gwiazdnica wielkokwiatowa, podagrycznik pospolity, zerwa kłosowa i wiele innych gatunków.

W ramach badań zaplanowane są prace terenowe, prace laboratoryjne oraz szczegółowa analiza wyników. Podstawą do analiz będą dane uzyskane z trzech poziomów powierzchni badawczych: makropowierzchni, drzew standardowych i mikropowierzchni na pniu. Próby plech porostów pobrane w terenie zostaną oznaczone za podstawie cech morfologiczno-anatomicznych oraz chemicznych. Wśród wielu gatunków prawidłowe oznaczenie gatunku jest możliwe dopiero po potwierdzeniu badaniami chemicznymi. Zaplanowane jest wykonywanie chromatografii cienkowarstwowej (TLC) [40].

3. Przewidywane wyniki badań i dyskusja

Uzyskane wyniki będą wkładem w poznanie przyrodniczych skutków wewnętrznej fragmentacji lasów w Polsce [41] oraz w poznanie reakcji epifitów na zmienione przez rębnię gniazdową warunki mikroklimatyczne. Efektem badań będzie zwrócenie uwagi na wpływ gospodarki leśnej polegającej na stosowaniu rębni gniazdowej na różnorodność biologiczną grądów subkontynentalnych i otworzenie dyskusji nad wprowadzeniem zmian do procedur obowiązujących w Zasadach Hodowli Lasu, w zakresie sposobu wyznaczania biogrup, które mają zapewnić możliwość odnawiania się populacji stenotopowych gatunków leśnych.

W literaturze brak do tej pory publikacji poświęconych wpływowi rębni gniazdowych w lasach liściastych na występujące w nich porosty epifityczne. Jedyne opracowanie o podobnym zakresie [42] dotyczy borealnych borów świerkowych i przedstawia reakcję tylko trzech gatunków porostów zasiedlających gałęzie *Picea abies*. Proponowane badania to pierwsza praca w Polsce poświęcona lichenobiocie w specyficznych układach stosowania cięć rębnych. Uzyskane wyniki mogą być niezwykle cenne dla wielu dziedzin nauki. Stanowi on badania nad wpływem fragmentacji lasów na zachowanie różnorodności biologicznej, zwłaszcza badania nad wpływem efektu brzegowego „edge effect" i wielkością pozostawianych „green retention patches", które w Polsce były do tej pory realizowane dość rzadko (np. [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49]).

4. Wnioski

1. Założono, że liczba gatunków, ich frekwencja i żywotność będą istotnie różne w drzewostanie pomiędzy gniazdami, a także w obrębie pozostawianych silnie prześwietlonych biogrup, w stosunku do dojrzałych drzewostanów bez cięć i do zbiorowisk o charakterze naturalnym.

2. Ograniczenie niekorzystnych procesów zachodzących w następstwie wykonywania rębni gniazdowej częściowej (IIIb) jest prawdopodobnie możliwe w wyniku zmiany sposobu realizacji ostatniej fazy cięć. Zmiany mogłyby polegać na konieczności wyznaczania pozostawianych 5%, nie w stosunku do pasa manipulacyjnego, lecz do całego wydzielenia.
3. Oczekiwanym efektem przeprowadzonych prac byłoby przyjęcie wyników badań przez leśników i otworzenie dyskusji nad możliwością wprowadzenia zmian w dotychczasowej procedurze, sprzyjających lepszej ochronie różnorodności biologicznej w grądach subkontynentalnych.
4. Zaplanowane badania będą miały wymiar przyszłościowy. Zbadanie epifitów powinno zainicjować prowadzenia kolejnych obserwacji, dotyczących innych grup organizmów, np. bezkręgowców.
5. Wyniki wieloaspektowego podejścia do problemu dałyby pełny obraz istotnych zależności pomiędzy rębniami gniazdowymi a stenotopowymi organizmami, których występowanie świadczy o właściwym stanie ochrony siedlisk Natura 2000.

Literatura:

1. Zasady Hodowli Lasu – zał. do Zarz. nr 53 Dyrektora Generalnego LP, z dnia 21 listopada 2011 r.
2. Cieśliński S., Czyżewska K., Fabiszewski J.: *Czerwona lista porostów wymarłych i zagrożonych w Polsce. W: Z. Mirek, K. Zarzycki, W. Wojewoda & Z. Szeląg (red.), Czerwona lista roślin i grzybów Polski,* s. 72–89. Instytut Botaniki im. W. Szafera, Polska Akademia Nauk, Kraków, s.72-89, 2006.
3. Bystrek J. *Podstawy lichenologii*. Wyd. Uniwersytetu Marii Curie- Skłodowskiej, Lublin, 312 ss, 1997.
4. Honegger R. The *lichen symbiosis – what is so spectacular about it?*. Lichenologist, 30(3): 193-212, 1998.
5. Krebs C.J. *Ekologia: Eksperymentalna analiza rozmieszczenia i liczebności*. PWN, Warszawa, 734 ss. 2001.
6. Honegger R. The *lichen symbiosis – what is so spectacular about it?*. Lichenologist, 30(3): 193-212, 1998.
7. Honegger R. *Mycobionts. W: NASH T.H.III (red.). Lichen biology (2 ed.)*. University Press, Cambridge, 27-39 ss, 2008.

8. Büdel B., Scheidegger C. *Thallus morphology and anatomy. W: NASH T.H.III (red.). Lichen biology, (2 ed.)*. University Press, Cambridge, s. 40-68, 2008.
9. Bystrek J. *Podstawy lichenologii*. Wyd. Uniwersytetu Marii Curie- Skłodowskiej, Lublin, 312 ss, 1997.
10. Bystrek J. *Podstawy lichenologii*. Wyd. Uniwersytetu Marii Curie- Skłodowskiej, Lublin, 312 ss, 1997.
11. Bystrek J. *Podstawy lichenologii*. Wyd. Uniwersytetu Marii Curie- Skłodowskiej, Lublin, 312 ss, 1997.
12. Bystrek J. *Podstawy lichenologii*. Wyd. Uniwersytetu Marii Curie- Skłodowskiej, Lublin, 312 ss, 1997.
13. Bystrek J. *Podstawy lichenologii*. Wyd. Uniwersytetu Marii Curie- Skłodowskiej, Lublin, 312 ss, 1997.
14. Lipnicki L., Wójciak H. *Porosty*. WSiP, Warszawa, 216 ss, 1995.
15. Seaward M.R.D. *Environmental role of lichens. W: Nash T.H.III (red.). Lichen biology (2 ed.)*. University Press, Cambridge, s. 274-298, 2008.
16. Zasady Hodowli Lasu – zał. do Zarz. nr 53 Dyrektora Generalnego LP, z dnia 21 listopada 2011 r.
17. Kukuła J, Magnuski K., Miś R., Ważyński B., Żółciak E.: *Zagadnienia praktyczne z urządzania lasu*. Wydawnicto Akademii Rolniczej im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, Poznań 2001.
18. Tomanek J.: *Badania nad przebiegiem temperatury. parowania i opadu w rębni gniazdowej*. Sylwan 102(3)13-31, 1958.
19. Bolibok L., Andrzejczyk T.: *Analiza zagęszczenia samosiewów brzozy i sosny na gniazdach na podstawie modelu promieniowania słonecznego*. Sylwan 152(2): 10-19, 2008.
20. Bolibok L., Auchimiuk J.: *Kształtowanie się wysokości upraw dębowych w centrum i na obrzeżu gniazd na siedlisku LMśw*. Sylwan 156(6): 371-380, 2010.
21. Bolibok L., Szeligowski H.: *Wpływ warunków siedliskowych, wielkości gniazda oraz położenia w obrębie gniazda na wysokość 6- i 10-letnich dębów szypułkowych (Quercus robur L.)*. Sylwan 155(2): 84-95, 2011.
22. Bolibok L.: *Regulacja warunków odnowień na gniazdach – wpływ parametrów gniazd na oddziaływanie czynników biotycznych*. Sylwan 153(11): 733-745, 2009.
23. Saunders D.A., Hobbs R.J., Margules C.R.: *Biological consequences of ecosystem fragmentation: a review*. Conservation Biology 5: 18–32, 1991.

24. Forman R.T.T.: *Land mosaics: the ecology of landscaspes and regions*. Cambridge University Press, 1995.
25. Murcia C.: *Edge effects in fragmented forests: implications for conservation*. Trends in Ecology & Evolution 10: 58–62, 1995.
26. Fahrig L.: *Effect of habitat fragmentation on the extinction threshold: a synthesis*. Ecological Applications 12: 346–353, 2002.
27. Fahrig L.: *Effects of habitat fragmentation on biodiversity*. Annual Review of Ecology and Systematics 34: 487–515, 2003.
28. Gu W., Heikkilä R., Hanski I.: *Estimating the consequences of habitat fragmentation on extinction risk in dynamic landscapes*. Landscape Ecology 17: 699–710, 2002.
29. Schrott G.R., With K.A., King A.T.W.: *On the importance of landscape history for assessing extinction risk*. Ecological Applications 15: 493–506, 2005.
30. Davies-Colley R. J., Payne G.W. van Elswijk M.: *Microclimate gradients across a forest edge*. New Zealand Journal of Ecology 24: 111-121, 2000.
31. Heithecker T. D., Halpern C. B.: *Edge-related gradients in microclimate in forest aggregates following structural retention harvests in western Washington*. Forest Ecology and Management 248: 163-173, 2007.
32. Hinsley S.A., Bellamy P.E., Newton I., Sparks T.: *Habitat and landscape factors influencing the presence of individual breeding bird species in woodland fragments*. Journal of Avian Biology 26: 94–104, 1995.
33. Kouki J., Lofman S., Martikainen P., Rouvinen S., Uotila A.: *Forest fragmentation in Fennoscandia: Linking habitat requirements of woodassociated threatened species to landscape and habitat changes*. Scandinavian Journal of Forest Research 16 (suppl 3): 27–37, 2001.
34. Doherty P.F., Grubb T.C.: *Survivorship of permanent-resident birds in a fragmented forested landscape*. Ecology 83: 844–857, 2002.
35. Goodwin B.J., Fahrig L.: *Effect of landscape structure on the movement behaviour of a specialized goldenrod beetle, Trirhabda borealis*. Canadian Journal of Zoology 80: 24–35, 2002.
36. Verbeylen G., De Bruyn L., Matthyssen E.: *Patch occupancy, population density and dynamics in a fragmented red squirrel Sciurus vulgaris population*. Ecography 26: 118–128, 2003.
37. Polakowski B., Endler Z., Dziedzic J., Koc J.: *Inwentaryzacja zbiorowisk i zespołów roślinnych Puszczy Boreckiej*. Olsztyn, mnscr, 1989.

38. Polakowski B., Endler Z. 1989. *Ogólna charakterystyka szaty roślinnej projektowanego Boreckiego Parku Krajobrazowego*. ART.Olsztyn, mnscr, 1989.
39. Polakowski B.: *Roślinność rezerwatu przyrody „Borki" na Pojezierzu Mazurskim. Ochrona Przyrody* 44: 65-98, 1982.
40. Castellon T.D. ,Sieving, K.E.: *Landscape history, fragmentation, and patch occupancy: Models for a forest bird with limited dispersal*. Ecological Applications 16: 2223–2234, 2006.
41. Helm A., Hanski I., Partel M.: *Slow response of plant species richness to habitat loss and fragmentation*. Ecology Letters 9: 72–77, 2006.
42. Renhorn K.E., Anders Esseen P.A., Palmqvist K., Sundberg B.: *Growth and vitality of epiphytic lichens*. Oecologia 109:1–9, 1997
43. Kivistö L., Kuusinen M.: *Edge effects on epiphytic lichen flora of Picea abies in the middle boreal Finland*. Lichenologist 32: 387-398, 2000.
44. Rheault H., Drapeau P., Bergeron Y., Esseen P.A.: *Edge effects on epiphytic lichens in managed black spruce forests of eastern North AmericaCanadian*. Journal of Forest Research 33.1: 23-32, 2003.
45. Belinchon R., Martínez I., Escudero A., Aragón G. Valladers F.: *Edge effects on epiphytic communities in a Mediterranean Quercus pyrenaica forest*. Journal of Vegetation Science 18: 81-90, 2007.
46. Coote L.,·Smith G.F., Kelly D.L.,·O'Donoghue S.,·Dowding P.,·Iremonger S.,·Mitchell F.J.G.: *Epiphytes of Sitka spruce (Picea sitchensis) plantations in Ireland and the effects of open spaces*. Biodiversity Conservation 16:4009–4024, 2007.
47. Boudreault C., Bergeron Y., Drapeau P., Mascarúa López L.: *Edge effects on epiphytic lichens in remnant stands of managed landscapes in the eastern boreal forest of Canada*. Forest Ecology and Management 255: 1461-1471, 2008.
48. Stevenson K.S., Coxson D.S.: *Growth responses of Lobaria retigera to forest edge and canopy structure in the inland temperate rainforest, British Columbia*. Forest Ecology and Management 256: 618-623, 2003.
49. Perhans K., Appelgren L., Jonsson F., Nordin U., Södeström B., Gustafsson L.: *Retention patches as potential refugia for bryophytes and lichens in manager forest landscapes*. Biological Conservation 142: 1125-1133, 2009.
50. Lõhmus P., Rosenvald R., Lõhmus A.: *Effectiveness of solitary retention trees for conserving epiphytes: differential short-term responses of bryophytes and lichens*. Canadian Journal of Forest Research 36.5: 1319-1330, 2006.

51. Boudreault C., Bergeron Y., Drapeau P., Mascarúa López L.: *Edge effects on epiphytic lichens in remnant stands of managed landscapes in the eastern boreal forest of Canada*. Forest Ecology and Management 255: 1461-1471, 2012.
52. Lõhmus P., Rosenvald R., Lõhmus A.: Effectiveness *of solitary retention trees for conserving epiphytes: differential short-term responses of bryophytes and lichens*. Canadian Journal of Forest Research 36.5: 1319-1330, 2006.
53. Thompson J.: *Green-tree retention in harvest units: boon or bust for biodiversity?* Science findings (Portland) 96: 1-6, 2007.
54. Orange A., James P.W., White F.J.: Microchemical methods for the identification of lichens. British Lichen Society, 101 ss, 2001.
55. Sławski M.: *Wewnętrzna fragmentacja lasu i jej skutki przyrodnicze*. Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej R. 10. Zeszyt 3 (19): 55-60, 2008.
56. Hilmo O., Hytteborn H., Holien H. *Do different logging strategies influence the abundance of epiphytic chlorolichens?* Lichenologist 37(6): 543-553, 2005.
57. Cieślak M.: Awifauna lęgowa rozdrobnionych lasów wschodniej Polski– Notatki Ornitol., 32: 77–88, 1991.
58. Jędrzejewski W., Niedziałkowska M., Nowak S., Jędrzejewska B.: *Habitat variables associated with wolf (Canis lupus) distribution and abundance in northern Poland*. Diversity and Distributions 10: 225–233, 2004.
59. Mazgajski T.D., Rejt Ł.: *Forest fragment size affects edge effect in nest predation - experiment with artificals nests*. Polish Journal of Ecology 53.2: 233-242, 2005.
60. Mazgajski T.D., Rejt, Ł.: *The effect of forest.patch size on the breeding biology of the great spotted woodpecker Dendrocopos major*. Annales Zoologici Fennici 43: 211–220, 2006.
61. Niedziałkowska, M., Jędrzejewski, W., Mysłajek, R.W., Nowak, S., Jędrzejewska, B., Schmidt, K.: *Environmental correlates of Eurasian lynx occurrence in Poland – large scale census and GIS mapping*. Biological Conservation 133: 63–69, 2006.
62. Pepłowska-Marczak D.: *Znaczenie rębni gniazdowej w zachowaniu różnorodności gatunkowej ptaków leśnych*. Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej R. 11. Zeszyt 2 (21): 84-90, 2009.
63. Mazgajski T.D., Żmihorski M., Abramowicz, K.: *Forest habitat loss and fragmentation in Central Poland during the last 100 years*. Silva Fennica 44(4): 715–723, 2010.

dr inż. Elżbieta Wołejko[1], mgr inż. Urszula Wydro[2], inż. Kinga Tokarzewska[3]
Politechnika Białostocka, Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
e-mail: [1]e.wolejko@pb.edu.pl,

Bioremediacja gleb przy udziale mikroorganizmów

Słowa kluczowe: *bioremediacja, mikroorganizmy, metale ciężkie, WWA*

Streszczenie: Gleby, a w szczególności miejskie, narażone są na zanieczyszczenie w związku z ciągłym rozwojem przemysłu i transportu komunikacyjnego. Konsekwencje zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi oraz związkami organicznymi, a szczególności substancjami powstałymi w wyniku spalania paliw rzadko są widoczne w krótkim okresie i dlatego mogą prowadzić do niebezpiecznych zmian ekologicznych, opóźnionych w czasie wpływając negatywnie na bytujące w nich organizmy żywe, powodując eliminację gatunków wrażliwych, a w konsekwencji może to prowadzić do zaburzeń w obiegu materii i energii, uniemożliwiając prawidłowe jej funkcjonowanie. Ponadto, najbardziej intensywna dynamika zmian form metali następuje w wierzchniej warstwie gleb i zależy od zróżnicowanej populacji mikroorganizmów, zawartości materii organicznej, pojemności sorpcyjnej oraz od biologicznych interakcji związanych z mikroorganizmami ryzosfery a także z samą rośliną. Wszystkie te czynniki sprawiają, że gleby miejskie wymagają ciągłych zabiegów rekultywacyjnych ze względu na postępującą chemiczną degradację, która prowadzi do trwałego pogarszania ich właściwości. Bioremediacja, należy do procesów stosunkowo tanich i przyjaznych dla środowiska przyrodniczego, jednakże wymaga ona czasu. Dlatego, aby podnieść efektywność bioremediacji ciągle poszukuje się odpowiednich gatunków roślin bardziej wydajnych w tym procesie oraz grup mikroorganizmów żyjących w strefie ryzosferowej, które będą wspomagać i wpływać na oczyszczanie się środowiska glebowego.

1. Wstęp

Zanieczyszczenia gleby, powietrza i wody są obecne od niepamiętnych czasów i pochodzą one zarówno z działalności wulkanicznej, dopływu pyłu kosmicznego, jak również powstają wskutek działalności człowieka i intensywnego stosowania różnych substancji chemicznych, takich jak ropy naftowej, węglowodorów aromatycznych (WWA), BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksylenów), węglowodorów chlorowanych, takich jak polichlorowane bifenyle (PCB), trichloroetylen (TCE) i perchloroetylenu, nitrowanych związków aromatycznych, związków fosforoorganicznych oraz rozpuszczalników, pestycydów jak również metali ciężkich. Wszystkie te czynniki w większym lub w mniejszym stopniu przyczyniają się do zanieczyszczenia środowiska [1, 2].

Ciągły rozwój przemysłu i transportu komunikacyjnego stają się zagrożeniami, które sprawiają że gleby wymagają zabiegów rekultywacyjnych [3]. Jak podaje Adriano i in. [4] najbardziej intensywna dynamika zmian zanieczyszczeń środowiska następuje w wierzchniej

warstwie gleb i zależy od zróżnicowanej populacji mikroorganizmów, zawartości materii organicznej, pojemności sorpcyjnej oraz od biologicznych interakcji związanych z mikroorganizmami ryzosfery a także z samą rośliną.

Zanieczyszczone gleby stanowią poważny udział w narażeniu ludzi i zwierząt na metale ciężkie jak również na produkty ropopochodne, przez włączanie się ich w łańcuch pokarmowy, inhalacje lub bezpośrednie spożycie cząstek gleby [5]. Długotrwała ekspozycja na metale ciężkie jak i występujące w ropie węglowodory aromatyczne, takie jak benzen, toluen, ksylen i fenol, mogą powodować określone skutki zdrowotne, takie jak choroby nowotworowe, uszkodzenia organów, np. uszkodzenia nerek przez kadm i arsen lub zmiany w funkcjonowaniu układu krwionośnego wywołane związkami ołowiu [6].

Bruins i in [7] podają, iż metale ciężkie to grupa metali i metaloidów o gęstości większej niż 5g/cm^3, obejmująca pierwiastki o bardzo zróżnicowanych właściwościach chemicznych, fizycznych i biologicznych. W komórkach mikroorganizmów wiele metali (miedź, cynk, molibden, żelazo) pełni ważne funkcje konieczne dla prowadzenia procesów życiowych, inne jak: kadm, rtęć, srebro, ołów nie mają żadnego znaczenia biologicznego i są dla nich silnie toksyczne już w mikromolowych stężeniach. Ze względu na wszechobecny charakter mikroorganizmów, ich liczby, dużej ilości biomasy w stosunku do innych organizmów żyjących w ziemi [8], oraz ich zdolność do funkcjonowania nawet w przypadku braku tlenu [9], sprawia, że wciąż poszukuje się mikroorganizmów które rozkładają zanieczyszczenia oraz dąży się do poznania ich genetyki i biochemii oraz opracowania metod ich zastosowania w środowisku [10].

Bioremediacja jak podaje Malik [11] jest to sposób oczyszczania środowiska zanieczyszczonego metalami ciężkimi, substancjami radioaktywnymi oraz związkami organicznymi za pomocą żywych organizmów: bakterii, grzybów, glonów oraz roślin. Bioremediacja, należy do procesów stosunkowo tanich i przyjaznych dla środowiska przyrodniczego, jednakże wymaga ona czasu. Jak wskazuje Das i Chandran [12] wydajność procesu bioremediacji zależy od warunków środowiskowych, takich jak temperatura, natlenienie, pH, potencjał redoks, dostępność składników pokarmowych i katalityczna sprawność enzymów obecnych w komórkach mikroorganizmów, bądź indukowanych, powstających wobec konkretnych substratów [13].

Według Mearnsa [13] skuteczność i niezawodność bioremediacji można ocenić poprzez:

- określenie stopnia podatności na degradację biologiczną wszystkich zanieczyszczeń w określonym miejscu,

- określenie trwałości produktów degradacji zanieczyszczeń,
- chemiczne oznaczenie poziomu składników środowiska,
- poznanie specyficznych genów drobnoustrojów uczestniczących w katabolizmie zanieczyszczeń.

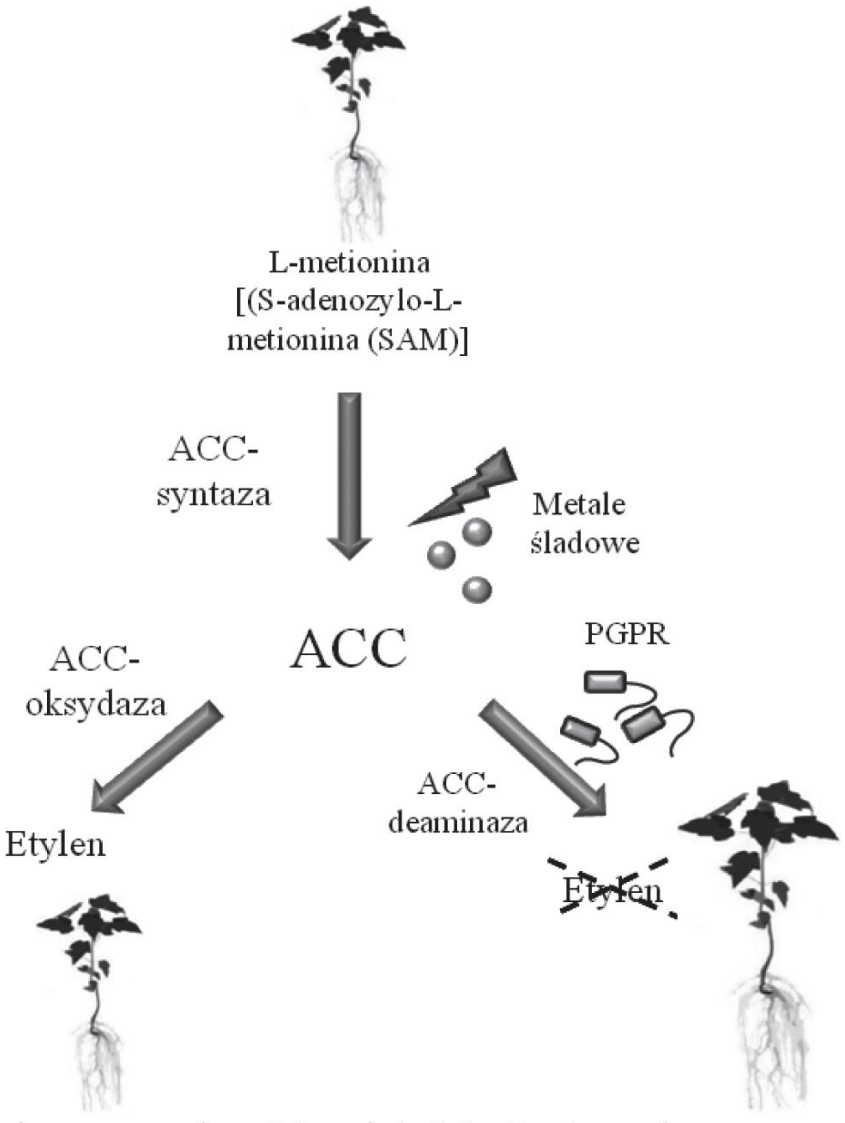
Dlatego, głównym celem bioremediacji nie jest więc usunięcie zanieczyszczeń za wszelką cenę, wbrew realiom ekonomicznym bądź technologicznym, ale ograniczenie ryzyka ich negatywnego wpływu na środowisko [14]. Ponadto, aby podnieść efektywność bioremediacji ciągle poszukuje się odpowiednich gatunków roślin bardziej wydajnych w tym procesie oraz grup mikroorganizmów żyjących w strefie ryzosferowej, które będą wspomagać i wpływać na oczyszczanie się środowiska glebowego [15].

1.1. Dostępność zanieczyszczeń dla mikroorganizmów

Jakiekolwiek zanieczyszczenie gleb wpływa na spadek bioróżnorodności, zahamowanie wzrostu roślin, wysokie ryzyko migracji zanieczyszczeń, a przede wszystkim poprzez erozję wietrzną oraz ich wymywanie do wód podziemnych. Zanieczyszczenia chemiczne gleb (w tym metale ciężkie) wpływają negatywnie na bytujące w nich organizmy żywe, powodując eliminację gatunków wrażliwych, nadmierny rozwój organizmów opornych, a w konsekwencji prowadzą do zaburzeń w obiegu materii i energii, uniemożliwiając prawidłowe jej funkcjonowanie [16, 17].

Większość bakterii bytujących w strefie ryzosferowej należy do bakterii stymulujących wzrost i rozwój roślin (ang. plant growth-promoting rhizobacteria/bacteria, PGPR/PGPB). Należą do nich między innymi *Arthrobacter, Alcaligenes, Agrobacterium, Azotobacter, Azospirillum, Bacillus, Pseudomonas (fluorescens), Rhizobium, Seratia* [15]. Oddziaływanie tej grupy mikroorganizmów może polegać m.in. na wytwarzaniu przez bakterie różnych związków pobieranych przez rośliny (np. witamin takich jak: biotyny, kwasu pantotenowego, niacyny, pirydoksyny, tiaminy), zwiększeniu przyswajalności substancji pokarmowych zawartych w podłożu czy hamowaniu rozwoju patogenów i ograniczaniu pobierania związków hamujących wzrost rośliny (np. etylenu czy cyjanowodoru). Na rysunku 1 został przedstawiony wpływ PGPR/PGPB na zahamowanie syntezy etylenu w obecności metali śladowych. Jak podaje Rajkumar i in. [18] niektóre szczepy takie jak *Pseudomonas sp* Ps29C oraz *Bacillus megaterium* Bm4C, wyizolowane z obszarów bogatych w nikiel, w znaczącym stopniu redukowały toksyczne objawy nadmiaru tego pierwiastka oraz stymulowała wzrost rośliny. Według Gamalero i in. [19], innym powodem korzystnego oddziaływania PGPR/PGPB na wzrost roślin w obecności metali śladowych w podłożu jest

zapobieganie nadmiernej produkcji etylenu, jednego z fitohormonów, który jeśli występuje w nadmiarze to powoduje przedwczesne starzenie się roślin i hamuje ich wzrost, natomiast nadprodukcja etylenu na terenach zanieczyszczonych metalami śladowymi wpływa na zmniejszone gromadzenie się biomasy gatunków roślin tam rosnących [15].



Rysunek 1. Wpływ PGPR/PGPB na zahamowanie syntezy etylenu w obecności metali śladowych
Źródło: [15]

Istotne znaczenie dla procesów uruchamiania i immobilizacji metali ciężkich mają warunki oksydo-redukcyjne. W wyniku procesów redukcyjnych z uwodnionych tlenków manganu i żelaza do roztworu przechodzą najpierw jony Mn^{2+}, a następnie Fe^{2+}, a ich rozpuszczanie wiąże się z uwalnianiem wcześniej zaadsorbowanych i okludowanych metali ciężkich [20]. Zmianom warunków tlenowych w glebie towarzyszą również inne procesy,

mogące mieć wpływ na mobilność metali w glebie, takie jak rozkład materii organicznej, przyczyniający się do uwalniania metali. Z drugiej zaś strony, w warunkach silnie beztlenowych powstaje siarkowodór, który powoduje wytrącanie się metali w postaci siarczków. W związku z tym trudno jest przewidzieć wpływ warunków oksydo-redukcyjnych na zachowanie się metali ciężkich w glebach [20, 21]. Interesujące wydaje się wykorzystanie transgenicznej *Arabidopsis thaliana*, z bakteryjnym genem *merH*, która była nie tylko bardziej odporna na toksyczny chlorek rtęci, ale także miała zdolność wydzielania rtęci do atmosfery w formie nietoksycznej [22].

1.2. Oczyszczanie gleb metodami biologicznymi

Jedną z biologicznych metod postępowania z terenami zanieczyszczonymi metalami ciężkimi oraz niektórymi substancjami organicznymi jest fitoremediacja, która charakteryzuje się niższymi kosztami oraz brakiem niekorzystnego wpływu na środowisko. Metody fitormediacyjne wykorzystują aktywność roślin, polegającą na pobieraniu i degradacji ksenobiotyków zanieczyszczających środowisko [23]. Dodatkowo pozwalają wykorzystać szlaki i cykle metaboliczne mikroorganizmów zamieszkujących strefę korzeniową, prowadząc do końcowych produktów przemian ksenobiotyku do wody i dwutlenku węgla. Źródłem energii potrzebnej dla mikroorganizmów do unieszkodliwiania zanieczyszczeń są właśnie zanieczyszczenia. Aplikacja fitotechnologii dodatkowo wspomaga utworzenie szaty roślinnej. Obecność spontanicznie występujących roślin pozwala przypuszczać, że rośliny posiane w celu przeprowadzenia fitoremediacji nie napotkają na warunki ograniczające ich wzrost i rozwój [22, 24].

W fitoremediacji można wyszczególnić następujące metody:

- fitoekstrakcję, w której wykorzystuje się zdolność roślin do pobierania zanieczyszczeń (głównie metali ciężkich) do części nadziemnych i usuwania ich z plonem;
- fitostabilizację, polegającą na unieruchomieniu szkodliwych substancji (np. metali ciężkich) w strefie korzeniowej roślin i ograniczeniu ich włączania do łańcucha troficznego [24].
- fitofiltrację jest to technika opierająca się na zdolnościach korzeni roślin lub siewek (rizofiltracja, blastofiltracja) do oczyszczania roztworów wodnych z jonów metali ciężkich oraz pierwiastków radioaktywnych, występujących w relatywnie niskich stężeniach [25].
- fitowolatylizację (inaczej fitoewaporacja)jest to proces polegający na pobieraniu przez rośliny związków nieorganicznych (selenu, rtęci lub arsenu) oraz niektórych

organicznych (trójchloroetylenu, benzenu, nitrobenzenu, fenolu, atrazyny) z gleby oraz uwalnianiu ich do atmosfery w postaci lotnej, nietoksycznej [22].

- fitodegradacja polega na oczyszczaniu środowiska zanieczyszczonego związkami organicznymi (np. węglowodory aromatyczne, herbicydy, pestycydy, wybielacze) za pomocą roślin i mikroorganizmów ryzosfery poprzez pobieranie i przekształcanie związków toksycznych za pomocą endogennych enzymów, tj. nitroreduktazy, fosfatazy, laktazy, dehalogenazy, nitrylazy, peroksydazy w formy nietoksyczne i wbudowanie ich w tkanki, akumulowanie bądź rozkładanie do wody i dwutlenku węgla [22].

Wykorzystując mikroorganizmy do oczyszczania gleb będziemy mieli do czynienia z trzema odmiennymi sposobami w bioremediacji *in situ*: bioremediacja naturalna (zwana również bioattenuacją), biostymulacja oraz bioaugmentacja [26]. Bioremediacją polega na wykorzystywaniu naturalnej biodegradacji, połączonej z monitorowaniem stężenia ksenobiotyków. Stosowana jest ona powszechnie w Stanach Zjednoczonych do usuwania zanieczyszczeń gleby i wód podziemnych. Z kolei kiedy proces naturalnej biodegradacji zachodzi bardzo wolno lub wcale, wtedy możemy zastosować dodatkowo biostymulację, która polega na stymulowaniu rozwoju autochtonicznej mikroflory poprzez wprowadzenie do środowiska związków odżywczych oraz akceptorów elektronów (tlenu), zapewniając w ten sposób odpowiedni stosunek C:N:P na poziomie 100:10:1 [27]. Natomiast w przypadku bioaugmentacji proces biodegradacji zaczyna się niezwłocznie po inokulacji, w przeciwieństwie do biostymulacji, gdzie po wzbogaceniu gleby związkami odżywczymi wymagany jest dłuższy czas związany z przystosowywaniem się mikroorganizmów do nowych warunków środowiskowych. Wykorzystywane w bioaugmentacji mikroorganizmy powinny charakteryzować się dużym potencjałem biodegradacyjnym, mobilnością (zdolnością penetracji), zdolnością do adhezji, elastycznością (odpornością na zmiany pH, stężenia metali), krótką przeżywalnością w środowisku, gdzie brak ksenobiotyków powoduje ich zamieranie, a także stanowić silną konkurencję dla autochtonicznej mikroflory [26, 27].

Jak podaje Podsiadło i Krzyśko-Łupicka [27] oraz Gestel [28] drobnoustroje biodegradacyjne wykazują także odporność na działanie ksenobiotyków niszczących błony komórkowe poprzez: mechanizmy regulujące płynność błon: WWA powodują zaburzenia struktury, wzrost przepuszczalności i płynności błony, a nawet lizę komórek, a związki hydrofilowe, np. bifenyle - pęcznienie błony, heksadekan - zwiększenie grubości błony, jak również zostają uruchomione mechanizmy adaptacji bakterii do ksenobiotyków: zmiany

składu fosfolipidowych kwasów tłuszczowych, np. u *P. Putida*, istnieje korelacja pomiędzy wzrostem nasycenia lipidów błony a tolerancją na wysokie stężenia fenolu.

Do oczyszczania gruntów zaolejonych wykorzystywane są metody biologiczne oparte na intensyfikacji procesu poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych i przygotowanych zespołów współdziałających ze sobą mikroorganizmów – biocenoz lub konsorcjów mikroorganizmów, wyspecjalizowanych w rozkładzie węglowodorów naftowych. Biocenozy te, zwane biopreparatami, zawierają specjalnie wyselekcjonowane ze środowiska naturalnego określone gatunki drobnoustrojów. Wprowadzane są do gleb jako zaszczepy biologiczne (inokulum) zawierające ok. 10^9 komórek/cm^3. Takie biopreparaty znacznie wspomagają, a niekiedy warunkują, biodegradację zanieczyszczeń [29]. Jak podają Klimiuk i Łebkowska [30] minimalna liczebność mikroorganizmów w glebie skażonej produktami ropopochodnymi konieczna dla efektywnej biorekultywacji wynosi ponad 10^5 komórek/g s.m. gruntu. W powierzchniowych warstwach gleby, zawierających odpowiedni stosunek C:N:P występuje od 10^7 do 10^9 komórek/g gruntu, z tego od 0,1 do 1,0% stanowią organizmy zdolne do rozkładu substancji ropopochodnych.

Mikroorganizmy beztlenowe potrafią degradować węglowodory, takie jak benzen, toluen, etylobenzen, ksylen (BTEX) oraz heksadekan i naftalen [28]. Z kolei szczepy rodzaju *Dechloromonas* (βProteobacteria) całkowicie utleniają benzen w warunkach beztlenowych, wykorzystując azotany jako akceptor elektronów [31], Scharakteryzowano również metanogeniczne konsorcjum degradujące toluen składające się z dwóch gatunków archeonów spokrewnionych z rodzajem *Methanosaeta* i *Methanospirillum* oraz dwóch gatunków bakterii, z których jeden spokrewniony jest z *Desulfotomaculum* [32]. Na podstawie przeprowadzonej analizy za pomocą hybrydyzacji fluorescencyjnej in situ (FISH) denitryfikatorów degradujących alkilobenzeny i n-alkany wykazano, że są to głównie bakterie z grupy *Azoarcus*/*Thauera* [33].

1.3. Ocena efektywności procesu bioremediacji gleb zanieczyszczonych

Do oceny efektywności procesu bioremediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi stosowane są różne procedury ekstrakcji – ekstrakcja pojedyncza, z użyciem różnych ekstrahentów, a także ekstrakcja sekwencyjna. Metoda ekstrakcji sekwencyjnej Tessiera i in., [35] jest metodą od lat znaną i najczęściej stosowaną. Opiera się ona na stopniowym uwalnianiu metali występujących w różnych, tzw. „formach specjacyjnych" otrzymanych za pomocą ekstrakcji różnymi, specyficznymi ekstrahentami. Kolejne frakcje chemiczne uzyskiwane są przy użyciu coraz to silniejszych ekstrahentów, w coraz bardziej agresywnych

warunkach ekstrakcji. Za frakcje biodostępne uznaje się frakcję rozpuszczalną w wodzie oraz wymienną [35]. Ponadto, metoda ekstrakcji pojedynczej polega na poddawaniu próbki gleby działaniu jednego z ekstrahentów do których zalicza się roztwory soli obojętnych (np. chlorek potasu (KCl), chlorek wapnia ($CaCl_2$), azotan sodowy ($NaNO_3$), kwasy o różnym stężeniu (np., 0,1 M lub 1 M kwas chlorowodorowy (HCl)) i roztwory związków kompleksujących, np. kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), kwas dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA)) [36]. W celu oznaczenia form metali rozpuszczalnych w roztworach ekstrakcyjnych dobranych tak, aby odzwierciedlały biologiczną przyswajalność danego metalu dla roślin lub organizmów (formy przyswajalne) oraz podatność metali na wymywanie (głównie gleb silnie zanieczyszczonych i odpadów) [20]. Stanowi ona prostą i szybką metodę dostarczającą informacji o potencjalnym ryzyku środowiskowym [37].

Jak podaje Peijnenburg i in., [38] procedury ekstrakcji pojedynczej w porównaniu z ekstrakcją sekwencyjną redukują używanie agresywnych kwasów oraz możliwość popełnienia błędów podczas realizacji poszczególnych etapów ekstrakcji, gdyż roztwory soli obojętnych uwalniają przede wszystkim kationy frakcji wymiennej. Ponadto, rozcieńczone kwasy ekstrahują metale ciężkie, zawarte we frakcji wymiennej, węglanowej, związane z tlenkami żelaza i manganu oraz z substancją organiczną. Związki kompleksujące ekstrahują metale frakcji wymiennej oraz organicznej [20]. Przyjmuje się, że formy metali uwalniane w czasie ekstrakcji $CaCl_2$ odpowiadają niewielkim zmianom warunków środowiskowych, dlatego zdolność do ekstrakcji roztworem chlorku wapnia jest miarą aktualnej dostępności metali [37].

Z kolei mikroorganizmy są bardzo wrażliwe, szybko reagują na wszelkiego rodzaju zmiany (naturalne i antropogeniczne) zachodzące w środowisku oraz szybko przystosowują się do nowych warunków [9, 39]. Pomimo niewielkiego zapotrzebowania na niektóre pierwiastki, w tym metale ciężkie, mikroorganizmy w znacznych ilościach pobierają je do wnętrza komórki. Zjawisko to prowadzi do wewnątrzkomórkowej akumulacji kationów metali ze środowiska i jest określane jako bioakumulacja [40]. Adaptacja do nowych warunków może być monitorowana przez zmiany ilościowe, jak i jakościowe w populacji i aktywności mikrobiologicznej [9, 39]. Ilość zakumulowanych w biomasie bakterii metali ciężkich może być oznaczana techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej (Atomic Absorption Spectrometry – AAS). Jest to jedna z najczęściej stosowanych w analizie śladowej metod instrumentalnych chemii analitycznej

W populacji mikroorganizmów zmiany zachodzące, stanowią sumę oddziaływań czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych na ekosystemy glebowe [9, 39].

Obecnie, jak przedstawiają Desai i in., [39] oraz Gupta i in., [41] w badaniach dotyczących określenia struktury, dynamiki i funkcji populacji mikrobiologicznej, stosuje się metody tradycyjne (liczebność, biomasa, aktywność enzymatyczna) oraz nowoczesne metody molekularne - analiza 16S rDNA, PCR-DGGE, PCR-TGGE, T-RFLP, analiza kwasów tłuszczowych – FAMEs, PLFAs, analiza mRNA, BIOLOGTM system, in situ hybrydyzacja – FISH, SIP - ang. stable isotope probing, metody „-omics" (Rysunek 2).

Rysunek 2. Metody mikrobiologiczne stosowane do oceny jakości gleb zanieczyszczonych
Źródło: [42]

W niektórych krajach europejskich zostały również opracowane programy monitorowania gleb (European Soil Monitoring Programmes), w których obok parametrów fizyczno-chemicznych wprowadzono różne wskaźniki oceny biologicznej gleb. Jak wskazuje Nielsen i Winding [43] w Niemczech do swojego systemu monitoringu wprowadzili następujące parametry biologiczne: oddychanie, biomasę, aktywność enzymatyczną. Natomiast Holandia – biomasę, aktywność procesów C-mineralizacji i N-mineralizacji, DGGE, BIOLOGTM. Wielka Brytania – biomasę, oddychanie, aktywność enzymatyczną (celulazy, katalazy), BIOLOGTM, analizę kwasów tłuszczowych (PLFA), Austria – biomasę, aktywność enzymatyczną (dehydrogenazy, ksylazy, arylsulfatazy, proteazy), nitryfikację [43].

Innymi, istotnymi parametrami w ocenie efektywności procesów są testy ekotoksykologiczne, które wykorzystują jako wskaźnik organizm żywy, którego reakcja jest podstawą do oceny badanego układu. Zastosowany w biotestach żywy organizm musi odpowiadać surowym wymaganiom, między innymi ciągłej dostępności i jednorodności genetycznej. Obecnie wprowadzane są gotowe testy sporządzane w postaci pakietów, pozwalające na ocenę toksyczności badanych prób w krótkim czasie. Zawierają one formy kryptobiotyczne bioindykatorów pochodzące ze standardowych hodowli, które mogą być

długo przechowywane i w razie potrzeby w krótkim czasie przygotowane do testu i poznania sumarycznej toksyczności wszystkich szkodliwych substancji, w wielu przypadkach działających synergistycznie [44]. W przypadku bioindykacji, istotą jest ocena ogólnej toksyczności badanego układu, nie ma znaczenia, który związek jest toksyczny, ważny jest sumaryczny efekt ich działania [45].

Organizmy stosowane w testach wybierane są pod kątem ich szczególnej wrażliwości na związki chemiczne szkodliwe dla człowieka. Zazwyczaj w badaniach stosuje się zestawy biotestów, w których organizmy testowane należą do różnych poziomów troficznych (producenci, konsumenci i destruenci). Spośród testów ekotoksykologicznych, Mictrotox (wykorzystujący bakterie Vibrio fischeri) okazał się przydatnym narzędziem w ocenie toksyczności gleb zanieczyszczonych węglowodorami ropopochodnymi i metalami ciężkimi [46, 42]. Innymi testami wykorzystywanymi również do oceny toksykologicznej gleb są: test bezpośredniego kontaktu oceny toksyczności ostrej i chronicznej z wykorzystaniem skorupiaka *Heterocypris incongruens* (Ostracodtoxkit F™) oraz test kiełkowania i wczesnego wzrostu roślin (Phytotoxkit TM). W takim standardowym teście używane są trzy rodzaje roślin wyselekcjonowane ze względu na szybkość kiełkowania i szybkość wzrostu korzeni: jednoliścienne sorgo (*Sorghum saccharatum*), dwuliścienne rzeżucha (*Lepidium sativum*) oraz gorczyca (*Sinapis alba*) [44, 47].

2. Podsumowanie

Bioremediacja należy do metod stanowiących konkurencje w stosunku do wielu tradycyjnych metod. Do zalet mikrobiologicznych metod oczyszczania środowiska można zaliczyć małą agresywność wobec środowiska (możliwość oczyszczania w miejscu powstania zanieczyszczenia (*in situ*)); możliwość namnażania biomasy na tanich pożywkach na bazie odpadów; wykorzystanie biomasy odpadowej, pochodzącej z przemysłu fermentacyjnego; desorpcję metalu pozwalającą na odzysk cennych metali lub bezpieczne usuniecie toksycznych metali i wielokrotne wykorzystanie biomasy wiążącej metal, wysoką efektywność wiązania metali oraz możliwość modyfikacji biomasy drobnoustrojów [48]. W skażonym środowisku może ona być wykorzystywana jako odrębna metoda, ale także komplementarna z konwencjonalnymi sposobami oczyszczania środowiska [22]. Niewątpliwie zaletą bioremediacji jest zastosowanie biopreparatów zawierających szczepy bakteryjne, które będą na określonym obszarze w miejscu wystąpienia zanieczyszczenia wspomagać oraz warunkować, biodegradację zanieczyszczeń.

Jednak istnieją także ograniczenia tej metody do których możemy zaliczyć długotrwały proces oczyszczania, trwający od kilku do kilkunastu lat oraz to, że wszystkie procesy mikrobiologiczne najintensywniej będą przebiegać w strefie ryzosferowej a tym samym są ściśle związane z bytującymi tam roślinami i ich długość cyklu również będzie z nimi związana. Ponadto, metody biologiczne często mogą mieć nieznany, nieprzewidywalny czy też niewymierzalny wpływ na środowisko, np. dostępność czynnika zanieczyszczającego dla populacji mikroorganizmów może być zmniejszona w wyniku jego adsorpcji do składników gleby, co może ograniczyć, a nawet wykluczyć bioremediację [27].

Praca została sfinansowana z pracy statutowej S/WBiIŚ/2/2015 oraz z pracy własnej MB/WBiIŚ/14/2014.

Literatura

1. Marcano V.M, Benitez P., Palacios-Pru E. *Acyclic hydrocarbon environments > n-C18 on the early terrestrial planets.* Planet Space Sci, 2003. 51, pp. 159–166
2. Zhu X., Venosa A.D., Suidan M.T., Lee K. Guidelines for the bioremediation of marine shorelines and freshwater wetlands US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. 2001. http://www.epa.gov/oilspill/pdfs/bioremed.pdf
3. Greinert A. *Ochrona i rekultywacja terenów zurbanizowanych*. Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej, Monografia nr 97. 2000. ISBN 83-85911-12-X.
4. Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., and Bolan, N.S. *Role of assisted natural remediation in environmental cleanup*. Geoderma, 2004, 122, 121-142.
5. Pierzynski G.M. *Strategies for remediating trace element contaminated sites.* (w:) I.K. Iskander i D.C. Adriano (red.), Remediation of Soils Contaminated with metals. Science Reviews, Middlesex, UK, 1997, 67-84.
6. Poggio L., Vrscaj B., Schulin R., Hepperle E.,Marsan F.A. *Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy)*. Environmental Pollution, 2009, 157, 680-689.
7. Bruins M.R., Kapil S, Oehme F.W. *Microbial resistance to metals in the environment*, Eco-toxicol Environ Saf, 1999, Vol. 45, 198–207.
8. Curtis et al., T.P. Curtis, W.T. Sloan, J.W. *Scannell Estimating prokaryotic diversity and its limits*. Proc. Natl. Acad. Sci. U S A, 99, 2002, pp. 10494–10499
9. Mishra et al., V. Mishra, R. Lal, S. 2001 *Srinivasan Enzymes and operons mediating xenobiotic degradation in bacteria*. Crit Rev Microbiol, 27 (2001), pp. 133–166

10. Megharaj M., Ramakrishnan B., Venkateswarlu K., Sethunathan N, Naidu R. 2011. *Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective.* Environment International, Volume 37, Issue 8, 1362-1375
11. Malik A. *Metal bioremediation through growing cells.* Environ. Intern. 2004, 30, 261–278.
12. Das N., Chandran P. *Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: An overview*. Biotech. Res. Inter. 2011, Article ID 941810.
13. Mearns A.J. *Cleaning oiled shores: putting bioremediation to the test*. Spill Sci. Technol. B. 1997, 4, 4, 209-217.
14. Stuczyński T., Siebielec G., Maliszewska-Kordybach B., Smreczek B., Gawrysiak L., 2004. *Wyznaczanie obszarów na których przekraczane są standardy jakości gleb*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, ISBN 83-7217-228-5, 1-103
15. Rabęda I, Woźny A., Krzesłowska M. *Bakterie i grzyby mikoryzowe zwiększają wydajność roślin w fitoremediacji metali śladowych.* Kosmos, 2011, 60, 3–4, 423–433
16. Pruvot C., Douay F., Herve F., Waterlot C., *Heavy metals in soil, crops and grass as a source of human exposure in the former mining areas.* Journal of Soils and Sediments, 2006, 6(4), 215-220.
17. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Trace elements in soil and plants*. 3rd edn, CRC Press, Boca Raton, Fl. 2001.
18. Rajkumar M., Ae N., Prasad M.N., Freitas H. *Potential of siderophore-producing bacteria for improving heavy metal phytoextraction.* Trends Biotechnol. 2009, 28, 142–149.
19. Gamalero E., Lingua G., Berta G., GlIcK B. R. *Beneficial role of plant growth promoting bacteriaand arbuscular mycorrhizal fungi on plant responses to heavy metal stress.* Can. J. Microbiol. 2009, 55, 501–514.
20. Karczewska A. *Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hutmiedzi- formy i rozpuszczalność.* Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu, 2002. 432, 1-159
21. Karczewska A. *Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. 2008.
22. Susarlas., M, Edina V. F., McCutcheon S. C. *Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination.* Ecol.Engin. 2002. 18. 647–658.
23. Marecik R., Króliczak P., Cyplik P. *Fitoremediacja-alternatywa dla tradycyjnych metod oczyszczania środowiska*. Biotechnologia, 2006, 3 (74), 88-97.

24. Marmiroli i McCutcheon, *Making phytoremediation a successful technology*. (W:) McCutcheon S., Schnoor J (red.), Phytoremediation. Transformation and Control of Contaminants. Jon Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, U. 2003.
25. Berti W.R, Cunningham S.D. *Phytostabilization of metals* (w:) Raskin I., Ensley, B.D. (red.) Phytoremediation of toxic metals, using plants to clean up the environmet. John Wiley & sons, INC., New York, 2000. 71-88.
26. Mrozik A., Piotrowska-Seget Z., Łabużek S. *Bacteria in bioremediation of hydrocarbon-contaminated environments.* Post. Microbiol. 2005, 44, 3, 227-238.
27. Podsiadło Ł. Krzyśko-Łupicka T. *Techniki bioremediacji substancji ropopochodnych i metody oceny ich efektywności*. Inżynieria i Ochrona Środowiska. 2013. 16, 4, 459-476.
28. Gestel K. V., Mergaert J., Swings J., Coosemans J., Ryckeboer J. *Bioremediation of diesel oil-contaminated soil by composting with biowaste*. Environ. Poll., 2003, 125, 361-368.
29. Kaszycki P., Kołoczek H. *Biotechnologie stosowane w odnowie gleby zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi*, 2004. 41-56.
30. Klimiuk E., Łebkowska M. *Biotechnologia w ochronie środowiska*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa. 2003.
31. Coates J. D., Chakraborty R., McInerney M. J. *Anaerobic benzene biodegradation – a new era*. Research in Microbiology, 2002, 153, 621-628.
32. Prenafeta-Boldu F. X., Vervoort J., Grotenhuis J. T. C., van Groenestijn J. W. *Substrate interactions during the biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) hydrocarbons by the fungus Cladophialophora sp. strain T1*. Appl. Environ. Microbiol., 2002 68, 2660-2665
33. Chakraborty R., Coates J. D. *Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbon.* Appl. Microbiol. Biotechnol., 2004, 64, 437-446.
34. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. *Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace elements.* Analizy chemiczne. 1979. 5. 884–850.
35. Rogan N., Dolenec T., Serafimovski, T., Tasev G., Dolenec M. *Determination of heavy metals in paddy soils (Kočani Field Macedonia) by asequential extraction procedure.* Materials and Geoenvironment. 2008. 55(4). 444–455.
36. Quevauviller P. *Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies*, Royal Soiciety of Chemistry, 2002. 1-194, ISBN 978-0-85-404453-5.

37. Cook S.R., Parker A. *Sequential extraction and single – step cold – acid extraction, a feasibility study for use with freshwater – canal sediments*. Water, Air and Soil Pollution, 2005, 170, 95–105.
38. Peijnenburg W., Zablotskaja M., Vijver M.G. *Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and focus on soil extraction*. Ecotoxicology and Environmental Safety , 2007, 67 (2), 163–179.
39. Desai C., Pathak H., Madamwar D. *Advances in molecular and "-omics" technologies to gauge microbial communities and bio remediation at xenobiotic/anthropogen contaminated sites.* Bioresource Technology, 2010. 101, 1558-1569.
40. Sar P., Kazy S.K., Singh S.P. *Intracellular nickel accumulation by Pseudomonas aeruginosa and its chemical nature.* Letters in Applied Microbiology 2001. 32: 257–261.
41. Gupta V.V.S.R., Dick R.P., Coleman D.C. *Functional microbial ecology: Molecular approaches to microbial ecology and microbial habitats.* Soil Biology and Biochemistry, 2008. 40, 1269-1271.
42. Płaza G., Ulfig K., Brigmon R. *Relationship between soil microbial diversity and bioremediation process at an oil refinery*. Acta Microbiologica Polonica, 2003. 52, 173-182.
43. Nielsen M.N., Winding A. *Microorganisms as indicators of soil heath*. NERI Technical Report No. 388, Ministry of the Environment, National Environmental Research Institute, Denmark. 2002.
44. Steliga T., Kapusta P., Jakubowicz P. *Optimisation research of petroleum hydrocarbons biodegradation in weathered drilling wastes from waste pits*. Was. Managem. Res. 2009, 12, 1065-1075.
45. Nałęcz-Jawecki G. *Badanie toksyczności środowiska wodnego metodą bioindykacji.* Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Warszawie 2003, 2, 1-12
46. Juvonen R., Martikainen E., Schultz E., Joutti A., Ahtiainen J.,Lehtokaris M. *A battery of toxicity tests as indicators of decont amination in composting oily waste.* Ecotoxicology and Environmental Safety, 2000. 47, 156-166.
47. Steliga T., Kapusta P., Jakubowicz P. *Changes in toxicity during in situ bioremediation of weathered drill wastes contaminated with petroleum hydrocarbons*. Bioresour. Technol. 2012, 125, 1–10.
48. Koc-Jurczyk J. *Mikrobiologiczne usuwanie metali ciężkich ze ścieków*. Inżynieria Ekologiczna. 2013, 34, 166-172.

mgr inż. Krzysztof Turczański[1]
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Katedra Siedliskoznawstwa i Ekologii Lasu
ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań
e-mail: [1]krzysztof.turczanski@gmail.com

Wpływ zamierania jesionu wyniosłego na ekosystem leśny na przykładzie siedlisk *Fraxino-Alnetum* w Nadleśnictwie Durowo

Słowa klucze: *Fraxinus excelsior L., zamieranie jesionu, Nadleśnictwo Durowo*

Streszczenie: Jesion wyniosły należy do podstawowego składu gatunkowego kilku fitocenoz objętych ochroną w ramach sieci Natura 2000. Wśród nich znajduje się łęg jesionowo-olszowy (*Fraxino-Alnetum*). Jest to ważne zbiorowisko roślinne charakteryzujące się złożoną strukturą, co wiąże się z ogromnym wpływem na cały ekosystem leśny przezeń tworzony. W 1992 roku w wyniku pojawienia się grzybowej choroby jesionów, gatunek wyróżniający wspomniane siedlisko rok rocznie zmniejsza swój areał występowania. Pierwsze symptomy procesu zamierania zaobserwowano w Polsce północno-wschodniej w okolicach Białegostoku, następnie na terenie Wielkopolski m.in. w analizowanym Nadleśnictwie Durowo. Grzyb *Chalara fraxinea* skutecznie infekuje zwłaszcza młode drzewa, które zamierają w ciągu jednego okresu wegetacyjnego, starsze okazy posiadając większą odporność po kilku latach walki słabną i również ulegają wydzieleniu. Proces ten stanowi poważny problem związany z ochroną czułego ekosystemu leśnego jakim są zbiorowiska łęgów jesionowo-olszowych. Stąd też ważne jest prowadzenie badań monitorujących aktualny stan zdrowotny opisywanych siedlisk, kondycji jesionu wyniosłego oraz dokonywanie oceny wpływu zmian na funkcjonowanie ekosystemu.

1. Wstęp

Jesion wyniosły (*Fraxinus excelsior* L.) należy do rozbudowanej rodziny *Oleaceae*. Występuje niemal w całej Europie. Wymaga dosyć zasobnych, głębokich i wilgotnych gleb. W uprawie notuje się go również na stanowiskach znacznie suchszych i uboższych [Bugała 2000]. Dorasta do 35 m wysokości przy maksymalnej pierśnicy do 150 cm. W Puszczy Białowieskiej osiąga wysokości do 42 m [Faliński, Pawlaczyk 1995], rośnie tam na stanowiskach grądowych, na glebach brunatnych oglejonych lub płowych oglejonych. Nie bez znaczenia pozostaje wpływ warunków klimatycznych na rozwój jesionu wyniosłego, dla którego najbardziej korzystny jest klimat umiarkowany typu atlantyckiego. Naturalny zasięg z optymalnym wzrostem i liczebnością rozpościera się w Europie środkowej i północno-zachodniej. Wysokie opady, długi okres wegetacyjny i zasobne gleby stanowią miejsca najczęstszego występowania tego drzewa. W Europie rodzimymi gatunkami rodzaju *Fraxinus*są *F. excelsior*, *F. ornus* oraz *F. angustifolia* [Bugała 2000].W Polsce naturalny zasięg posiada tylko *F. excelsior.*W obrębie swojego zasięgu jesion wyniosły odznacza się

dość szeroką skalą ekologiczną. Rośnie na żyznych, głębokich i wilgotnych stanowiskach w bezpośredniej bliskości rzek, potoków, jednocześnie spotka się go również na płytkich wapiennych glebach [Matuszkiewicz 2007]. Pojawia się również nielicznie w warunkach górskich. W Pirenejach, na Kaukazie spotyka się okazy rosnące na wysokości do 1800 m n.p.m. [Boratyńska 1995]. Północną granicę występowania jesionu wyniosłego wyznacza 62° szerokości geograficznej, południowa przekracza 40° szerokości geograficznej. Zachodnia granica zasięgu opiera się o wybrzeża Oceanu Atlantyckiego, wschodnia natomiast o dolinę Wołgi. W kraju jego udział nie jest znaczący. Procent wilgotnych, eutroficznych powierzchni stanowiących potencjalne siedliska stanowi 2% [Zaręba 1986], lub 2,3% sumując udział typów siedliskowych lasu [Matuszkiewicz 2007]. Ekosystem, który tworzy jest bardzo czuły. Zależy przede wszystkim od warunków wodnych. Zbyt długo stagnująca woda skutecznie go wypiera na korzyść olszy czarnej tworzącej zbiorowiska olsowe, przesuszanie terenu skutkuje natomiast nadmiernym pojawianiem się gatunków grądowych takich jak dęby, graby, lipy.

Czułość ekosystemów tworzonych m.in. przez jesion wyniosły od kilkunastu lat zagrożona jest warunkami biotycznymi i abiotycznymi. Z powszechnie przytaczanych opinii twierdzono, iż choroby jesionu są wynikiem połączenia kilku czynników. Do najważniejszych zaliczano zwłaszcza zmianę poziomu wód gruntowych. Na terenach ze stagnującą wodą, w połączeniu z wysoką temperaturą inicjowane są procesy chorobowe, niska temperatura przy zalewaniu gruntu lub suszy również negatywnie wpływa na jesiony zwłaszcza I i II klasy wieku [Stocki 2001b]. W wyniku niekorzystnych czynników na początku lat 90-tych drzewa stały się bardziej podatne na szkodniki owadzie i grzyby. Stąd była już niedaleka droga do pojawienia się i rozprzestrzenienia choroby. Proces nasilonych symptomów zamierania jesionu wyniosłego zanotowano po raz pierwszy w roku 1992 w północno-wschodniej Polsce [Stocki2001]. Niedługo potem podobne objawy opisano na terenie Wielkopolski, w tym min. na terenie Regionalnej Dyrekcji Lasów Państwowych Piław obszarach przynależących do Nadleśnictwa Durowo, na Lubelszczyźnie (Nadleśnictwo Mircze), na Pomorzu (Nadleśnictwa Elbląg, Gdańsk etc.) [Fronczak 2013, Stocki 2001a]. W ciągu kilku lat choroba dotknęła niemal całą populację kraju. W 1996 roku pojawiła się w drzewostanach na Litwie, następnie w Czechach, na Łotwie, w Niemczech, Danii, Francji, Niderlandach. Do 2012 ogarnęła większość terytorium kontynentalnej Europy. Wedle danych EUFORGEN (European Forest Genetic Resources Programme) choroba jesionów rozprzestrzenia się 20-30 km rocznie [www.euforgen.org]. W 2012 roku wkroczyła na Wyspy Brytyjskie, dotąd uważane za bezpieczne. Brytyjczycy przekonali się po raz kolejny,

że ich wspaniała izolacja zawiodła. Zjawisko to jest tym bardziej poważne, iż na terenie Anglii znajdują się największe areały jesionu w Europie. W 2006 roku po wielokrotnym wyizolowaniu grzybów rosnących na zamierających jesionach w Nadleśnictwie Włoszczowa opisano nowy gatunek pod nazwą *Chalara fraxinea* [Kowalski, Łukomska 2005]. Najczęściej stwierdzano go na jesionach z objawami więdnięcia, szczególnie uwidaczniających się na początku okresu wegetacyjnego. Izolowano go z lokalnych nekroz na żywych pędach głównych i bocznych, powstających w rejonie odgałęzień bocznych oraz wokół pączków [Kowalski 2007]. W krótkim okresie stwierdzono, iż jest to dominująca przyczyna zamierania jesionów. Odkryty gatunek różni się od wcześniej poznanych z rodzaju *Chalara* pod względem wielkości czy kształtu zarodników. Istotne rozbieżności notuje się w cechach morfologicznych. Owocniki grzyba w postaci miseczek o średnicy 1,5-5 mm pojawiają się na ubiegłorocznych nerwach liści opadłych na dno lasu, następnie wysypują się z nich zarodniki, które roznoszone przez wiatr infekują kolejne drzewa. Grzyb poraża liście, młode pędy, strzałki i gałęzie zwłaszcza młodych okazów [Fronczak 2013]. Najbardziej choroba infekuje młode osobniki powodując w ciągu kilku okresów wegetacyjnych śmierć drzewa. Podstawowe objawy to usychanie pąków, pędów, defoliacja, nekrozy liści, pędów, pnia, zmiany chorobowe drewna, brunatnienie łyka, uszkodzenie łyka [Dmyterko i.in. 2003]. U dojrzałych osobników proces przebiega znacznie wolniej. Notuje się przede wszystkim wzmożony proces defoliacji w górnej części korony. Konary i pędy usychają. Drzewo broniąc się przed całkowitą utratą aparatu asymilacyjnego wytwarza pędy przybyszowe na niemal całej długości pnia. Po kilku, kilkunastu latach obrony duży odsetek drzew zamiera, część natomiast ulega znaczącemu osłabieniu. W wyniku badań stwierdza się również nikły procent osobników posiadających odporność na grzyba. Prowadzone prace zmierzają do wyizolowania takowych drzew w celu stworzenia bazy nasiennej jesionu i w przyszłości użycia jej do walki z procesem zamierania.

2. Cel i zakres pracy

Celem przedstawionej pracy jest analiza stanu zdrowotnego i charakterystyka dendrometryczna wybranych drzewostanów z co najmniej 20% udziałem jesionu. Związane to jest z określeniem tempa procesu zamierania jesionu wyniosłego w Polsce. Do analizy wybranych zostało sześć powierzchni znajdujących się na terenie Nadleśnictwa Durowo, reprezentujących klasy wieku od III do V. W tym też zamyśle założone zostały tymczasowe powierzchnie badawcze, na których dokonano pomiarów. Zgrupowano je w dwa podstawowe bloki: analiza dendrometryczna i zdrowotna.

Analiza dendrometryczna zawierała następujące czynności:

- pomiar pierśnicy wszystkich drzew,
- pomiar wysokości wszystkich drzew.

Na podstawie wyżej wymienionych informacji określono następujące cechy dendrometryczne drzewostanów:

- liczba drzew na 1 ha,
- miąższość drzewostanu na powierzchni badawczej,
- miąższość na powierzchni 1 ha,
- przekrój pierśnicowy drzewostanu na powierzchni badawczej,
- przekrój pierśnicowy drzewostanu na powierzchni 1 ha,
- średnią pierśnicę drzewostanu,
- średnią wysokość,
- bonitację drzewostanu,
- wskaźnik zadrzewienia,

Analiza stanu zdrowotnego zawierała czynności związane z:

-oceną stanu zdrowotnego metodą drzewostanową,
-oceną zagrożeń i wpływu na ekosystem leśny,
-dokonano również opisu fitosocjologicznego powierzchni.

Dane zebrane z pomiarów terenowych wzbogacono o wydruki opisów taksacyjnych oraz informacje o stanie siedlisk badanych drzewostanów otrzymane dzięki uprzejmości Nadleśnictwa Durowo.

3. Materiał badawczy i metodyka badań

Materiał empiryczny wykorzystany w analizie wybranych drzewostanów w niniejszej pracy jest rezultatem pomiarów dokonanych na założonych sześciu tymczasowych powierzchniach doświadczalnych w Nadleśnictwie Durowo, które podlega RDLP w Pile. Prace prowadzono w czasie pełni okresu wegetacyjnego (lipiec 2013). Z faktu, iż powierzchnie miały charakter tymczasowy nie numerowano pomierzonych drzew, a jedynie wyznaczono jej powierzchnię i odznaczono kredą drzewa na których dokonano już pomiaru celem uniknięcia podwójnego pomierzenia danej sztuki. Przebieg prac pomiarowych w każdym drzewostanie wyglądał następująco:

- wybór odpowiedniego drzewostanu spełniającego następujące warunki: występowanie jesionu wyniosłego w udziale minimum 20%. Czynność ta wykonana została w oparciu o dane zawarte w zaktualizowanym wydruku z bazy SILP dzięki uprzejmości Nadleśnictwa Durowo.
- określenie powierzchni (z reguły 25 arów).
- pomiar pierśnicy w korze wszystkich drzew w dwóch kierunkach E-W oraz N-S, z dokładnością do 1 mm, za pomocą średnicomierza elektronicznego HAGLÖF lub taśmy mierniczej (obwód). Za właściwą pierśnicę przyjmowano średnią arytmetyczną z obu pomiarów kierunkowych lub dwóch prób pomiaru taśmą. W przypadku gdy miejsce pomiaru wypadło na zniekształceniu pnia pomiaru dokonywano poniżej i powyżej nieregularnego przekroju w równej odległości z przyjęciem średniej wartości. Normę tę zastosowano zwłaszcza w drzewostanie V klasy wieku ze względu na duże dymensje drzew.
- pomiar wysokości drzew z dokładnością do 1 dcm. Do tego celu wykorzystano precyzyjny wysokościomierz elektroniczny VERTEX. W przypadku sztuk pochylonych pomiar dokonywano z kierunku prostopadłego do płaszczyzny nachylenia drzewa z odległości odpowiadającej oszacowanej wysokości drzewa.
- dodatkowo wykonano pomiar wysokości osadzenia korony drzew z dokładnością do 1 dcm. Za punkt podstawy korony przyjmowano najniżej położone żywe gałęzie bezpośrednio łączące się z zasadniczą częścią korony. Do tego celu użyto również wysokościomierza VERTEX.

Wykonanie wizualnej oceny stanu zdrowotnego drzew dokonano w oparciu o cechy morfologiczne korony. Podstawowymi kryteriami tej oceny były:

- defoliacja z dokładnością do 5%,

0	0–10%	zdrowe
1	11–25%	słabo uszkodzone
2	26–60%	średnio uszkodzone
3	61% i więcej	silnie uszkodzone

- witalność drzewa [Roloff 2001]

Stopień	faza	ocena drzewa
0	eksploracji	nieuszkodzone, witalne
1	degeneracji	osłabione
2	stagnacji	uszkodzone
3	rezygnacji	silnie uszkodzone, obumierające

Następnie zastosowano Syntetyczny wskaźnik uszkodzenia drzewa *(Syn)*, zaproponowany do oceny uszkodzenia liściastych gatunków drzew, powstały z połączenia defoliacji i witalności drzewa, określany wzorem [Dmyterko 1998]:

$$Syn=0,5\ (0,03\ x\ Def + Wit) \quad (1)$$

gdzie:

Def – defoliacja [%],

Wit – witalność [stopnie].

Otrzymana za pomocą wzoru wartość *Syn* zalicza badany drzewostan/drzewo do jednego z czterech stopni uszkodzenia:

stopień 0 *Syn* do 0,5 − drzewo zdrowe

stopień 1 *Syn* od 0,5 do 1,5 − drzewo słabo uszkodzone

stopień 2 *Syn* od 1,5 do 2,5 − drzewo średnio uszkodzone

stopień 3 *Syn* pow. 2,5 − drzewo silnie uszkodzone.

We wzorze wyrażenie 0,03×*Def* ma zakres wartości od 0 do 3, a więc identyczny z zakresem możliwych ocen witalności. Pozwala ono zamienić zakres oceny defoliacji z procentowego na czterostopniowy, jak dla witalności. Obie cechy – defoliacja i witalność są traktowane równoważnie. Połączenie uzasadnione jest istotną i silną korelacją syntetycznego wskaźnika uszkodzenia drzewa zarówno z defoliacją, jak i witalnością [Dmyterko, Bruchwald 1998, 2000 b].

Celem określenia witalności wykorzystano charakterystykę faz rozwoju u jesionu [Dmyterko 2006]:

- faza eksploracji (0) górną część korony tworzą długie, gęsto ugałęzione pędy główne. Gęsta jest także cała korona drzewa.
- faza degeneracji (1) objawia się wytwarzaniem znacznie krótszych pędów głównych. Ich ugałęzienie tworzą pędy linearne i krótkopędy. Górna część korony jest prześwietlona, a środkowa gęsta, wypełniona szczelnie liśćmi.
- faza stagnacji (2) przedłużeniem osi pędów głównych są pędy linearne lub krótkopędy. Ulistnione kilkuletnie pędy główne, pozbawione ugałęzienia bocznego, upodobniają się tak, jak u dębu do struktur nazywanych ogonami pudla. Część pędów głównych zamiera, a proces ten objawia się często usychaniem pąków, a tym samym brakiem liści. Cała korona ulega przerzedzeniu. Prowadzi to zwykle do obfitego kwitnienia drzewa.

- faza rezygnacji (3) zachodzi intensywny proces zamierania pędów nie tylko w górnej, ale również w pozostałej części korony. Na niektórych wieloletnich pędach oraz na pniu rozwija się rzadka korona wtórna. Drzewo zamiera.

Przy analizie stanu drzewostanu określono stanowisko biosocjalne drzew i zakwalifikowano je do jednej z następujących grup:

- stanowisko biosocjalne:

1 - drzewa górujące

2 - drzewa panujące

3 - drzewa współpanujące

4 - drzewa opanowane

5 - drzewa przygłuszone.

Stan siedliska określono poprzez wykonanie zdjęcia fitosocjologicznego metodą Braun-Blanqueta. Celem oznaczenia typu i podtypu gleby przeprowadzono badania glebowe.

4. Opis powierzchni badawczych

4.1. Położenie i warunki klimatyczne

Analiza wybranych drzewostanów jesionowych jest rezultatem pomiarów dokonanych na założonych sześciu tymczasowych powierzchniach doświadczalnych w Nadleśnictwie Durowo, które podlega RDLP w Pile. Region należy do III krainy przyrodniczo-leśnej, a mianowicie do Krainy Wielkopolsko-Pomorskiej, Dzielnicy 7 Niziny Wielkopolsko-Kujawskiej, Mezoregionu Pojezierza Wielkopolskiego oraz Mezoregionu Sandrów Gnieźnieńskich. Mezoregion Pojezierza Chodzieskiego i Gnieźnieńskiego jest rejonem o licznych jeziorach, spośród których do największych należy rynnowe Jezioro Durowskie położone w pobliżu rozpatrywanych powierzchni badawczych. Na południową-zachodnią część składają się obszary równinne w dolinie rzek Wełny i Noteci. Lasy występują w zachodniej części pojezierza.

Kraina Wielkopolsko – Pomorska zaliczana jest do obszarów o przemiennym napływie mas powietrza oceanicznego i kontynentalnego. Wahania te przynoszą zmienną pogodę z dominacją napływu wilgotnych mas powietrza polarnomorskiego z zachodu, które latem przynoszą ochłodzenie i opady atmosferyczne, natomiast zimą ocieplenie i opady śniegu. Od wchodu nad Wielkopolskę napływają suchsze masy powietrza przynosząc znaczne zmniejszenie opadów w skali całego roku. Średnia roczna temperatura powietrza w tym regionie wynosi od około 7,5 ºC na wschodzie do 8,4 ºC na zachodzie. Roczna suma opadów dla Wielkopolski należy do najniższych w skali kraju i wynosi 600 mm. Najniższe wartości

(średnio 550 mm) notuje się w środkowej części na obszarze Pojezierzy Poznańskiego i Gnieźnieńskiego. W rozpatrywanym Nadleśnictwie roczna suma opadów wynosi 502 mm. Okres wegetacyjny ze średnią temperaturą dobową powyżej 5 ºC najwcześniej rozpoczyna się w końcu marca na zachodzie regionu i około pierwszego tygodnia kwietnia na północnym wschodzie. Tym samym waha się od 215 do 227 dni.

4.2. Charakterystyka Nadleśnictwa

Nadleśnictwo Durowo utworzone zostało jako samodzielna jednostka administracyjna około 1900 roku z upaństwowionego majątku rodziny Keglów. Po odzyskaniu niepodległości w 1918 roku z lasów tych utworzono państwowe nadleśnictwo z siedzibą we wsi Durowo. W obecnym kształcie gospodaruje ono na powierzchni 15.3 tys. ha lasów, a swym zasięgiem administracyjnym obejmuje obszar około 1070 km2. Obszar ten podzielony jest na trzy obręby leśne: Durowo, Sierniki, Kakulin oraz na 13 leśnictw: Orla, Koźlanka, Rąbczyn, Wągrowiec, Dębina, Olszyna, Lechlinek, Sierniki, Budziszewko, Gołaszewo, Antoniewo, Stawiany oraz Żelice. Większą część Nadleśnictwa stanowi obszar chronionego krajobrazu widniejący pod nazwą "Dolina rzeki Wełny i rynna gołaniecko - wągrowiecka", chroniący malowniczy krajobraz dolin rzecznych, rynien i jezior polodowcowych oraz meandry i przełomy rzeki Wełny.

W Nadleśnictwie Durowo procentowy udział siedlisk wilgotnych, łęgowych stanowiących ekosystemy sprzyjające jesionowi wyniosłemu przedstawia się następująco:

Las mieszany wilgotny (LMw) -7,1%
Las wilgotny (Lw) -8,1%
Ols (Ol) -2,7%
Ols jesionowy (Olj) -2,0%

Największy obszar zajmują drzewostany jednogatunkowe, pośród których dominują monokultury sosnowe. Wśród powierzchni dwu, trzy i więcej gatunkowych przeważa sosna z udziałem dębu, brzozy, świerka, buka oraz innych drzew liściastych. Na terenach łęgowych z siedliskiem *Fraxino-Alnetum* znajdują się dodatkowo olsze i jesiony. Udział gatunków panujących przedstawia się następująco:

- sosna: 60% powierzchni,
- dąb: 11% powierzchni,
- olcha: 7% powierzchni,
- brzoza: 5% powierzchni,
- jesion: 2% powierzchni,

- inne: 10% powierzchni.

Jesion wyniosły występuje najczęściej na typie siedliskowym lasu Olj (ols jesionowy). Dosyć często spotyka się go na stanowiskach grądowych Lśw (las świeży).

4.3. Charakterystyka siedliskowa

Powierzchnie badawcze będące przedmiotem analizy w niniejszej pracy założone zostały na siedliskach lasowych i łęgowych w wydzieleniach z min. 20% udziałem jesionu, dlatego też w wyniku analizy składu gatunkowego runa leśnego, drzewostanu i gleby w Operacie Glebowo Siedliskowym wyróżnione zostały następujące typy siedliskowe lasu:

Tabela 1. Charakterystyka siedliskowa powierzchni badawczych

Wiek	Adres leśny	Warstwy drzewostanu			TSL
		DRZEWOSTAN	PODS	PODSZYT	
55	108h	7Ol, 3Js, Mjs. Db, Św	Św	Cze, Lesz, Trzm	Olj
60	107a	8Ol, 2Js, Mjs. Św	Js	Lesz, Js	Ol
64	110a	7Ol, 3Js, Mjs. Db, Gb,Kl	Db, Gb	Lesz, Kru, Db, Trzm.	Lw
69	129f	6Ol, 3Js, 1 Db, Mjs. Gb,Kl	-	Lesz, Trzm, Cze	Olj
82	126g	6Ol, 2Js, 2 Db, Mjs. Św	-	Lesz, Jrz, Db	Lw
90	120d	6Ol, 3Js, 1 Kl, Mjs. Db Św	Db, Js	Kru, Lesz, Jrz	Lśw

Źródło: Opracowanie własne na podstawie zdjęć fitosocjologicznych oraz Operatu glebowo siedliskowego Nadleśnictwa Durowo

W runie drzewostanów zinwentaryzowano roślinność charakterystyczną dla zespołu *Fraxino-Alnetum*:

-olsza czarna (*Alnus glutinosa*), jesion wyniosły (*Fraxinus excelsior*), czeremcha zwyczajna (*Padus avium*),

-niecierpek pospolity (*Impatiens noli-tangere*), pokrzywa zwyczajna (*Urtica dioica*), gajowiec żółty (*Galeobdolon luteum*), gwiazdnica gajowa (*Stellaria nemorum*), śledziennica skrętolistna (*Chrysosplenium alternifolium*), czartawa pospolita (*Circaea lutetiana*), tojeść zwyczajna (*Lysimachia vulgaris*).

5. Zestawienie i analiza wyników

5.1. Porównanie struktury grubości drzewostanów od III do V klasy wieku

Na podstawie danych o strukturze grubości drzewostanów wykonano analizę porównawczą poszczególnych klas wieku. Najważniejsze informacje zestawiono w tabeli numer 2. Określono, iż średnia pierśnica wzrasta wraz z wiekiem drzewostanów. Maksymalne frekwencje występuje w V klasie wieku. Drzewostany starszych klas wieku charakteryzują się największym rozstępem pierśnic, a co za tym idzie przesunięciem maksymalnej frekwencji drzew w kierunku większych stopni grubości. W terenie przekłada się to na obecność drzew o zróżnicowanej strukturze grubości. Dla przykładu w III klasie wieku liczba stopni grubości wynosi 11, w IV 14, natomiast w VI 18. Wartość odchylenia standardowego (S) będącego miarą dyspersji danej cechy, przyjmuje najwyższe wartości w drzewostanach najstarszych. Jest to efekt występowania coraz większego zróżnicowania rozkładu pierśnic począwszy od III klasy wieku wzwyż. Rozkład pierśnic rozpatrywać można również pod kątem rozłożenia grubości i tempa jego zmiany. Uwidacznia to współczynnik zmienności [V%].

Tabela 2. Cechy struktury pierśnic drzewostanów od III do VI klasy wieku

Klasa wieku	$\bar{d}$ [cm]	*S* [cm]	*V* [%]	Max frekwencja [szt.]
III	35,81	5,28	25,36	39
IV	45,52	5,30	16,82	35
V	65,60	5,71	16,02	45

Źródło: Opracowanie własne

5.2 Analiza struktury wysokości

W oparciu o pomiary wysokości wszystkich drzew opracowana została charakterystyka wysokości. Dane zebrano i pogrupowano w jednometrowe klasy wysokości z określeniem frekwencji drzew w poszczególnych klasach. Przy tej analizie zastosowano zależność między wysokością i pierśnicą drzew celem zaobserwowania rozkładu wysokości w drzewostanie oraz wyliczenia przeciętnej wysokości dla dowolnego stopnia pierśnicy. Najbardziej interesującym momentem był wybór funkcji przy wykreślaniu krzywej wysokości dla poszczególnych drzewostanów. Najdokładniejszą i najlepiej obrazującą zależność między

pierśnicą a wysokością była funkcja paraboli 2 stopnia. Ponadto poza typowymi danymi statystycznymi jak wartości maksymalne, minimalne odchylenie standardowe i współczynnik zmienności, wyliczono wartości średnie na podstawie dwóch wzorów dendrometrycznych charakterystycznych dla drzewostanów liściastych:

1) wzoru na średnią arytmetyczną [Bruchwald 1999]:

$$\bar{h} = \frac{n_1 * h_1 + n_2 * h_2 + ... + n_n * h_n}{n_1 + n_2 + ... + n_n} = \frac{\sum n_i * h_i}{N} \tag{2}$$

2) wzoru Lorey'a:

$$h_L = \frac{n_1 * g_1 * h_1 + n_2 * g_2 * h_2 + ... + n_n * g_n * h_n}{n_1 * g_1 + n_2 * g_2 + ... + n_n * g_n} = \frac{\sum n_i * g_i * h_i}{G} \tag{3}$$

gdzie:

n – liczebność w stopniach grubości,

h − średnie wysokości stopni wysokości,

g – pierśnicowe pole przekroju dla stopni grubości,

N – liczba drzew na powierzchni,

G − pierśnicowa powierzchnia przekroju drzewostanu.

Najczęściej stosowanym w dendrometrii sposobem na określenie średniej wysokości drzewostanu jest wzór zaproponowany przez Lorey'a, gdyż tak wyliczona wysokość ważona jest pierśnicowym polem przekroju. Dla porównania różnic wynikających z w/w wzorów, w niniejszej pracy zastosowano oba sposoby wyznaczenia średniej wysokości drzewostanu. Podstawowe dane z analizy wysokości badanych drzewostanów zestawione zostały w poniższej tabeli. W celu analizy struktury wysokości wyznaczyć należało średnie wysokości poszczególnych stopni pierśnicy w oparciu o sporządzenie krzywej wysokości dla każdego drzewostanu. W wyniku rozważań wybrano funkcję paraboli 2-stopnia, która cechowała się najwyższymi wartościami współczynnika determinacji (R^2). W oparciu o ten współczynnik wyznaczono wskaźnik korelacji ukazujący moc związku między wysokością a pierśnicą. Wskaźnik korelacji osiąga największe wartości w drzewostanach młodszych przyjmując wielkości często zbliżone do 0,9. Na rozpatrywanych powierzchniach największą siłę korelacji odnotowano w drzewostanie III klasy wieku: 0,87. Najmniejszą natomiast w drzewostanie V klasy wieku: 0,59. W miarę wzrostu wieku drzew współczynnik ten ma trend malejący.

Na podstawie równań krzywej wysokości wyliczone zostały średnie wysokości drzewostanów na powierzchniach badawczych. Okazało się, iż wzór zaproponowany przez Lorey'a dał wielkości nieco wyższe niż średnia arytmetyczna. Wskaźnik odchylenia standardowego struktury wysokości w poszczególnych drzewostanach przyjmuje najmniejsze wartości w młodszych klasach wieku (III i IV) co jest wynikiem bliższego skupienia się wysokości drzew wokół średniej wielkości tej cechy. Największe wartości odchylenia standardowego oraz współczynnika zmienności odnotowano natomiast w drzewostanie V klasy wieku. Analiza wysokości wykazała następujące prawidłowości ukazane w poniższej tabeli:

Tabela 3. Podstawowe dane struktury wysokości.

Klasa wieku	Liczba drzew (szt.)	Średnia wysokość (m)		Odchylenie standardowe (m)	Współczynnik zmienności (%)
		arytmetyczna	Lorey'a		
III	39	24,43	24,46	1,16	5,45
IV	35	28,83	29,09	2,06	7,23
V	45	29,93	29,53	2,89	10,45

Źródło: Opracowanie własne

5.3. Analiza stanu zdrowotnego

Wykonanie wizualnej oceny stanu zdrowotnego drzew dokonano w oparciu o cechy morfologiczne korony. Podstawowymi kryteriami tej oceny były defoliacja i witalność drzewa. Zastosowano więc metodę drzewostanową. Defoliację czyli procentowy ubytek aparatu asymilacyjnego drzewa określono z dokładnością do 5%, (plus odbarwienie w tej samej skali). Za wzór posłużyły tablice pochodzące z *„Atlasu ubytku aparatu asymilacyjnego drzew leśnych”* [Borecki, Keczyński 1992]. Witalność oznaczono w skali Roloffa.

Następnie zastosowano Syntetyczny wskaźnik uszkodzenia drzewa *(Syn),* zaproponowany do oceny uszkodzenia liściastych gatunków drzew, powstały z połączenia defoliacji i witalności drzewa, określany wzorem (1).

Ocenie zdrowotnej poddane zostały wszystkie drzewa. Określono ich podstawowe cechy dendrometryczne, stanowisko biosocjalne, oparte o klasyfikację Krafta, która pojawiła się w 1884 r. i do dziś jest aktualna tam, gdzie ocenie podlega stanowisko biologiczne drzewa

w populacji. Klasyfikacja wychodzi z założenia, że zahamowanie we wzroście drzewa znajduje w drzewostanie odzwierciedlenie w usytuowaniu oraz budowie jego korony. Dlatego, zdaniem Krafta, budowa korony jest najpewniejszym kryterium klasyfikowania drzew.

Na podstawie formy korony i stanowiska biosocjalnego wyróżnia się drzewostan główny i podrzędny. W analizowanych wydzieleniach jesiony w głównej mierze należały do drzewostanu głównego, a więc były gatunkiem górującym, panującym lub w kilku przypadkach współpanującym (drzewostan podrzędny). Poza analizą stopnia defoliacji i witalności dokonano oceny stanu innych symptomów odzwierciedlających stan zdrowotny drzew:

Typ przerzedzenia korony (TPK):

0 - w przypadku defoliacji poniżej 10%

1 - peryferyjny

2 - odśrodkowy

3 - oddolny

4 - odgórny

5 - podwierzchołkowy

6 - równomierny

7 - lukowatość

8 - ulistnienie kępowe.

Udział martwych gałęzi - oceniano górną połowę korony wyróżniając (UMG):

0 - brak martwych gałęzi

1 - pojedyncze martwe gałęzie (do 10%)

2 - od 11% do 50% martwych gałęzi

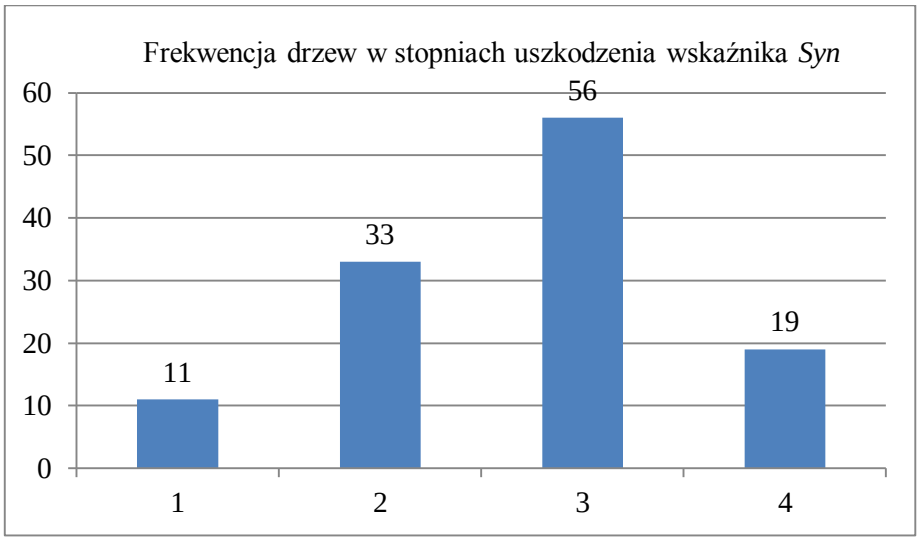
3 - powyżej 50% martwych gałęzi.

Pędy wtórne, określono podając (PW):

0 - nie występuje, 1 - występuje , 2 - występuje obficie.

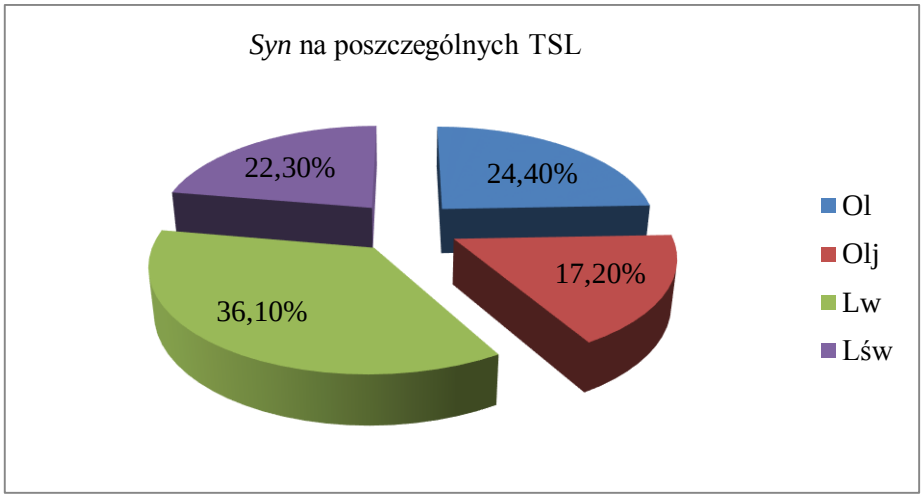
Witalność, podobnie jak defoliacja, nie jest silnie skorelowana z przyrostem pierśnicy. Na przyrost drzewa wpływa bowiem wiele czynników, które mogą nie być skorelowane z witalnością lub w odmienny sposób na nią oddziaływać (brak interakcji) Ponadto analiza defoliacji i witalności osobno obarczona może być błędem wynikającym z braku powiązania ich z przyrostem drzewa [Dmyterko 2006]. Syntetyczny wskaźnik uszkodzenia drzewa*(Syn)*, zaproponowany do oceny uszkodzenia liściastych łączy oba składniki i równoważy je przyrostem drzewa. Termin witalność oznacza potencjał wzrostu,

czyli zdolność drzewa do konkurencji z innymi osobnikami oraz do regeneracji. przejawia się długością pędów i ich liczbą w wierzchołkowej części korony.



Rysunek 1. Zbiorcze zestawienie liczby drzew w stopniach uszkodzenia

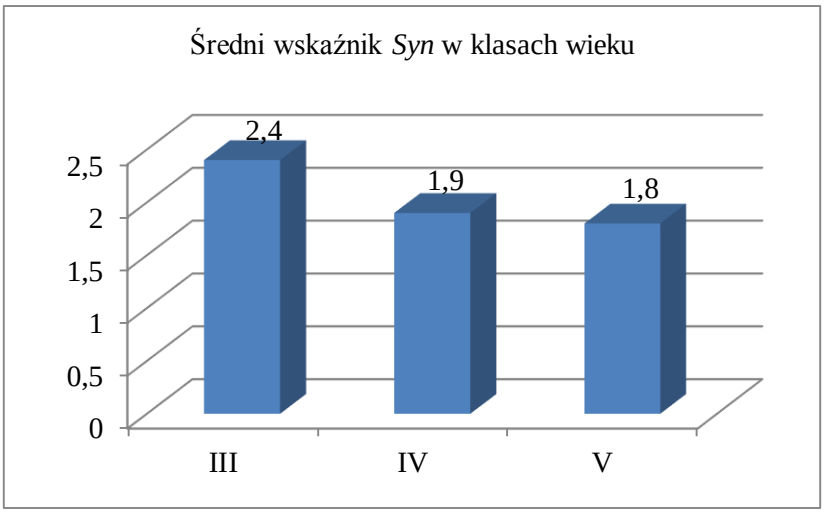
W wyniku pomiaru 6 drzewostanów z udziałem jesionu dokonano oceny stanu zdrowotnego 119 drzew. Odsetek drzew zdrowych wyniósł 9,2%. Następne stopnie kolejno zawarły się w procentach 27,7% (1), 47,1% (2), 16,0% (3). Współczynnik determinacji dla podanych wyników wyniósł 0,94. Dane wskazują jednoznacznie, iż poziom uszkodzenia drzewostanów jesionowych dominuje w stopniu 2 co sumarycznie wskazuje na średni poziom uszkodzenia. Jeszcze inaczej sytuacja wygląda w poszczególnych typach siedliskowych lasu. Najwyższe wskaźniki uszkodzenia tj. w stopniu 2 i 3 przedstawia wykres:



Rysunek 2. Frekwencja 2 i 3 stopnia uszkodzenia w poszczególnych typach lasu

W drzewostanach o największym stopniu uszkodzenia zanotowano zamieranie całych koron i występowanie pędów przybyszowych. Zaobserwowano znaczy udział defoliacji,

przerzedzenia koron w postaci luk i ulistnienia kępowego. Udział martwych gałęzi zawierał się znacznie powyżej 50%. Wystąpiły również w 3 przypadkach ślady żeru i kanały wylotowe szkodników owadzich *Hylesinus varius* i *Hylesinus crenatus*. Udział martwego drewna jesionowego najwyraźniej zaznaczył się w olsie jesionowym. Proces zamierania odnotowano we wszystkich typach lasu. największy odsetek symptomów chorobowych wystąpił na lesie wilgotnym (Lw). Tak jak przypuszczano najbardziej stabilnym ekosystemem okazał się być naturalny typ lasu dla jesionu, a mianowicie ols jesionowy i ols. W przypadku poszczególnych klas wieku średni poziom uszkodzenia zebrano w sumaryczne zestawienie wskaźnika *Syn*. Wyglądał on następująco:



Rys. 3. Średni wskaźnik uszkodzenia w klasach wieku

6. Wpływ zamierania jesionu wyniosłego na ekosystem leśny - Podsumowanie

Analiza stanu zdrowotnego jesionów powiązana z oceną zachowania siedlisk na rozpatrywanych powierzchniach badawczych pozwala wysnuć wnioski związane z wpływem procesu zamierania jesionu wyniosłego na ekosystem leśny, w którym się znajdują. Słowem uzupełnienia należy stwierdzić, iż łęg jesionowo-olszowy (*Fraxino-Alnetum*) jest najczęściej występującym w Polsce zbiorowiskiem niżowego lasu łęgowego. W wielogatunkowym drzewostanie warstwę górną stanowią olsza czarna i jesion wyniosły. W domieszce dość często znajdują się klon pospolity, grab pospolity, czeremcha pospolita, wiąz górski, a także świerk pospolity. Podszyt stanowi podrost gatunków drzewostanu oraz bez czarny, kalina koralowa, leszczyna pospolita, porzeczka czarna, porzeczka czerwona. Runo ma charakter ziołorośli. W najwyższej warstwie panuje pokrzywa zwyczajna, wiązówka błotna, ostrożeń warzywny. W warstwie środkowej o największej liczbie gatunków występują turzyca odległokłosa, niecierpek pospolity, tojeść pospolita, wietlica samicza, bodziszek cuchnący,

kuklik zwisły czy jasnota plamista. W warstwie najniższej przeważają jaskier rozłogowy, śledziennica skrętolistna oraz mchy. Całość opleciona jest zwisającymi pędami chmielu zwyczajnego. W zbiorowisku *Fraxino-Alnetum* występują nielicznie gatunki przechodzące z olsów, takie jak choćby: tojeść pospolita, przytulia błotna, karbieniec pospolity, kosaciec żółty i inne [Matuszkiewicz 2012]. Nie występują tu natomiast gatunki siedlisk borowych, w przeciwieństwie do często spotykanych przedstawicieli żyznych lasów grądowych. Fitocenozy omawianego zespołu należą do najbogatszych pod względem składu gatunkowego. W badaniach fitosocjologicznych notuje się od 22 do 73 gatunków, średnio 46 [Matuszkiewicz 2007].Zespół łęgu jesionowo-olszowego wykazuje wyraźną zmienność siedliskową zależną od wilgotności. Spotkać można obszary zabagnione, wilgotne i suchsze. Wykształcają się zatem formy zbliżone od olsów do grądów, co przenosi się na mozaikowatość mikrosiedlisk, najczęściej ma to miejsce na obszarach ekotonowych, stanowiących łagodne przejście z jednego siedliska w inne. Omawiany zespół roślinności obejmuje swoim zasięgiem większość kraju. Notowany jest na Niżu Polskim oraz na terenach wyżynnych. Wedle badań Matuszkiewicza prawdopodobny areał rzeczywistych fitocenoz zespołu wynosi 219 km^2 [Matuszkiewicz 2007]. Naturalne miejsca powstawania tego typu siedlisk to płaskie dna dolin wolno płynących strumieni i średniej wielkości rzek, gdzie dochodzi do procesów akumulacji i powolnej sedymentacji w wyniku czego powstają utwory glebowe w typie mad rzecznych czy murszejących torfów niskich.

Ekosystem lasów jesionowo-olszowych należy do najbardziej czułych zbiorowisk na terenie Polski. Cecha ta odnosi się do większości siedlisk podmokłych, wilgotnych narażanych na przesuszanie. Stąd też jest ono chronione w ramach sieci obszarów Natura 2000. Jest ono priorytetem w działaniach mających za cel zachowanie nienaruszonych fragmentów lasów, mających warunki zbliżone do zbiorowisk naturalnych. Lasy łęgowe, a wśród nich omawiany zespół *Fraxino-Alnetum* pełnią ważną rolę w ochronie wód i gleb leśnych. Badacze zajmujący się ochroną wód podziemnych podkreślają filtracyjne i retencyjne właściwości gleb na tych terenach. Zespół tworzony jest przez gleby hydrogeniczne: pobagienne typu gleb murszowych, zabagnione typu gleb gruntowoglejowych i mułowo-glejowych oraz napływowe typu mad rzecznych. W ciągu sezonu ilość wody w warstwie powierzchniowej waha się od 70 do 40 ml na 100 [cm3] gleby [Matuszkiewicz 2007]. Takie warunki w okresie całorocznym wpływają na dogodną sytuację wzrostową dla roślin. Dzięki temu również zwiększa się ilość wody w obiegu leśnym. W łęgu jesionowo-olszowym znajdują się spore zasoby martwego drewna, które zalegając w runie powoli ulegają rozłożeniu tworząc dogodne warunki do rozwoju drobnych organizmów glebowych

rozkładających resztki roślin. Zalegająca ścioła i drobne gałęzie zwiększają zmienność pokrywy glebowej, powodują nierównomierny rozwój runa i zróżnicowanie miąższości poziomów próchniczych. Czynnikiem odpowiedzialnym jest zwarty, wielogatunkowy drzewostan, ograniczający ilość promieniowania słonecznego, zwiększający temperaturę gleby i przyspieszający w konsekwencji rozkład ściółki [Szymański 2000].Ochrona gleb w przedstawianym ekosystemie jest bardzo ważnym aspektem. Zachwianie struktury siedliska wpływa na wszystkie tworzące go elementy. Łęgi jesionowo-olszowe stanowią również istotny element ochrony przeciwpowodziowej. Podczas zwiększenia się poziomu wód zmniejszają prędkość i siłę wody, zatrzymują jej nadmiar chroniąc tym samym tereny położone niżej. Wzmacniają brzeg, zapobiegają erozji bocznej, a co za tym idzie, zmniejszają ilość gleby przedostającej się do rzek. Są naturalnym filtrem, nie wymagającym żadnych nakładów finansowych, pobierają z wody azot, fosfor czy pozostałości pestycydów. Istnienie rozwiniętego poziomu próchniczego m.in. w omawianym łęgu decyduje o tworzeniu się agregatów glebowych czyli struktury, od której zależą stosunki wodno-powietrzne każdej gleby. Dzięki poprawie struktury przez rozkład zalegającego drewna i listowia podnoszą się zdolności chłonne w stosunku do wody. Omawiając łęg jesionowo-olszowy pod kątem ochrony wód warto wspomnieć o zjawisku retencji w lasach. Największy potencjał kapilarny posiadają gleby ciężkie, gliniaste, gruntowo glejowe, a takowe znajdują się m.in. w opisywanym łęgu [Uziak, Klimowicz 2000]. Poprawa bilansu wodnego metodami małej retencji jest działaniem proekologicznym. W zespole *Fraxino-Alnetum* zdolności retencyjne są nie do przecenienia. Woda zatrzymywana w glebie i próchnicy glebowej stanowi element ochrony wód na terenie naszego kraju. Dotyczy to zwłaszcza małych zlewni. Bez większych nakładów finansowych zbiorowisko łęgu jesionowo-olszowego podnosi retencję wody na przyległych terenach. Obszary zdegradowane lub nie tworzące tego typu fitocenoz dla poprawy retencyjności traktowane są szeregiem zabiegów agrotechnicznych co generuje koszty i jest nienaturalnym procesem zakłócającym działanie ekosystemu.

Zamieranie drzewostanów jesionowych wydaje się mieć istotny wpływ na funkcjonowanie omawianego ekosystemu. Jesion wyniosły jest ważnym elementem składowym zbiorowisk lasów łęgowych. Stanowi on trzon takich siedlisk jak: omawiany zespół *Fraxino-Alnetum* czy innych tj. *Carici remotae-Fraxinetum* czy *Ficario-Ulmetum minoris*. Choroba dziesiątkuje jesiony we wszystkich klasach wieku, przy czym nasilenie objawów chorobowych nie rozkłada się na ogół w poszczególnych drzewostanach równomiernie. Proces zamierania dotyka całej populacji tego gatunku. Wedle badań prowadzonych na szeroką skalę na terenie większości państw Europy stwierdza się, iż na

szczęście pewien odsetek jesionów posiada wrodzoną odporność na grzyba *Chalara fraxinea*. Jest to zaledwie kilka procent populacji. Stanowi to jednak szansę na odbudowę zniszczonych drzewostanów. Znikanie jesionu z siedlisk łęgowych stanowi poważne zagrożenie dla istnienia tego typu zbiorowisk. W rozpatrywanym zespole jest on łącznie z olszą czarną gatunkiem charakterystycznym, fakt ten odróżnia omawiany zespół od olsów. Pełne zwarcie w drzewostanie wielogatunkowym jest ważnym aspektem fitoklimatu, stanowi podstawę kompleksowości ekosystemu, co przenosi się na pełnione przezeń funkcje. Specyfika tego typu łęgów istotnie wpływa na poziom wód gruntowych, na ich retencję, filtrowanie etc. Znikanie jesionu otwiera drogę często gatunkom grądowym, które mają inne reżimy wodne i glebowe. Ich pojawienie się ma wpływ na późniejszy wygląd ekosystemu leśnego. Z biegiem czasu struktura lasu, jego skład ulec może zmianie, dlatego podkreślić należy, iż proces zamierania jesionu znacząco wpływa na przyspieszenie tego zjawiska. W rozpatrywanym Nadleśnictwie Durowo w obszarach o największym stopniu uszkodzenia omawianego gatunku obserwuje się stopniowe przekształcanie ekosystemu. Poziom wód ulega obniżaniu, występuje większe nasłonecznienie gleby. Wraz z dużym stopniem defoliacji jesionów, pojawia się w dnie lasu więcej światła, które tworzy dogodne warunki rozwoju dla gatunków grądowych, najczęściej znajdujących się w bliskim otoczeniu. Ekosystem tworzony przez całość warunków biotycznych i abiotycznych ulega zachwianiu.

Literatura

1. Bednarek R. i in.: *Badania ekologiczno-gleboznawcze*. PWN, Warszawa 2011.
2. Boratyńska K.: *Systematyka i geograficzne rozmieszczenie* [w:] *Jesion wyniosły Fraxinus Excelsior L*. Seria: Nasze Drzewa Leśne, pod red. Barzdajn W. Wyd. PAN, Poznań 1995.
3. Borecki T., Keczyński A.: *Atlas ubytku aparatu asymilacyjnego drzew leśnych*. Agencja Reklamowa Atut, Warszawa 1992.
4. Bugała W.: *Drzewa i krzewy*. Wyd. PWRiL, Warszawa 2000.
5. Dmyterko E., Wojtan R., Bruchwald A.: *Stan zdrowotny drzewostanów jesionowych (Fraxinus excelsior L.) Nadleśnictwa Mircze*. Sylwan 2003 Nr 12: 9-18.
6. Dmyterko E., Bruchwald A.: *Kryteria oceny uszkodzenia ważniejszych gatunków drzew liściastych*. Leśne Prace Badawcze, 2006 Nr 3: 115-124.
7. Faliński J.B., Pawlaczyk P.: *Zarys ekologii* [w:] *Jesion wyniosły Fraxinus excelsior L.* Seria: Nasze Drzewa Leśne, pod red. Barzdajn W. Wyd. PAN, Poznań 1995.
8. Fronczak K.: *Podzwonne dla jesionów?* Echa Leśne, 2013 Nr 1 (611), s. 26-30.

9. Kowalski T., Łukomska A.: *Badania nad zamieraniem jesionu (Fraxinus excelsior L.) w drzewostanach Nadleśnictwa Włoszczowa*. Acta Agrobotanica vol. 58, z. 2 – 2005 s. 429–440.
10. Matuszkiewicz J. M.: *Lasy i zarośla. Zbiorowiska roślinne Polski: ilustrowany przewodnik*. PWN, Warszawa 2012.
11. Matuszkiewicz J. M.: *Zespoły leśne Polski*. PWN, Warszawa 2007.
12. Miś R.: *Urządzanie lasów wielofunkcyjnych*. Wyd. AR, Poznań 2007.
13. Roloff A.: *Baumkronen. Verständnis und praktische Bedeutung eines komplexen Naturphänomens*, Verlag Eugen Ulmer GmbH & Co. Stuttgart 2001.
14. Stocki J.: *Przyczyny zamierania drzew i drzewostanów jesionowych w Polsce* (1). Głos Lasu, 2001 Nr 4: 17–19.
15. Stocki J.: *Przyczyny zamierania drzew i drzewostanów jesionowych w Polsce* (2). Głos Lasu, 2001 Nr 6: 10-13.
16. Szymański S.: *Ekologiczne podstawy hodowli lasu*. PWRiL, Warszawa 2000.
17. Uziak S., Klimowicz Z.: *Elementy geografii gleb i gleboznawstwa*. Wyd. UMCS, Lublin 2000.
18. Zaręba R.: *Znaczenie jesionu wyniosłego (Fraxinus excelsior L.) w gospodarce leśnej kraju*. Sylwan, 1986 Nr 7: 9-16.

mgr inż. Waldemar Studziński[1]
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy
Zakład Analityki Żywności i Ochrony Środowiska
ul. Ks. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz
e-mail: [1]waldemar.studzinski@utp.edu.pl

Związki promieniochronne a środowisko

Słowa klucze: *związki promieniochronne, filtry UV, zanieczyszczenie środowiska*

Streszczenie: Praca przedstawia informację o związkach promieniochronnych nazywanymi również filtrami UV, które są dodawane do preparatów kosmetycznych w celu ochrony organizmu przed szkodliwym promieniowaniem ultrafioletowym. Porównano właściwości fizyko-chemiczne wybranych filtrów UV oraz zaprezentowano ich zastosowanie. Ze względu na wzrost produkcji i zużycia związków promieniochronnych są one w wielu krajach wykrywane zarówno w wodach, ściekach oraz w tkankach organizmów żywych. Przedstawiono drogi przenikania omawianych związków do środowiska oraz zaprezentowano dane literaturowe dotyczące potencjalnego zagrożenia jakie może być spowodowane brakiem kontroli nad przedostawaniem się chemicznych filtrów UV do środowiska.

1. Wstęp

We współczesnym świecie społeczeństwo coraz bardziej przywiązuje wagę do aspektu zdrowia i dbania o własne ciało [1]. Zwiększenie wymagań stawianych przez konsumentów doprowadziło do postępu wielu gałęzi przemysłu m.in. przemysłu kosmetycznego. Szczególnie obserwuje się postęp w produkcji kosmetyków oraz wzrost zapotrzebowania na produkty zawierające związki promieniochronne tzw. filtry UV [2]. Filtry UV to związki chemiczne, które są wykorzystywane w produktach higieny osobistej od około 75 lat [3]. Głównym ich zadaniem jest ochrona skóry przed szkodliwym promieniowaniem słonecznym. „Na mocy Rozporządzenia (WE) nr 1223/2009 Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej z dnia 30 listopada 2009 r., w sprawie produktów kosmetycznych, filtry UV oznaczają substancje, które są przeznaczone głównie do ochrony skóry przed promieniowaniem ultrafioletowym przez pochłanianie, odbijanie lub rozpraszanie tego promieniowania" [4]. Aktualnie zarejestrowanych jest 26 aktywnych substancji promieniochronnych [5]. Szerokie zastosowanie filtrów przeciwsłonecznych oraz brak informacji o sposobie ich zachowania się w środowisku, możliwościach przemian do nowych nieznanych produktów spowodowało, że zostały one uznane jako nowego rodzaju zanieczyszczenia środowiska [6]. Z przeprowadzonych analiz wynika, że istnieją dwa zasadnicze sposoby przedostawania się filtrów UV do środowiska [7]. Źródło bezpośrednie to

uprawianie sportów wodnych, kąpieli w basenach, jeziorach i morzach. Do źródła pośredniego zalicza się ścieki z gospodarstw domowych wytwarzanych podczas kąpieli, prania. Substancje promieniochronne, które trafiają do zbiorników wodnych z uwagi na swój lipofilowy charakter mogą być kumulowane przez organizmy żywe [3]. Liczne badania wykazały również, że organiczne filtry przeciwsłoneczne posiadają właściwości estrogenne, przez co mogą powodować zaburzenia endokrynologiczne [8,9]. Ważne jest zgłębienie wiedzy dotyczącej przemian filtrów UV w obecności różnych czynników, gdyż produkty rozkładu filtrów UV mogą być bardziej szkodliwe dla środowiska niż substancje macierzyste. W celu uzyskania takich danych prowadzone są badania laboratoryjne na układach modelowych. Uzyskane wyniki pozwalają na przewidzenie konsekwencji niekontrolowanego przenikania filtrów UV do środowiska [1].

1.1. Charakterystyka związków promieniochronnych

Filtry ultrafioletowe (UV) są to substancje które absorbują promieniowanie UV o długości fali od poniżej 200 do 400 nm. Filtry UV stosowane we współczesnych kosmetykach podzielone są na dwie grupy: filtry nieorganiczne i organiczne [10-12]. Do filtrów nieorganicznych zalicza się związki takie jak TiO_2 czy ZnO. Cechują się one zdolnością do rozpraszania promieniowania UV [5,13]. Produkowane są w formie mikropigmentów o rozmiarach 1-30 nm. Filtry te dają ochronę zarówno przed promieniowaniem UV-A jak i promieniowaniem UV-B. Filtry nieorganiczne są mniej szkodliwe dla skóry niż filtry organiczne. Jedną z ich zalet jest to, że są tolerowane przez skórę i nie wchodzą z nią w reakcje, są one również bardziej fotostabilne niż filtry organiczne. Wadą tych związków jest to, że nie mogą być stosowane samodzielnie, gdyż nie możliwe jest osiągnięcie odpowiedniego współczynnika ochrony [12]. Filtry organiczne są to substancje promieniochronne posiadające zdolność do absorbowania promieniowania UV [12,13]. W wyniku absorpcji części promieniowania, filtr przeciwsłoneczny zostaje poddany wzbudzeniu. Powstałe w tym procesie cząstki po pewnym czasie powracają ponownie do stanu poprzedniego, co powoduje zmiany energii pochodzącej ze wzbudzenia na ciepło [14]. Filtry organiczne należą do różnych podgrup związków organicznych mających w swojej cząsteczce wiązania nienasycone lub też grupy karbonylowe [10,15], indolowe, azotanowe, azotynowe, oraz tiokarbonylowe. Przykładem organicznych substancji promieniochronnych są syntetyczne pochodne: kwasu paraaminobenzoesowego (PABA), kwasu cynamonowego, kwasu salicylowego, kwasu antranilowego, benzofenon, pochodne kamfory, benzoilometan [16].

Związki te stosowane są w różnego rodzaju preparatach do pielęgnacji ciała. Głównym ich celem jest zabezpieczenie komórek przed emisją szkodliwego promieniowania [16]. Substancje te są także składnikiem m.in. pomadek, szamponów, olejków, balsamów do ciała oraz preparatów do makijażu [17]. Ponadto w celu zwiększenia trwałości materiałów tworzywowych związki te dodawane są również do pigmentów, farb drukarskich, klejów itp. [18]. Zgodnie z Dyrektywą Unii Europejskiej w sprawie filtrów stosowanych w kosmetykach Komisja zatwierdziła 26 środków ochronnych, z czego większość stanowią organiczne substancje promieniochronne [4,6]. Substancje chemiczne, aby mogły zostać zatwierdzone jako filtr przeciwsłoneczny powinny spełniać ustalone warunki. Zadaniem filtru UV jest izolacja ciała przed promieniowaniem, nie powinny być degradowane pod wpływem wody, oraz powodować działań drażniących i uczulających [19].

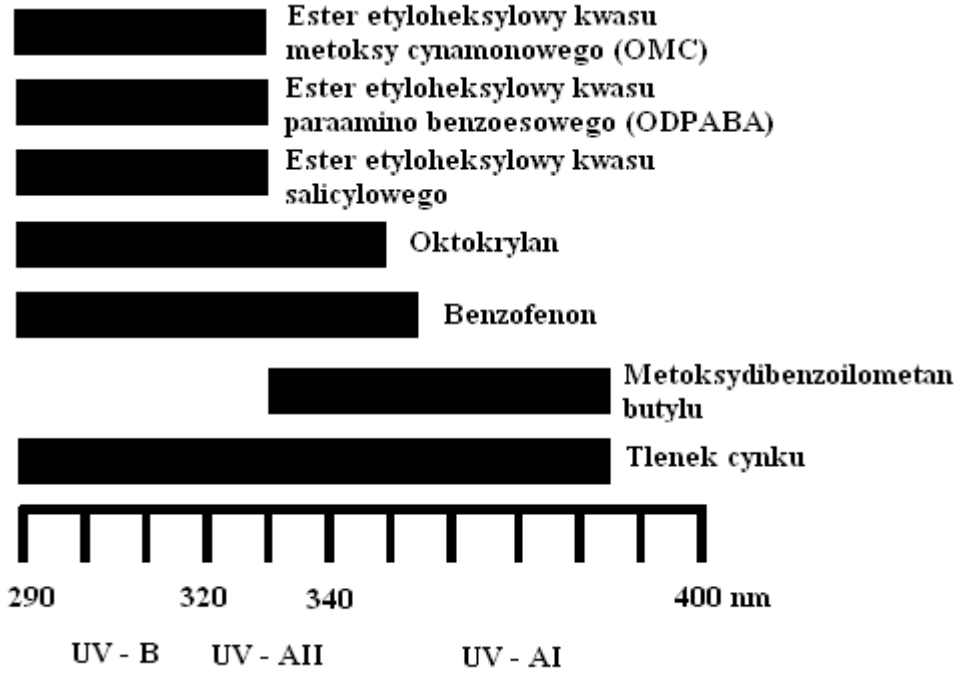
W celu zapewnienia najlepszej skuteczności ochronnej należy zastosować kilka związków promieniochronnych w jednym preparacie, gdyż powszechnie pojedyncze filtry UV mają względnie małe absorpcje w wąskim paśmie szerokości. Filtry UV zostały rozpowszechnione w używaniu ze względu na stosowanie potencjalnej ochrony przed wysoko energetycznym promieniowaniem UV, które powoduje uszkodzenie związków organicznych. Promieniowanie to może uszkodzić również związki syntetyczne podczas ekspozycji na światło słoneczne, jak np. farby, tworzywa sztuczne (plastiki), włókna (tkaniny), co przeszkadza przy ich działaniu oraz skraca czas użyteczności. Podczas addycji szkodliwego promieniowania UV może dojść do uszkodzeń systemu biologicznego. W konsekwencji Międzynarodowa Agencja Badania Raka – IARC potwierdziła, że promieniowanie słoneczne jest klasyfikowane jako czynnik rakotwórczy dla ludzi. Kancerogenne są oba promieniowania UV – A (315-400nm) oraz UV – B (280-315nm). Filtry UV używane w kremach przeciwsłonecznych oraz w produktach kosmetycznych mogą, pod pewnym względem, być porównywane do farmaceutyków. Są one używane do efektywnej ochrony zdrowia, również dodawane do leków dostępnych bez recepty lekarskiej (OTC), czego przełożeniem jest wysoka cena [20].

Skuteczność działania filtrów UV wyznacza się za pomocą współczynnika ochrony przed działaniem promieniowania słonecznego (Sun Protection Factor - SPF). Jego wartość liczbowa określa czas, w jakim dana osoba stosująca ten kosmetyk może być wystawiona dłużej na działanie promieni słonecznych od osoby pozbawionej tego środka. Przykładowo SPF=15 świadczy o tym, iż osoba, która zastosuje taki środek może piętnaście razy dłużej przebywać na słońcu niż osoba bez takiej ochrony. Preparaty organiczne znajdujące się na rynku w większości nie pełnią funkcji ochronnych w stosunku do promieniowania UV – A.

Aby ulepszyć proces ochrony przed szkodliwym działaniem promieniowania UV, należy dodawać substancje fizyczne jak tlenek cynku lub dwutlenek tytanu. Związki te odbijają od powierzchni skóry promieniowanie. Nazwane zostały filtrami zaporowymi inaczej brokerami [20]. SPF jest definiowane również jako potrzeba do wywołania jednej minimalnej dawki rumieniowej (MED) podczas ochrony skóry po zaaplikowaniu 2 mg/cm^2 produktu oraz podzieleniu tej wartości przez minimalną dawkę rumieniową skóry nie chronionej przez dany produkt.

$$SPF = \frac{MED \quad skóry \quad chronionej}{MED \quad skóry \quad niechronionej} \tag{1}$$

Zdolność do oporności na wodę przez produkty jest utrzymywana na określonym poziomie SPF nawet po 40 minutach zanurzenia w wodzie. Natomiast bardzo wysoka odporność na wodę następuje wtedy, gdy kosmetyki utrzymują się po 80 minutach zanurzenia. Jeżeli poziom SPF zmniejsza się przez zanurzenie, może być oddzielony i zamieszczony w spisie. Gdy użyjemy sformułowania kremy do opalania o szerokim zakresie spektrum, mamy na myśli kosmetyki zdolne do ochrony przed promieniowaniem UV – B oraz UV – A. Ostatnie z nich można dodatkowo podzielić na dwa zakresy. Mianowicie UV – AI od 340 – 400 nm, oraz UV – AII zawierające się w przedziale 315 – 340 nm. Rysunek 1 przedstawia wybrane filtry UV ze względu na rodzaj absorbowanego promieniowania [21].



Rysunek 1. Spektra absorpcji wybranych filtrów UV

Źródło: Jeon H.K., Chung Y., Ryu J.C..: *Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry*. Elsevier Journal of chromatography, 2006, , Vol. 1131, str. 192-193.

Wszelkiego rodzaju produkty kosmetyczne dążą do udoskonalenia konsystencji, odporności na działanie promieniowania UV oraz łatwości w zastosowaniu. Wartość współczynnika SPF pozwala na podział produktów ze względu na niską ochronę przeciwsłoneczną oraz wysoką, co przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Kategorie produktów ze względu na wartość współczynnika SPF

Ochrona przed poparzeniem słonecznym	SPF
minimalny	2-12
umiarkowany	12<30
wysoki	≥30

Źródło: Jeon H.K., Chung Y., Ryu J.C..: *Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry*. Elsevier Journal of chromatography, 2006, , Vol. 1131, str. 192-193.

1.2. Filtry UV jako nowe zanieczyszczenia środowiska

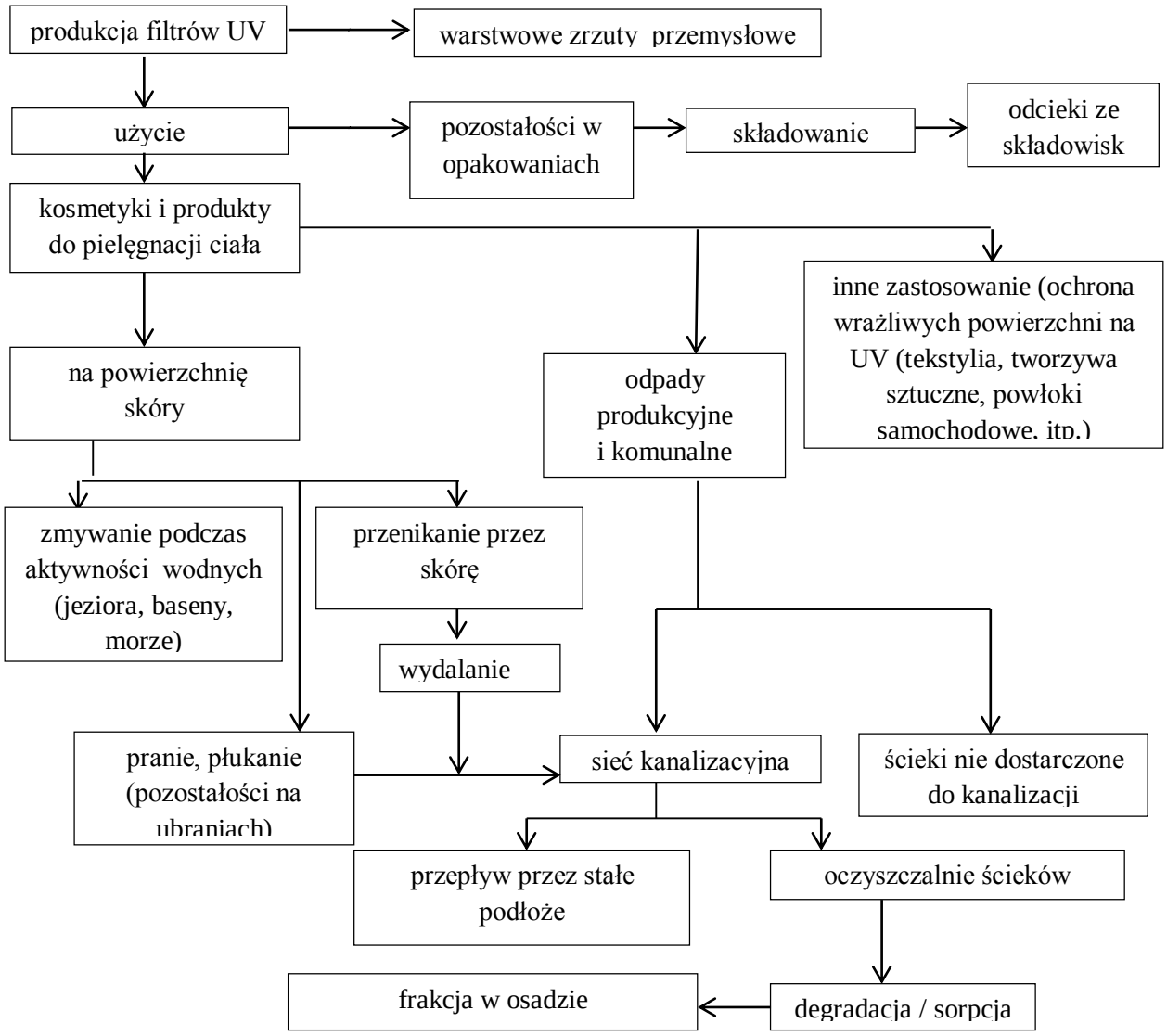
Substancje chemiczne zagrażające środowisku determinowane są jako grupa nowych, pojawiających się w otoczeniu zanieczyszczeń *„Emerging contaminations"(*ECs) lub *„Emerging pollutions"*(EPs). Pod ich pojęciem rozumie się szeroką klasę nieznanych dotąd czy też nierozpoznawalnych związków, które mogą być potencjalnym zagrożeniem dla ekosystemów oraz organizmów żywych [7,22]. Obejmują one szereg substancji stosowanych w codziennym życiu tj. syntetyczne substancje zapachowe, antyseptyki, antyutleniacze, środki odstraszające owady [23], farmaceutki oraz substancje powierzchniowo czynne [22]. Wśród nowych zanieczyszczeń znajdują się także organiczne środki ochrony przeciwsłonecznej - filtry UV [3].

Z przeprowadzonych dotąd badań wynika, że substancje promieniochronne mogą przedostawać się do środowiska i ulegać reakcjom z innymi związkami w wyniku czego tworzą się nowe produkty [3]. Ponadto zaobserwowano, że systematyczne używanie filtrów UV na powierzchnie skóry powoduje stopniowe osłabienie zdolności ochronnych przed szkodliwym działaniem promieniowania słonecznego. Z wstępnych eksperymentów na zwierzętach wynika, że niektóre z nich mogą powodować działanie estrogenne [3]. Pomimo szerokiego wykorzystania tego rodzaju substancji nadal istnieje niewiele informacji dotyczących toksyczności, wpływu na organizmy żywe, zdolności do biokumulacji oraz przemian tych związków [18]. Pojawiające się zanieczyszczenia powinny być cały czas monitorowane w środowisku, przede wszystkim w wodzie, ze względu na możliwość ich szerokiego rozprzestrzeniania [24].

Zbadanie zachowań filtrów UV w różnych środowiskach dostarczyłoby niezbędnych danych na temat potencjalnych zagrożeń spowodowanych wpływem tego rodzaju substancji. Dzięki tym informacjom możliwa byłaby obiektywna ocena wpływu tych związków na środowisko. W celu dokładniejszego określenia właściwości środków promieniochronnych w przeciągu ostatnich lat powstało wiele prac badawczych [24]. Wraz z postępem nauki i techniki powstało wiele nowoczesnych metod analitycznych, dzięki którym jesteśmy w stanie wykryć grupę nowo powstałych zanieczyszczeń na niskich poziomach stężeń. Najczęściej do tego celu wykorzystuje się: chromatografię cieczową (LC/MS) lub gazową (GC/MS) sprzężoną ze spektrometrią mas [25] oraz wysokosprawną chromatografię cieczową sprzężoną ze spektrometrią mas (HPLC-MS/MS) [26].

1.3. Drogi przedostawania się związków promieniochronnych do środowiska

Wzrastająca świadomość społeczeństwa dotycząca szkodliwego działania promieniowania słonecznego, doprowadziła do zwrócenia szczególnej uwagi na organiczne środki ochrony przeciwsłonecznej obecne w środowisku [25]. Badania nad tego rodzaju substancjami wykazały, że mogą one gromadzić się w środowisku za pomocą bezpośrednich jak i pośrednich źródeł (rysunek 2) [3].



Rysunek 2. Drogi przenikania związków promieniochronnych do środowiska

Źródło: Giokas D. L.., Salvador A., Chisvert A.: *UV filters: From sunscreens to human body and the environment.* Trends in Analytical Chemistry. 2007,Vol.26, No.5, 360-374.

Bezpośrednim źródłem jest zmywanie filtrów UV podczas kąpieli w morzach, jeziorach, rzekach, basenach po uprzedniej aplikacji związku promieniochronnego [4]. Zwiększone wykorzystanie środków ochronnych przez społeczeństwo można zaobserwować szczególnie latem, gdy istnieje największe prawdopodobieństwo narażenia zdrowia człowieka na szkodliwe działanie promieniowania słonecznego [23]. Do pośrednich źródeł przenikania filtrów UV do środowiska zalicza się odpady pochodzące z zrzutów wód z gospodarstw domowych, które powstają głównie podczas prania ubrań, płukania, kąpieli [4]. Istotną częścią zanieczyszczeń występujących w otoczeniu stanowią opakowania po kosmetykach wraz z ich pozostałością [3], na skutek czego mogą powstawać odcieki [27]. Innymi szkodliwymi substancjami, które mogą gromadzić się w otoczeniu są odpady komunalne oraz środki pochodzące z produkcji [3].

Występowanie filtrów UV w środowisku zostało potwierdzone przez wiele źródeł literaturowych. Między innymi w czasopiśmie Chimia z 2008 roku [28] wymienione są miejsca występowania tych związków, jak na przykład: baseny, ścieki, oczyszczalnie ścieków, osady ściekowe, jeziora, rzeki, wody morskie. Tabela 2 zawiera filtry, które zostały wykryte w środowisku oraz w organizmach żywych w takich państwach jak Szwajcaria, Słowenia, Korea, Stany Zjednoczone, Norwegia oraz w Niemczech. Najczęściej wykrywanym związkiem był OMC, następnie BP-3. Obrazuje to jak często filtry te występują w naszym codziennym życiu [28].

Ścieki surowe w Szwajcarii zawierały do 19 μg/l OMC, natomiast w południowej Kalifornii tego związku oraz BP-3 były w przedziale 0,11 do 10,4 μg/l. Drugi związek był również wykryty w ściekach surowych we Francji w stężeniu 1,6 μg/l. W oczyszczonych ściekach szwajcarskich w największej ilości występował 4-MBC. Związki takie jak OC, BP-3 oraz OMC wykazywały zdolności biodegradacji tlenowej oraz sorpcji do osadów ściekowych, ponieważ ich stężenie w ściekach oczyszczonych była znacznie mniejsza niż w ściekach surowych. Filtry o właściwościach liofilowych ulegały koncentracji w osadach ściekowych, należą do nich 4-MBC, OMC, OC oraz OTC. BP-3 wykryto natomiast w osadach ściekowych pochodzących z Nowego Yorku oraz osadach morskich w stężeniu od 0,4 do 0,9 μg/kg. Osady w Słowenii zawierały kilka rodzajów benzofenonów, w których stężenie 4-HB było najwyższe [22].

Tabela 2. Stężenia wybranych filtrów UV w środowisku

Próbki środowiskowe	Filtr UV	Maksymalne stężenie [$ng \cdot l^{-1}$,$mg \cdot kg^{-1}$ dw]	Miejsce występowania
jeziora	4-metylobenzylideno kamfora (4MBC)	80	Szwajcaria
	benzofenon 3 (BP3)	125	
	ester etyloheksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC)	19	
	oktokrylan (OC)	27	
	benzofenon 3 (BP3)	85	Słowenia
	ester etyloheksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC)	92	
	etylo 4-amino benzoesan (Et-PABA)	34	
	oktokrylan (OC)	31	
	4-hydroksy benzofenon (4HB)	85	Korea

rzeki	trimetylocykloheksylu salicylan (HMS) benzofenon 3 (BP3) ester etyloheksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC) oktokrylan (OC) dihydroksy benzofenon (DHB)	345 114 88 34 47	Słowenia
woda morska	4-metylobenzylideno kamfora (4MBC) benzofenon 3 (BP3) ester etyloheksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC) oktokrylan (OC)	488 269 238 4461	Norwegia
surowe ścieki	4-metylobenzylideno kamfora (4MBC) benzofenon 3 (BP3) ester etyloheksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC) oktokrylan (OC)	6500 7800 19000 12000	Szwajcaria
	benzofenon 3 (BP3) ester etyloheksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC)	6240 400	Kalifornia
woda z basenów	4-metylobenzylideno kamfora (4MBC) Benofenon 3 (BP3)	330 400	Słowenia
osady ściekowe	4-metylobenzylideno kamfora (4MBC) ester etyloheksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC) oktokrylan (OC)	1,78 $mg \cdot kg^{-1}$ s.m. 0,11 $mg \cdot kg^{-1}$ s.m. 4,84 $mg \cdot kg^{-1}$ s.m.	Szwajcaria

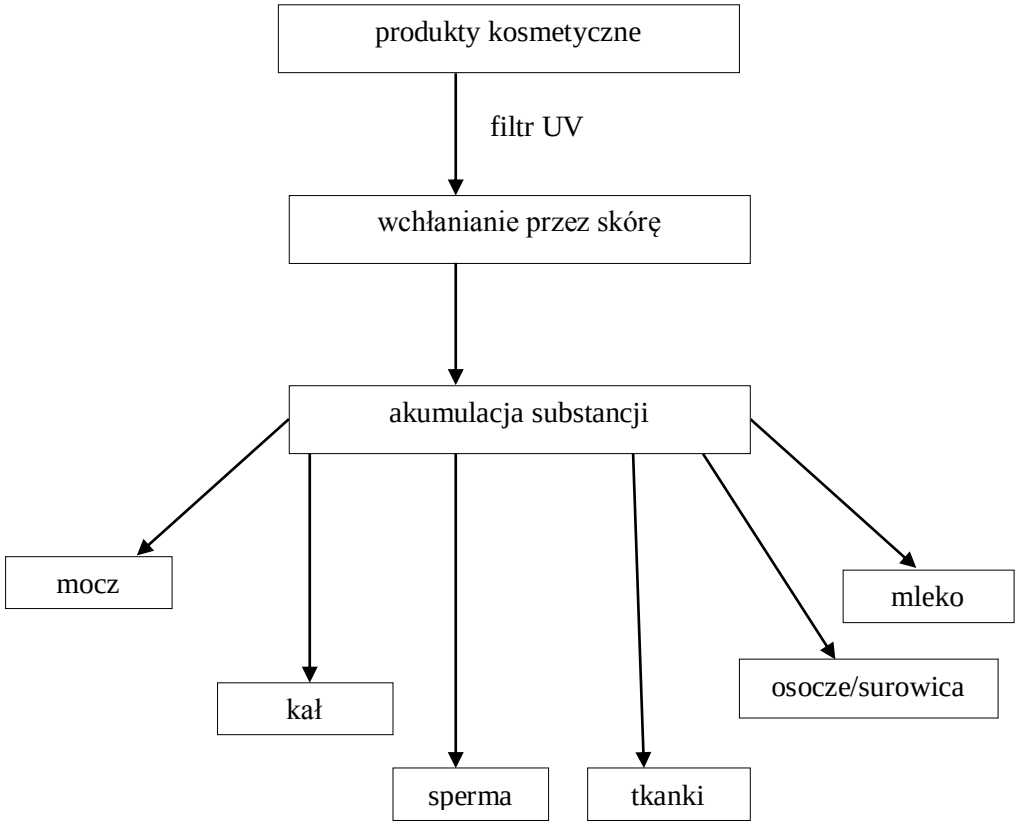
Źródło: Fent K, Kunzac P.Y., Gomezd E*: UV Filters in the Aquatic Environment Induce Hormonal Effects and Affect Fertility and Reproduction in Fish.* Chimia, 2008, , Vol. 62, 368-370.

1.4. Wpływ związków promieniochronnych na środowisko

Związki promieniochronne wykrywane są w różnych matrycach środowiskowych i traktowane są jako zanieczyszczenie środowiska, ponieważ stwarzają dla niego zagrożenie. Powodują niekorzystny wpływ na otoczenie, a w szczególności na organizmy żywe [1, 4, 21,28,].

Skutki uboczne, które mogą występować podczas stosowania filtrów przeciwsłonecznych, są zróżnicowane. Należą do nich: kontaktowe zapalenie skóry, alergie. Dodatkowo mogą pojawić się zaburzenia endokrynologiczne (zaburzenia wydzielania

wewnętrznego hormonów), efekty aktywności estrogenowej, powstawanie wolnych rodników, toksyczny wpływ na główny typ komórek naskórka (keratynocyty), itp. Występują one po wchłonięciu się danego filtra UV przez skórę. Jednak należy wziąć pod uwagę fakt, którym jest absorpcja danego kosmetyku, im jest mniejsza tym samym zmniejsza się skuteczność jego ochrony przed szkodliwym działaniem promieni słonecznych [8]. Dodatkowo organiczne środki ochrony przeciwsłonecznej łatwo ulegają wchłanianiu przez skórę, po miejscowym ich zastosowaniu, a następnie mogą być metabolizowane, wydalane i dalej ulegać akumulacji biologicznej [17]. Ze względu na charakter lipofilowy, mogą gromadzić się zarówno w tkankach jak i w płynach ustrojowych (rysunek 3). [25]



Rysunek 3. Kumulacja filtrów UV w organizmie człowieka

Źródło: Chisvert A., Leon- Gonzalez Z., Tarazona I., Salvador A., Giokas D.: *An overview of the analitycal methods for the determination of organic ultraviolet filters in biological fluids and tissues.* Analytica Chemica Acta, 2012, 752, 11-29.

Czas życia tych związków w organizmie ludzkim, ssaków i ryb nie jest znany. Wykryte zostały przypadki występowania niektórych filtrów UV w ludzkim mleku, czy też lipidach. Wynika to ze znacznej estrogeniczności tych związków. Zastosowanie preparatów, gdzie występują mieszanki filtrów UV, które mają jak najlepiej chronić przed szkodliwym promieniowaniem słonecznym, mogą narazić nasz organizm na lepsze wchłanianie się tych związków do organizmu. Obecnie niejasne jest, czy i w jaki sposób estrogenowe właściwości

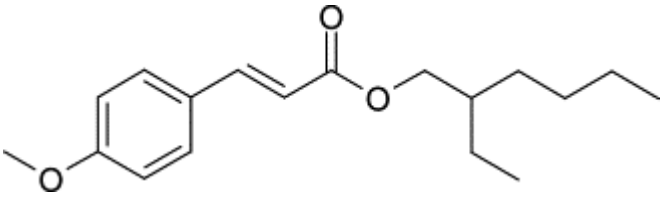
i/lub estrogenowa aktywność pojedynczych filtrów UV przy niskich stężeniach mogą przyczyniać się do wpływu na reaktywność mieszaniny. Kolejną drogą dostawania tych substancji jest układ pokarmowy, np. przez spożycie ryb [9]. W ostatnich latach stało się oczywiste, że niektóre filtry UV rekombinowały linie komórkowe, układ transportowy ludzkiego receptora estrogenowego, mogą wykazywać również hormonalne działania poza organizmem (in vitro). Przeprowadzone badania na szczurach, myszach czy też chomikach potwierdzają wywołanie mutacji chromosomowej [31] oraz zmniejszenie względnej masy ciała, czy też powiększenie wątroby [32].

Udowodniono, że filtry UV występują w środowisku wodnym. Substancje charakteryzujące się właściwościami lipofilowymi, takie jak ester etyloheksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC), octokrylen (OCR), oraz 3-(4-metylobenizdeno)kamfora (4-MBC) zostały znalezione w osadach w rzekach i jeziorach, w osadach ściekowych, a nawet w faunie i florze. Na tej podstawie ustalono, że substancje te akumulują się w matrycach stałych i mają zdolność do bioakumulacji. Średnie i silnie polarne filtry UV np. 2-hydroksy-4-metoksybenzofenon (BP-3) oraz hydroksyl-4metoksybenzofenylo-5-sulfonowy (BP4) były często wykrywane w wodach powierzchniowych oraz ściekach, dodatkowo benzofenon-4 nie jest skutecznie usuwany w oczyszczalniach ścieków. Na działanie tych wszystkich związków w środowisku wodnym ma wpływ wiele czynników. Ważną informację jest stabilność filtrów UV w trakcie oczyszczania ścieków, czy będą ulegały przemianom, degradacji czy też zostaną całkowicie usunięte przez mikroorganizmy lub innymi sposobami oczyszczania ścieków. Wpływ również mają właściwości fizykochemiczne tych związków, w szczególności ich rozpuszczalność w wodzie, potencjał transformacji za pomocą reakcji fotochemicznych i/lub utleniania [33].

Związki, które uważane są za nowe zanieczyszczenia środowiska wymagają szczególnej uwagi, ponieważ trudno jest przewidzieć ich zachowanie pod wpływem różnych czynników środowiska. Badania laboratoryjne na modelowych układach mogą dostarczyć informacji o przemianach tej grupy związków. Zasadniczą funkcję pełni proces ciągłej kontroli tej grupy substancji, a także produktów ich przemian. Dlatego celem pracy było sprawdzenie jakim przemianom ulega wybrany filtr w obecności promieniowani UV i czynnika utleniającego oraz jakie produkty mogą powstawać w wyniku tych przemian.

2. Materiał i metody

Przedmiotem badań był organiczny filtr UV o nazwie ester etyloheksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC) 98%, CAS 5466 -77-3, pochodzący z firmy New Jersey, USA; l-800- ACROS-0l. Wzór związku przedstawia rysunek 4.



Rysunek 4. Struktura OMC

Źródło: Zbiory własne

Jako czynnik utleniający wybrano nadtlenek wodoru, który jest składnikiem farb, lakierów. Wykorzystywany jest również do oczyszczania skażonej gleby oraz ścieków. Badania przeprowadzono na dwóch układach (OMC/UV i OMC/UV/H_2O_2), różnych stężeniach oraz proporcjach molowych roztworu.

Pierwszy etap analiz obejmował sprawdzenie wpływu promieniowania UV na badany związek (układ OMC/UV). Na początek przygotowano roztwór OMC w metanolu o stężeniu $0{,}7 \cdot 10^{-4}$ mola/l. Otrzymaną mieszaninę wprowadzono do reaktora UV wyposażonego w średniociśnieniową lampę rtęciową TQ o mocy 150W, po czym poddano działaniu promieniowaniem UV. Następnie próbki do analizy spektrofotometrycznej pobierano w zmiennych odstępach czasowych. Zmiany w maksimum absorpcji OMC oznaczano przy użyciu spektrofotometru Agilent 8452A. Badania powtórzono używając roztworu OMC w metanolu o stężeniu 0,005 mol/l.

W kolejnej części badań sprawdzono wpływ nadtlenku wodoru na układ OMC/UV. W tym celu przygotowano roztwory OMC w metanolu o stężeniu $0{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/l oraz 0,005 mol/l, a następnie dodawano nadtlenek wodoru w różnych proporcjach molowych zamieszczonych w tabeli nr 3 i 4. Roztwory poddano naświetlaniu promieniami UV. Następnie w zmiennych odstępach czasu przeprowadzono analizę spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru Agilent 8452A.

Tabela 3. Proporcje molowe H_2O_2 w roztworze o stężeniu $0{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Proporcja molowa	OMC		H_2O_2	
	$mol \cdot L^{-1}$	ml	$mol \cdot L^{-1}$	ml
1:1	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$	0,0201	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$
1:2	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$	0,0201	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$
1:5	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$	0,0201	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$10{,}5 \cdot 10^{-3}$
1:10	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$	0,0201	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	$21{,}0 \cdot 10^{-3}$

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 4. Proporcje molowe H_2O_2 w roztworze o stężeniu 0,005 mol/l

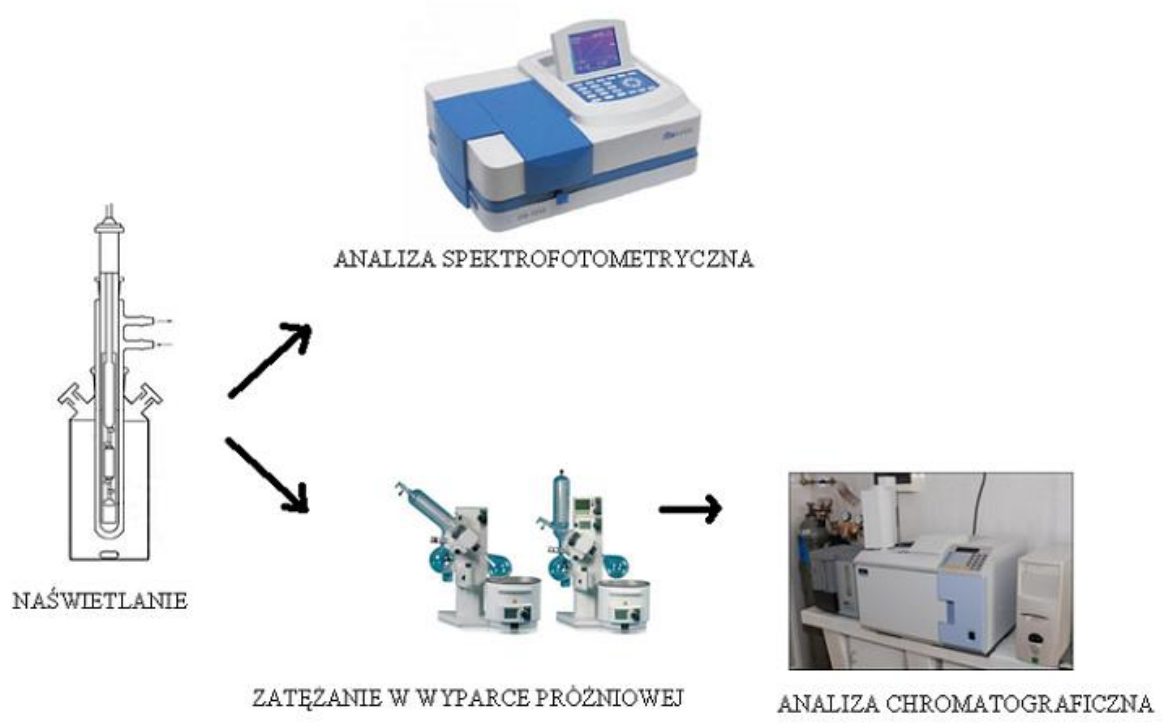
Proporcja molowa	OMC		H_2O_2	
	$mol \cdot L^{-1}$	ml	$mol \cdot L^{-1}$	ml
1:2	0,005	1,44	0,01	0,39
1:5	0,005	1,44	0,025	0,78
1:10	0,005	1,44	0,05	1,55

Źródło: Opracowanie własne

Ostatnim etapem badań było sprawdzenie produktów rozkładu OMC pod wpływem H_2O_2 w obecności promieniowania UV. W celu zidentyfikowania otrzymanych produktów degradacji przygotowano roztwór OMC w metanolu o stężeniu 0,005 mol/l z 10-kotnym nadmiarem nadtlenku wodoru. Otrzymany roztwór poddano działaniu promieniowania UV. Po 10-godzinnym naświetlaniu roztwór zatężono przy użyciu wyparki próżniowej firmy Buchi. Następnie przeprowadzono analizę chromatograficzną. Wykorzystano chromatograf gazowy HEWLETT PACKARD 5890 sprzężony z detektorem spektrometrii mas. Warunki pracy chromatografu :

- 100°C-10°C/min-200°C/2min-10°C/min-300°C/2min,
- objętość dozowanej próbki 1µl,
- zastosowano kolumnę ZB-5MS (0,25mm x 30m x 0,25µm).

Poniżej przedstawiono schemat obrazujący kolejność wykonywania analiz:



Rysunek 5. Schemat wykonywanych analiz

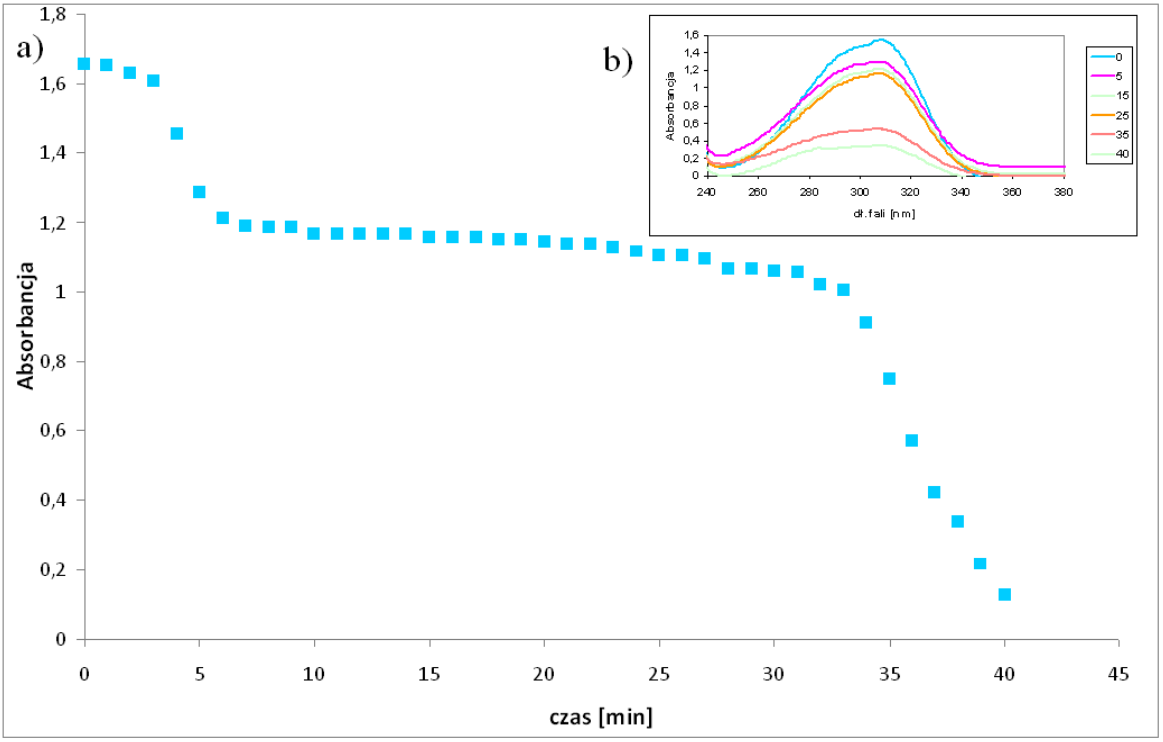
Źródło: Opracowanie własne

3. Wyniki badań i dyskusja

Określenie trwałości filtru OMC oraz produktów jego rozkładu pod wpływem H_2O_2 w obecności promieniowania UV wymagało szeregu badań. Związek, który wielokrotnie wymagał długiego czasu naświetlania poddano analizie spektofotometycznej oraz chromatograficznej.

Wpływ promieniowania UV na filtr OMC

W początkowym etapie zbadano wpływ promieniowania UV na filtr OMC. Roztwór OMC w metanolu o stężeniu $0{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/l poddano ekspozycji na promieniowanie UV. Układ naświetlano przez 40 minut. Zależność czasu ekspozycji promieniowania ultrafioletowego na badany filtr ilustruje rysunek 6.

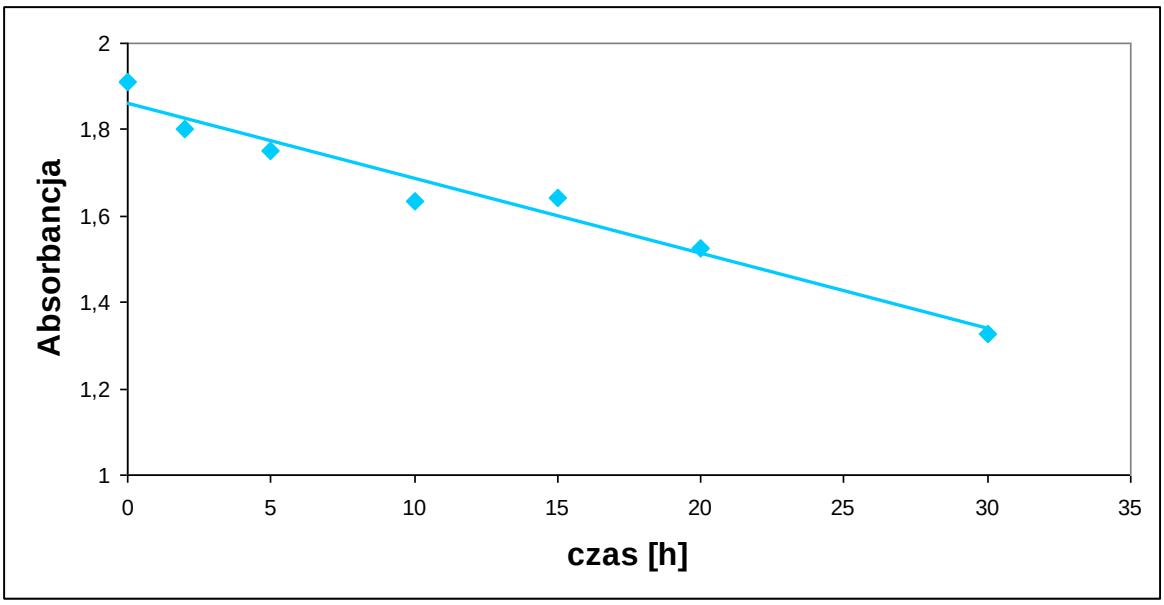


Rysunek 6. Wpływ promieniowania UV na filtr OMC w metanolu o stężeniu 0,7·10^{-4} mol/l (a) Zmiana widma absorpcyjnego OMC (b)

Źródło: Oprcowanie własne

Zaobserwowano istotny wpływ promieniowania ultrafioletowego na degradację OMC. Wraz z długością czasu ekspozycji naświetlania roztworu lampą UV odnotowano spadek absorbancji przy λ_{max} = 310 nm. Przez pierwsze 6 minut odnotowuje się szybki rozpad związku. Przez kolejne 27 minut absorbancja utrzymywała się praktyczne na stałym poziomie. Po 34 minutach nastąpiła gwałtowna redukcja absorbancji. 40-minutowa ekspozycja na promieniowanie UV przyczyniła się do redukcji absorbancji o 92% w stosunku do wartości początkowej.

Następnie, chcąc sprawdzić wpływ stężenia roztworu na degradację związku pod wpływem promieniowania UV, przygotowano roztwór OMC w metanolu o większym stężeniu (0,005 mol/l), po czym poddano działaniu promieniowaniem UV. Układ naświetlano przez 30 godzin. Zależność czasu ekspozycji promieniowania UV na wartość absorbancji ilustruje rysunek 7.



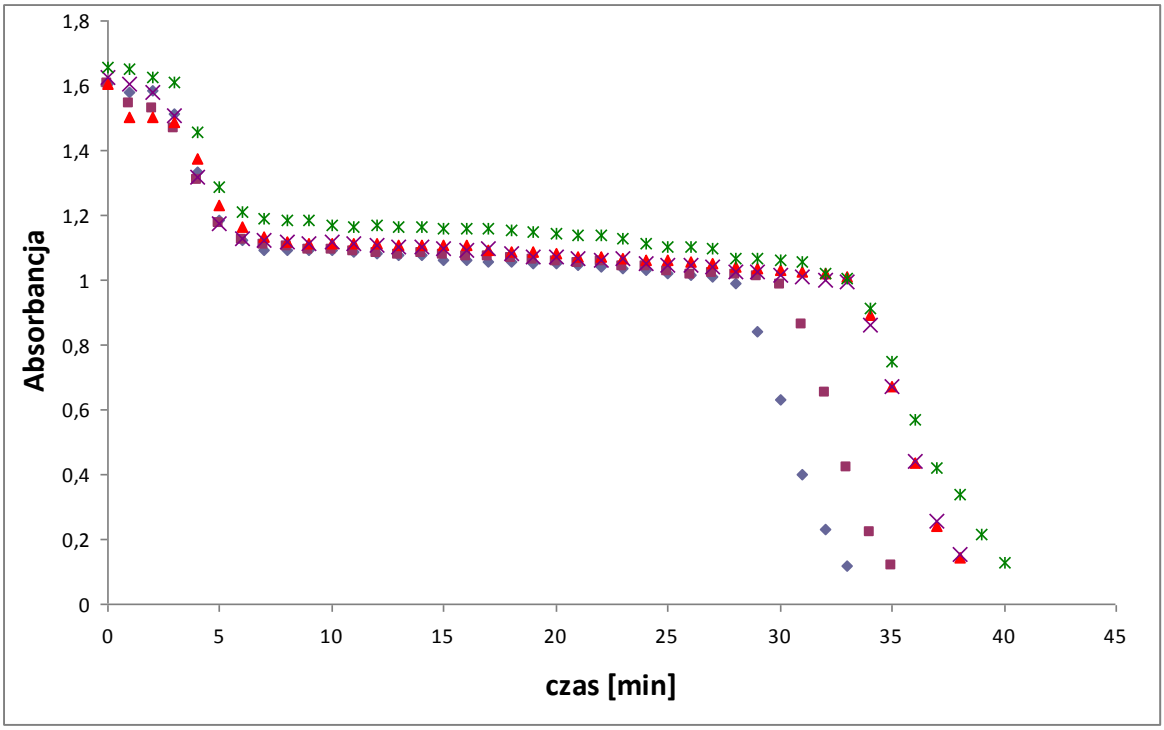
Rysunek 7. Wpływ promieniowania UV na roztwór OMC w metanolu o stężeniu 0,005 mol/l

Źródło: Opracowanie własne

Analiza roztworu OMC w metanolu o stężeniu 0,005 mol/l potwierdziła degradację pod wpływem promieniowania UV. Fotodegradacja wyższego stężenia badanego związku (0,005 mol/l) trwa wolniej i po 30-godzinnym naświetlaniu absorbancja zmalała o 30%. Pattanaargson [34] otrzymał podobne wyniki stwierdzając, że OMC ulega rozkładowi w obecności promieniowania słonecznego, natomiast pozostawiony w ciemnym miejscu przez miesiąc nie ulegał degradacji. Analogiczne rezultaty odnośnie fotodegradacji OMC i innych filtrów zaobserwował również Damiani [35].

Wpływ nadtlenku wodoru na układ OMC/UV

W dalszym etapie badań sprawdzono wpływ nadtlenku wodoru na proces degradacji OMC w obecności promieniowania UV. Początkowo przeprowadzono badania roztworów OMC w metanolu o stężeniu $0{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/l z dodatkiem nadtlenku wodoru w różnych proporcjach molowych (1:1, 1:2, 1:5, 1:10). Zależność wpływu H_2O_2 na układ OMC/UV przedstawia rysunek 8.

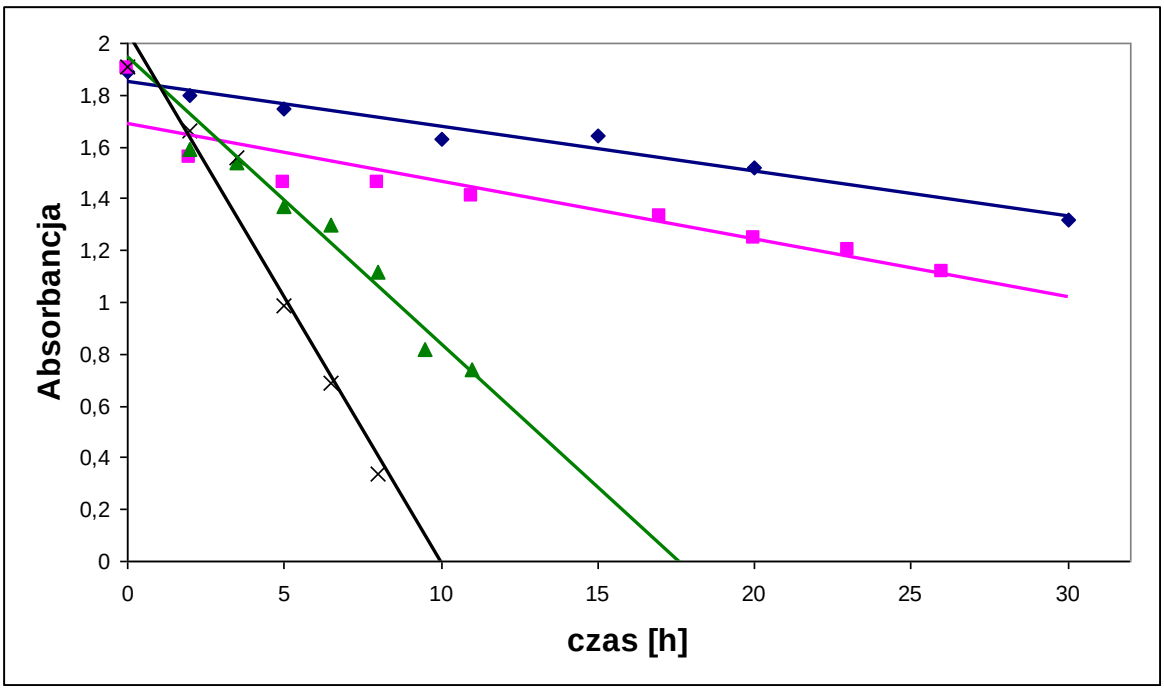


Rysunek 8. Wpływ nadtlenku wodoru na układ OMC/UV/ H_2O_2 o stężeniu $0{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/l :1) —*—OMC, 2) —x—OMC/H_2O_2 [1:1], 3) —▲—OMC/H_2O_2 [1:2], 4)—■— OMC/H_2O_2 [1:5], 5) — ◊— OMC/H_2O_2 [1:10]

Źródło: Opracowanie własne

Rysunek nr 8 ilustruje rozpad filtru OMC pod wpływem promieniowania UV w obecności H_2O_2. Degradacja związku przebiegała najszybciej w układzie z 10-krotnym nadmiarem nadtlenku wodoru. Po 34 minutach ekspozycji zanotowano spadek wartości absorbancji o 93%. Układ z 5-krotnym dodatkiem nadtlenku wodoru naświetlano przez 36 minut, uzyskano 92-procentowy spadek absorbancji Szybkość przemian związku jest porównywalna w układach OMC/UV/H_2O_2 [1:1] oraz OMC/UV/H_2O_2 [1:2], gdzie po 39 minutach zanotowano spadek absorbancji o ok. 90%. Na uwagę zasługuje fakt, że we wszystkich układach po ok. 30 minutach ekspozycji następuje gwałtowny spadek redukcji absorbancji.

Następnie, chcąc ponownie sprawdzić wpływ stężenia roztworu na układ OMC/UV/H_2O_2 przygotowano trzy roztwory OMC w metanolu o stężeniu 0,005 mol/l z dodatkiem nadtlenku wodoru w różnych proporcjach molowych (1:2, 1:5, 1:10). Układy naświetlano odpowiednio przez 27h, 24h i 12,5-godziny. Wpływ nadtlenku wodoru na fotostabilność układów OMC/UV/H_2O_2 przedstawia rysunek nr 9.



Rysunek 9. Wpływ nadtlenku wodoru na układy OMC/UV/ H_2O_2 o stężeniu 0,005 mol/l: 1) —◊—OMC, 2) —■—OMC/H_2O_2 [1:2], 3) —▲— OMC/H_2O_2 [1:5], 4 —x— OMC/H_2O_2 [1:10]

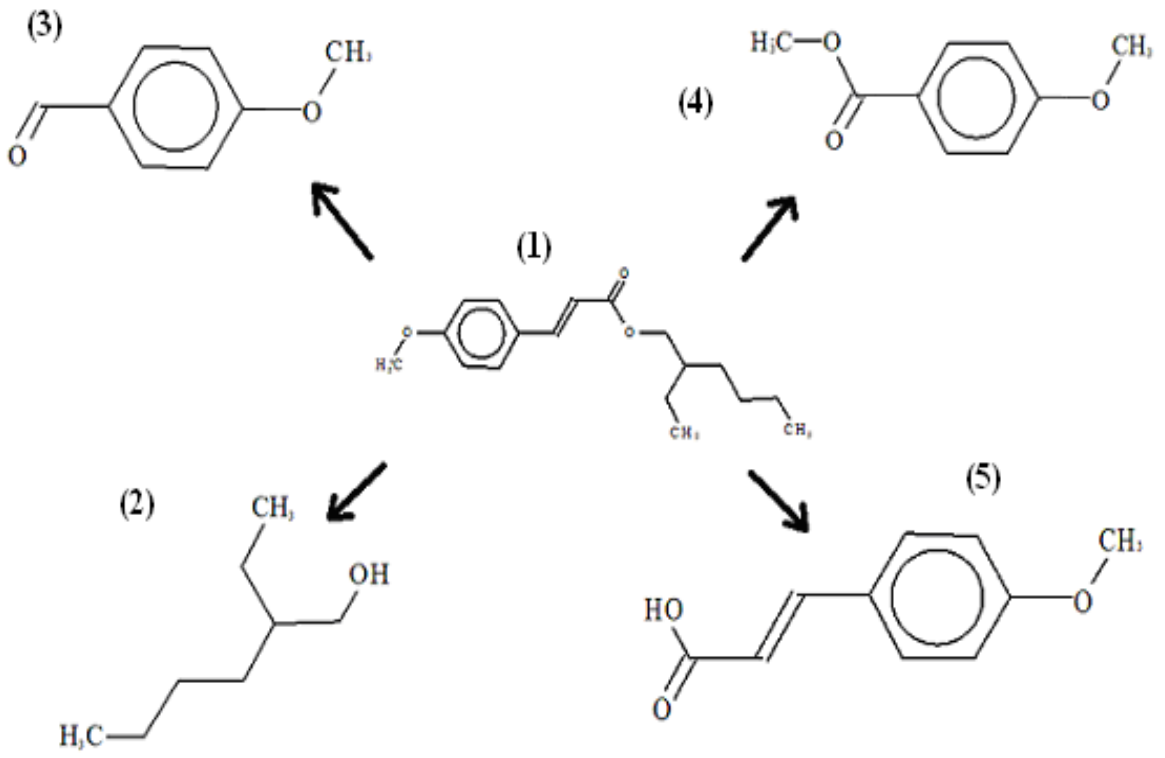
Źródło: Opracowanie własne

Analiza roztworu OMC w metanolu o stężeniu 0,005 mol/l, z dodatkiem nadtlenku wodoru w różnych proporcjach molowych (1:2, 1:5, 1:10), potwierdza rozpad związku pod wpływem promieniowania UV oraz H_2O_2. Fotodegradacja filtru, podobnie jak w przypadku analizy roztworu OMC w metanolu o niższym stężeniu, przebiegała najszybciej w układzie z 10-krotnym nadmiarem nadtlenku wodoru. Po 12,5 godziny nastąpiła 76-procentowa redukcja absorbancji. Układ z 5-krotnym nadmiarem H_2O_2 poddano 24- godzinnej ekspozycji na promieniowanie UV. Zanotowano 83-procentowy spadek absorbancji. Fotodegradacja związku najwolniej przebiegała w układzie OMC/ H_2O_2 [1:2]. Po 27 godzinach naświetlania analiza spektrofotometryczna wykazała redukcję absorbancji o 59%.

Sprawdzenie produktów rozkładu OMC pod wpływem H_2O_2
w obecności promieniowania UV

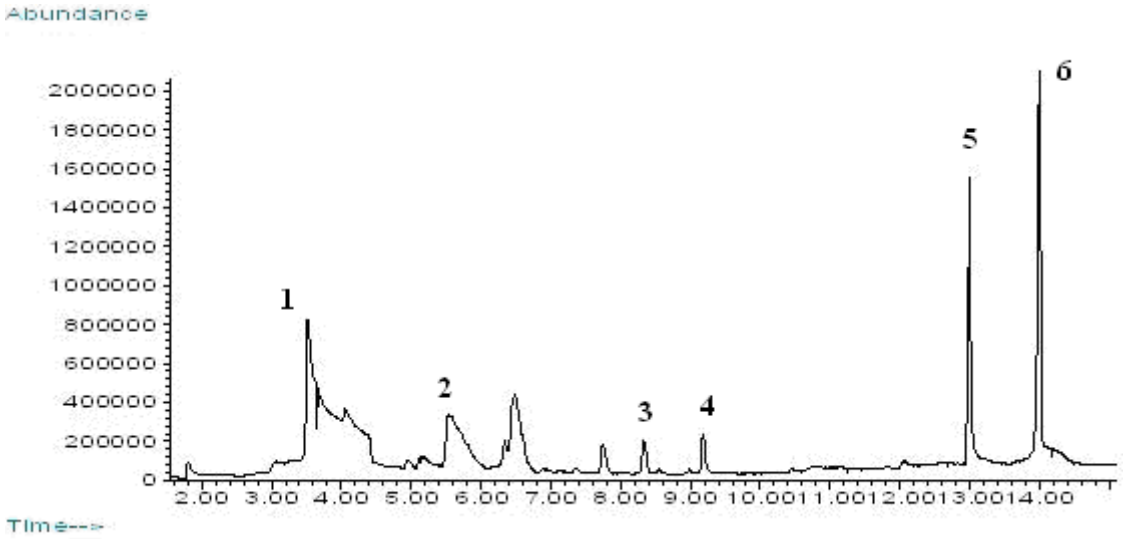
Wyniki badań układów OMC/UV/ H_2O_2 przeprowadzonych na roztworach zarówno o małych jak i dużych stężeniach potwierdzają wpływ dodatku nadtlenku wodoru na proces fotodegradacji. Wyniki sugerują, że rozpad związku OMC może zachodzić z wykorzystaniem reakcji utleniania drogą rodnikową. Nadtlenek wodoru w obecności światła tworzy reaktywne rodniki hydroksylowe, które są istotnym czynnikiem łańcuchowej reakcji rodnikowej. Obecność związków organicznych stwarza możliwości ich utleniania przez reaktywne rodniki

hydroksylowe, a w konsekwencji prowadzi do utworzenia nowych związków. Dlatego kolejnym etapem badań była identyfikacja produktów przemian OMC pod wpływem nadtlenku wodoru i promieniowania UV. Dane literaturowe podają, iż w wyniku działania promieniowania UV powstaje izomer cis-estru etyloheksylowego kwasu metoksy cynamonowego (Z-OMC) [36]. Analiza chromatograficzna próbki pobranej z układu OMC/UV/H_2O_2 potwierdza powyższe informacje, Z-OMC zidentyfikowano o czasie retencji t_r=12,91. Pod wpływem nadtlenku wodoru i promieniowania ultrafioletowego powstaje także 2-etylololoheksanol (EHA), 4- metoksy kwas cynamonowy (MCA), aldehyd 4-metoksybeznzoesowy (MBA) oraz ester metylowy kwasu p-metoksybenzoesowego (MBAME). Chromatogram z zidentyfikowanymi umieszczono poniżej.



Rysunek 10. Zidentyfikowane produkty OMC pod wpływem nadtlenku wodoru i promieniowania: 1)- E-OMC; 2)- 2-etylololoheksanol; 3)- aldehyd 4-metoksybeznzoesowy; 4)- 4- metoksy kwas cynamonowy; 5)- ester metylowy kwasu p-metoksybenzoesowego

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 11. Analiza chromatograficzna GC-MS: 1)- 2-etylolohеksanol; 2)- aldehyd 4-metoksybeznzoesowy; 3)- 4- metoksy kwas cynamonowy; 4)- ester metylowy kwasu p-metoksybenzoesowego; 5)- Z-OMC; 6)- E-OMC

Źródło: Opracowanie własne

Parametry produktów otrzymanych w wyniku fotodegradacji OMC

Zgodnie z aktualną wiedzą, właściwości chemiczne, fizyczne i toksykologiczne zidentyfikowanych związków nie zostały dokładnie zbadane. Dlatego też trudno przewidzieć skutki obecności tych związków w środowisku naturalnym, szczególnie powstających podczas degradacji OMC w niekontrolowanych warunkach. Jednakże można sądzić, iż występowanie ich w przyrodzie nie jest obojętne [30]. Ocena zagrożenia zdrowia i życia człowieka wynikającego z emisji zanieczyszczenia do środowiska realizowana jest z reguły dwojako: na drodze pomiarów emisji i imisji oraz z możliwości jakie dają narzędzia z zakresu modelowania matematycznego. Drugi sposób jest nie tylko preferowany ze względu na stosunkowo dużą łatwość oraz niskie koszty realizacji, ale często jest jedyną metodą przewidywania skutków środowiskowych w odniesieniu do zdarzeń nagłych dzięki możliwości ich symulowania. Do określania potencjalnych możliwości rozprzestrzeniania się i kumulacji zanieczyszczeń w środowisku służyć może analiza właściwości fizykochemicznych [37,38].

Według analizy chromatograficznej w wyniku rozpadu związku OMC zidentyfikowano 4 fotoprodukty. W tabeli 5 przedstawiono fizykochemiczne i środowiskowe parametry związków wyznaczone za pomocą Estimation program interface suite (Epi Suite) [39].

Tabela 5. Fizyko-chemiczne oraz środowiskowe parametry OMC i produktów degradacji

Parametry	OMC	EHA	MCA	MBA	MBAME
Fizyko - chemiczne parametry					
wzór sumaryczny	$C_{18}H1_{26}O_3$	$C_8H1_8O_1$	$C_{10}H_{10}O_3$	$C_8H_8O_2$	$C_9H_{10}O_3$
masa molekularna [g/mol]	290,41	130,23	178,19	136,15	166,18
temperatura topnienia [ºC]	99,87	< -26	96	13	<23
temperatura wrzenia [ºC]	360,54	189	317	222	235
rozpuszczalność w wodzie w 25ºC [mg/l]	<0,1548	<1379	<717	<2728	<738
prężność par w 25ºC [mm Hg]	$1,38 \cdot 10^{-5}$	0,185	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,0303	0,0118
Środowiskowe parametry					
log K_{ow}= log P_{ow}	5,80	2,73	2,15-2,68	1,76-1,79	1,91-2,27
log K_{oa}	9,938	5,69	10,19	6,25	6,35
stała Henry'ego K_H [$mol \cdot dm^{-3} \cdot atm^{-1}$]	<555,56	<43,67	<19267,82	<502,51	<286,53
całkowite usunięcie z oczyszczalni [%]	91,08	5,32	3,73	3,3	3,38
stopień adsorpcji w osadzie [%]	90,31	3,80	3,62	1,96	2,47
powietrze [%]	0,02	0	0	3,3	0,81
całkowita biodegradacja [%]	0,76	0,11	0,11	1,24	0,1
degradacja w rzece	60,23	1,09	$1,97 \cdot 10^4$	1,3	2,19

$t_{1/2}$[doba]					
degradacja w jeziorze $t_{1/2}$ [doba]	4,975	15,98	$2{,}15 \cdot 10^4$	18,24	28,44

Źródło: Estimation program interface suite

Parametry takie jak mi.in współczynnik podziału okanol/woda, stała Henry'ego czy stopień degradacji w jeziorze i rzece stanowią istotne znaczenie dla zachowania się substancji chemicznych w środowisku naturalnym. Poniżej porównano środowiskowe parametry estru etyloheksylowego kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC) z produktami jego rozkładu powstałymi pod wpływem ekspozycji na promieniowania UV oraz w obecności nadtlenku wodoru. Przy interpretacji wyznaczonych parametrów posłużono się następującymi źródłami literaturowymi [40-42].

Współczynnik podziału oktanol/woda jest jednym z podstawowych parametrów określających lipofilowy charakter związku. Wraz ze wzrostem wartość LogP zwiększa się skłonność związku do akumulacji w organizmach żywych, osadach dennych czy glebach. Związek charakteryzuje niski potencjał do bioakumulacji, gdy LogP <3. Przekroczenie wyznaczonej wartości powoduje wysoki potencjał bioakumulacji. Według literatury współczynnik LogP dla OMC wynosi 5,80. Otrzymane w wyniku fotodegradacji związki takie jak 2-etyloheksanol, kwas 4-metoksy cynamonowy, aldehyd 4-metoksybenzoesowy oraz ester metylowy kwasu p-metoksybenzoesowy odznaczają się niższymi wartościami od badanego substratu. Fotoprodukty nie wykazują powinowactwa do bioakumulacji, współczynnik podziału oktanol/woda nie przekracza wartości 3.

Stałą Henry'ego stosuje się do określenia stopnia rozpuszczalności w wodzie oraz parowania substancji z roztworu wodnego. Substancje praktycznie nierozpuszczalne charakteryzują się stała $K_H < 1000$ [$mol \cdot dm^{-3} \cdot atm^{-1}$], średnio rozpuszczalne $1000 < K_H < 10000$ [$mol \cdot dm^{-3} \cdot atm^{-1}$], natomiast bardzo dobrze rozpuszczalne odznaczają się stałą K_H powyżej 10000 [$mol \cdot dm^{-3} \cdot atm^{-1}$]. Zatem można stwierdzić, iż zarówno OMC oraz prawie wszystkie produkty jego rozkładu pod wpływem promieniowania UV i nadtlenku wodoru charakteryzują się stałą $K_H < 1000$, świadczącą o bardzo słabej rozpuszczalności i braku możliwości do odparowania. Z kolei kwas 4-metoksy cynamonowego jest bardzo dobrze rozpuszczalny. Słabą rozpuszczalność w wodzie filtra potwierdza również parametr rozpuszczalność w wodzie przy 25 °C.

Zestawiając czas połowicznego zaniku $t_{1/2}$ w jeziorze odnotowano, iż degradacja połowy stężenia będzie trwała dla: OMC - 4,97 doby , 2-etyloheksanolu 15,89 doby,

aldehydu 4-metoksybenzoesowrgo 1,30 doby, estru metylowego kwasu p-metoksybenzoesowego 2,19 doby. Najwyższą wartością charakteryzował się kwas 4-metosycynamonowy, czas jego degradacji w rzece to $1{,}97 \cdot 10^4$ doby.

Biorąc pod uwagę parametr wartość połowicznego zaniku w rzece $t_{1/2}$ OMC (60,23 doby) to jest ona większa od wartości trzech zidentyfikowanych fotoproduktów (EHA, MBA, MBAME). Jednak nie jest tak wysoka jak wartość dla kwasu 4-metosycynamonowego, czas jego degradacji w jeziorze to $2{,}15 \cdot 10^4$ doby.

W tabeli 5 zestawiono także wartość, która charakteryzuje stopień usunięcia każdego ze związków w trakcie oczyszczania ścieków. Odnotowano, że OMC w porównaniu do produktów jego rozkładu jest znacznie bardziej biogedradowalny. Poziom całkowitego usunięcia filtra z oczyszczalni kształtuje się w granicach ok. 90%. Wartość dla 2-etylolohеksanolu, 4-metoksy kwasu cynamonowego, aldehydu 4-metoksybeznzoesowego oraz esteru metylowego kwasu p-metoksybenzoesowego nie przekracza 6%.

Dodatkowo przeglądając dane źródłowe zawierające informacje na temat zanieczyszczeń środowiska, w tym mieszaniny filtrów UV i ich reakcji na zwierzęta można wysnuć wnioski, że produkty degradacji OMC działają szkodliwie w kontakcie ze skórą oraz drażniąco na drogi oddechowe, czy też oczy. Dodatkowo ich obecność może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku, które będą oddziaływać szkodliwie na organizmy żywe [30].

4. Wnioski

Przeprowadzone badania i analizy pozwalają na określenie następujących wniosków:

1. Badany filtr OMC (2-etyloheksylo 4-metoksycynamonian) ulega fotodegradacji pod wpływem promieniowania UV oraz w obecności nadtlenku wodoru.
2. Rozkład związku przebiega szybciej w układzie OMC/UV/H_2O_2 niż w układzie OMC/UV, co może wynikać ze zdolności nadtlenku wodoru do wytwarzania aktywnych rodników hydroksylowych pod wpływem promieniowania UV, które z kolei mogą atakować cząsteczkę filtru.
3. Stężenie czynnika utleniającego ma wpływ na szybkość rozpadu związku. Degradacja związku najszybciej przebiegła w układzie z 10-krotnym nadmiarem H_2O_2.
4. Fotodegradacja związku OMC w metanolu przebiegała szybciej w rozworach o niższym stężeniu.
5. W wyniku rozpadu związku pod wpływem promieniowania UV oraz w obecności H_2O_2 powstają nowe fotoprodukty. Zidentyfikowano: izomer *cis*- estru etyloheksylowego

kwasu 4-metoksy cynamonowego (Z-OMC), 2-etylololoheksanol, kwas 4- metoksy cynamonowy, aldehyd 4-metoksybeznzoesowy oraz ester metylowy kwasu p-metoksybenzoesowego.

6. Produkty przemian OMC ulegają trudniej biodegradacji, aniżeli sam filtr. Świadczy to o tym, iż produkty degradacji będą występowały środowisku o wiele dłużej w porównaniu do badanego filtru.

Literatura

1. Li W., Ma Y., Guo C., Hu W., Liu K., Wang Y., Zhu T.: *Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant.* Water Research 2007, 41, 3506-3512.
2. Schroeder G.: *Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna.* Cursiva 2010.
3. Giokas D. L.., Salvador A., Chisvert A.: *UV filters: From sunscreens to human body and the environment.* Trends in Analytical Chemistry. 2007,Vol.26, No.5, 360-374.
4. Santos A. J. M., Miranda M. S., Esteves da Silva J. C.G., *The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions.* Water Research, 2012, 46, 3167-3176.
5. Nałęcz-Jawecki G., Zawadzki T., Skrzypczak A.: *Substancje promieniochronne a środowisko przyrodnicze.* Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, 2012, 5, 32-39.
6. Ji Y., Zhou L., Ferronato C., Salvador A., Yang X., Marcchovelon J.**:** *Degraation of sunscreen agent 2-phenylobenzimidazole-5-sulfonic acid by TiO_2 photocatalisis: Kinetics photoproducts and comparison to struturally related compounds*. Applied Catalisis B: Environmental, 2013, 140-141, 457-467.
7. Dirtu A.C., Ede N., Malarvannan G., Ionas A.C., Covaci A.: *Analytical methods for selected emerging contaminants in human matrices – a review.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, Volume 404, 2555-2581.
8. Ozaez I., Martinez-Guitarte J.L., Morcillo G.**:** Effects of in vivo exposure to UV filters (4-MBC, OMC, BP-3, 4-HB, OC, OD-PABA) on endocrine signaling genes in the insect Chironomus riparius. Science of the Total Environment, 2013, 456–457,120–126.
9. Kunz P.Y, Fent K.**:** *Estrogenic activity of ternary UV filter mixtures in fish (Pimephales promelas) - An analysis with nonlinear isobolograms.* Toxicology and Applied Pharmacology, 2009, 234, 77–88.

10. Gackowska A., Gaca J.: *Wpływ promieniowania UV na trwałość wybranych filtrów UV.* Chemik 2011, 65, 301-304.
11. Molski M.*: Chemia piękna*. WYD. PWN WARSZAWA 2009. 210-215.
12. Marzec A.: *Chemia kosmetyków, surowce półprodukty, preparatyka wyrobów*. Toruń 2005, 149-153.
13. MRZYCZEK M.: *Badania nad syntezą i właściwościami amfoterycznych 1,3-diketonów.* Praca Doktorska, Gliwice 2012.
14. Lantanowicz L., Latosińska J.: *Promieniowanie UV a środowisko.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
15. Gackowska A., Gaca J., Załoga J.: *Oznaczanie wybranych filtrów UV w próbkach wody.* Chemik 2012, 66, 615-620.
16. Malinka W.: *Zarys chemii kosmetycznej*. Volumed, Wrocław 1999.
17. Chisvert A., Leon- Gonzalez Z., Tarazona I., Salvador A., Giokas D.: *An overview of the analitycal methods for the determination of organic ultraviolet filters in biological fluids and tissues.* Analytica Chemica Acta, 2012, 752, 11-29.
18. Gago-Ferrero P., Diaz-Cruz M.S., Barcelo D.*: An overview of UV-absorbing compounds (organic UV filters) in aquatic biot.,* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, Volume 404, 2597-2610.
19. Chochoł A.: *Wyroby kosmetyczne w świetle nowych uregulowań prawnych ze szczególnym uwzględnieniem obowiązującej nomenklatury surowców kosmetycznych i instytucji zajmujących się ich jakością*. Zeszyty naukowe, 2006, nr 781, str. 42.
20. Straub J.O.: *Concentrations of the UV filter ethylhexyl methoxycinnamate In the aquatic compartment: a comparison of modelled concentrations for Swiss surface waters with empirical monitoring data.* Elsevier, Toxicology Letters, 2002, 131, str. 30-36.
21. Jeon H.K., Chung Y., Ryu J.C..: *Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry*. Elsevier Journal of chromatography, 2006, , Vol. 1131, str. 192-193.
22. Marinenel F., Perez S., Kantiani L., Barcelo D.:*Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment.* Trends in Analytical Chemistry, 2008, Vol. 27, No.11, 991-1007.
23. Zuloaga O., Navarro P., Bizkargtuena E., Iparraguirre A., Vallejo A., Oliverares M., Prieto A..: *Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sluge: A review.* Analytica Chemica Acta 2012, 736, 79-29.

24. Rodil R., Quintana J.B., Concha-Grana E., Lopez- Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez D.: *Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain.*. Chemosphere, 2012, 86, 1040-1049.
25. Gago-Ferrero P., Diaz-Cruz M.S., Barcelo D.: *Fast pressurized liquid extraction with in-cell purification and analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of UV filters and their degradation products in sediments.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, Volume 400, 2195-2204.
26. Leon-Gonzalez Z., Ferreiro-Vera C., Priego-Capote F., Luque de Castreo M.D.: *Targeting metabolomics analysis of sunscreen agent 2-ethylhexyl 4-(N,N-dimethylamino)benzoate in human urine by automated on-line solid-phase extraction – liquid chromatography-tandem mass spectrometry with liquid chromatography- time –off-flight/mass spectrometry confirmation.* Jurnal of Chromatography A, 2011, 20, 3013-3021.
27. Lambropoulou D.A., Giokas D.L.., Sakkas V.A., Albains T.A., Karayannis M.I.: *Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction.* Jurnal of Chromatography A, 2002, 967, 243-252.
28. Fent K, Kunzac P.Y., Gomezd E*: UV Filters in the Aquatic Environment Induce Hormonal Effects and Affect Fertility and Reproduction in Fish.* Chimia, 2008, , Vol. 62, 368-370.
29. Zenkera A., Schmutzb H., Fent K.: *Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples.* Journal of Chromatography A 2008, 1202, 64-74.
30. Kunz P.Y., Fent F: *Estrogenic activity of UV filter mixtures.* Elsevier Toxicology and Applied Pharmacology, 2006, Vol. 217 str. 86-87.
31. Lin J.-Y., Selim M.A., Shea C.R, Grichnik J.M., Omar M.M, Monteiro-Riviere N.A., Pinnell S.R.: *UV photoprotection by combination topical antioxidants vitamin C and vitamin E* , the American Academy of Dermatology,2003 str. 866.
32. Jeon H.K., Sarma S.N., Kim Y.J., Ryu J.C.: *Toxicokinetics and metabolisms of benzophenone-type UV filters in rats.* Elsevier Toxicology, 2008, Vol. 248, str. 89-90.
33. Negreira N., Rodríguez I., Rubí E., Cela R.*: Determination of selected UV filters in indoor dust by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography–tandem mass spectrometry*. Elsevier Journal of Chromatography A, 2009, Vol. 1216, str. 5895-5896.
34. Pattanaargson S., Limphong P.: *Stability of octyl methoxycinnamate and identification of its photo-degradation product.* Int J Cosmet Sci. 2001, 23(3), 153-160.

35. Damiani E., Astolfi P., Giesinger J., Ehlis T., Herzog B., Greci L., Baschong W.:*Assessment of the photo-degradation of uv-filters and radical-induced peroxidation in cosmetic sunscreen formulations.* Free Radic Res., 2010,44(3), 304-312.
36. Pattanaargson S., Munhapol T., Hirunsupachot P., Luangthongaram P.: *Photoisomerization of octyl methoxycinnamate*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 16, 269-274.
37. Vallero D.A.: *Environmental Contaminants: Assessment and Control*. Elsevier, 2004.
38. Krukowski M.: *Zastosowanie modelu Ficka do opisu transportu zanieczyszczeń pasywnych w małej rzece nizinnej*. Przegląd naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, 2005, 31, 76-83.
39. Program Estimation program interface suite.
40. Dąbrowski Ł., Dąbrowska H.: *Diagnozowanie stanu środowiska. Metody badawcze-prognozy: Właściwości fizykochemiczne związków a ich możliwości rozprzestrzeniania się i kumulacji w środowisku*. BTN Bydgoszcz, 2013, 7, s 83-94.
41. Iscan M.: *Hazard identification for contaminants*. Toxicology, 2004, 205, 195-199.
42. http://www.henrys-law.org/.

inż. Weronika Piontek[1], mgr inż. Urszula Świerczek[2], dr Joanna Feder-Kubis[3]
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny
ul. Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50 – 370 Wrocław
e-mail: [1]weronika_piontek@o2.pl

Słodkie ciecze jonowe w ochronie środowiska

Słowa klucze: *organiczne sole, słodziki, biodegradacja, aktywność biologiczna*

Streszczenie: Zanieczyszczenie środowiska jest problemem o charakterze globalnym. Koncentracja wielu toksycznych związków znacznie przewyższa dopuszczalne normy, wpływając na pogorszenie stanu zdrowia ludzi i zwierząt. Młodzi inżynierowie i naukowcy z całego świata pracują nad nowymi, ekologicznymi materiałami, które pomogą zrewolucjonizować przestarzałe technologie zatruwające nasze środowisko. Innowacyjne pomysły mogą znaleźć także zastosowanie w życiu codziennym. Nowym produktom stawiane są więc coraz wyższe wymagania. Muszą one nie tylko doskonale spełniać swoją funkcję, ale charakteryzować się również biokompatybilnością i prośrodowiskowymi właściwościami. Doskonałym przykładem są ciecze jonowe (*ILs*), które zyskały miano „zielonych związków". Niska prężność par, podatność na biodegradację oraz zdolność do recyklingu są dodatkową zaletą tych organicznych soli. Natomiast właściwości fizykochemiczne oraz aktywność biologiczna (bakterio- i grzybobójczość oraz fitotoksyczność) wpływają na liczbę ich potencjalnych zastosowań. Słodkie ciecze jonowe zawierające w części anionowej słodziki (sacharynian, acesulfam, cyklaminian) są substancjami nietoksycznymi i spełniającymi zasady zielonej chemii.

1. Problem zanieczyszczenia środowiska

Przed społeczeństwem XXI wieku stoi wiele problemów i zagrożeń o charakterze globalnym. Współczesność to przede wszystkim intensywna eksploatacja zasobów naturalnych i szkodliwe technologie produkcji, które niewątpliwie mają niekorzystny wpływ na środowisko przyrodnicze oraz życie człowieka [1]. Według raportu Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska dotyczącego stanu środowiska w Polsce na 2014 rok, przekroczone są: limity emisji SO_2, stężenie benzopirenu i pyłów powstających z niepełnego spalania paliw. Do atmosfery w wyniku zużycia węgla kamiennego, ropy naftowej i gazu przedostają się siarczany oraz chlorki, które zakwaszają opady atmosferyczne powodujące erozję lasów. Jakość wód w rzekach spada, a ponad 34% krajowych jezior jest w słabym stanie ekologicznym [2].

Wzrost liczby ludności na świecie (w 2050 roku nawet do 9 mld) oraz podnoszenie się standardów życia w krajach wysokorozwiniętych, wymaga konieczności dostarczania coraz to większych nakładów energetycznych i żywnościowych. Eksploatowane są kurczące się złoża naturalne i generowanych jest znacznie więcej szkodliwych odpadów. Szacuje się, że na dzień dzisiejszy już ok. 30% populacji nie ma dostępu do czystej wody.

XXI wiek jest więc próbą złagodzenia zagrożeń ekologicznych, poszukiwaniem nowych, bezpiecznych i wydajnych technologii, które pozwolą nam ludziom rozwijać się w czystym środowisku i zachować naturalne zasoby Ziemi dla przyszłych pokoleń [3].

1.1. Zielona chemia w służbie człowiekowi

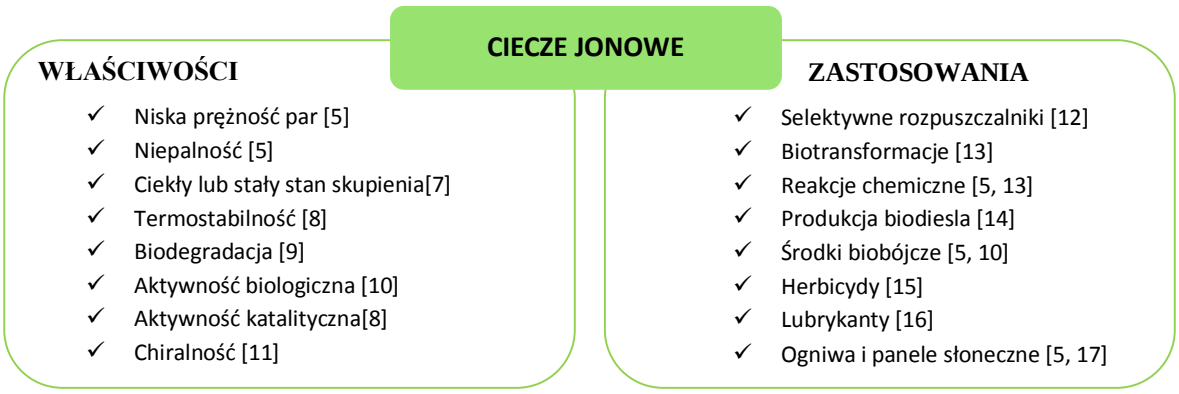
Według opinii publicznej najbardziej szkodliwy jest przemysł chemiczny. Jednak naukowcy z tej właśnie branży jako jedni z pierwszych wyszli z inicjatywa projektu zielonej chemii, który zgodnie ze sformułowanymi zasadami zakłada m. in.: prewencję odpadów, wydajne metody syntezy, zużycie najniższych nakładów energetycznych do otrzymania użytecznego i nietoksycznego produktu z wykorzystaniem odnawialnych i nieszkodliwych materiałów, biodegradację, monitoring i bezpieczeństwo produkcji. Termin „zielona chemia" został po raz pierwszy użyty przez P.T. Antanasa w 1991 r. i wciąż jest drogowskazem dla przyszłych pokoleń chemików [3-4].
Utrzymujący się prośrodowiskowy trend cieszy się ogromnym zainteresowaniem wśród naukowców, co można zaobserwować po ilości publikacji i powstałych czasopism o randze światowej [4].

Postęp cywilizacyjny zmusza więc do niekonwencjonalnych metod walki z zanieczyszczeniami, a jednocześnie produkcji związków chemicznych nietoksycznych dla środowiska oraz biodegradowalnych. Takimi związkami są m.in. ciecze jonowe [5].

2. Ciecze jonowe – ogólna charakterystyka

Ciecze jonowe (*ang. ILs – Ionic Liquids*) są związkami o charakterze jonowym. Ze względu na obecność najczęściej organicznego kationu i organicznego bądź nieorganicznego anionu, związki te zaliczamy do grupy organicznych soli. Charakteryzują się one temperaturą topnienia, nie przekraczającą 100°C [6]. Naukowcy obliczyli, że liczba możliwych par kation-anion sięga 10^{18} [5].

Ilość cieczy jonowych z roku na rok rośnie, a zróżnicowanie w budowie tych związków decyduje o ich wielu zróżnicowanych właściwościach i liczbie potencjalnych zastosowań (Rysunek 1).



Rysunek 1. Przykłady właściwości i zastosowań cieczy jonowych

Choć od odkrycia pierwszej cieczy jonowej minęło ponad 100 lat, nadal otrzymuje się nowe sole o niespotykanych dotąd właściwościach [5]. Do niezwykle interesujących należą związki zawierające naturalne komponenty, np.: mentol [11, 17], borneol [17], aminokwasy [7], a także popularne słodziki jak: sacharynian, acesuflam czy cyklaminian [19, 20]. Nietoksyczność, zdolność do biodegradacji oraz możliwość wielokrotnego recyklingu sprawia, że takie *ILs* są prośrodowiskową alternatywą dla organicznych rozpuszczalników, z którymi walczy większość instytucji ochrony środowiska [21].

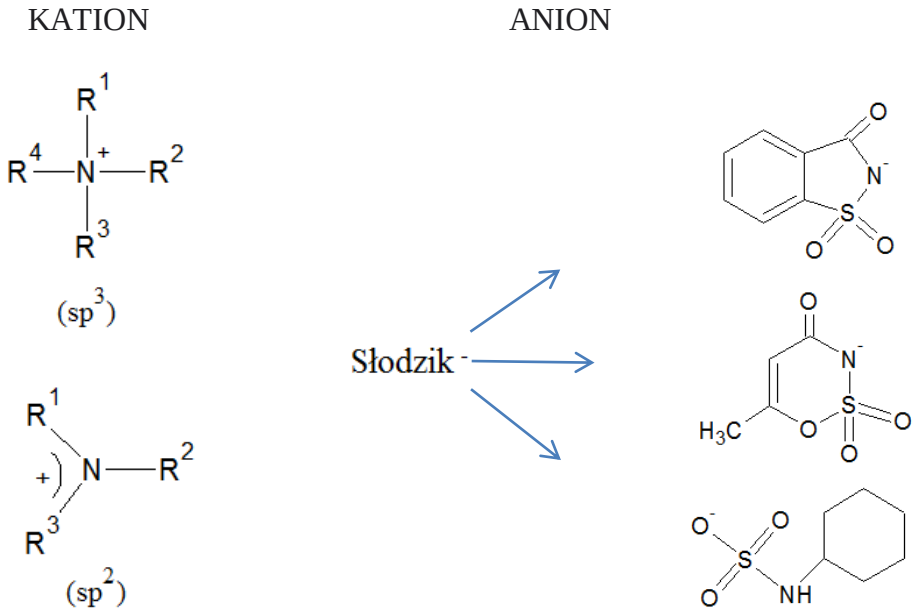
Ciecze jonowe nazywane są „zielonymi rozpuszczalnikami", ponieważ spełniają 6 spośród 12 zasad zielonej chemii. Należą do nich:

- projektowanie produktów,
- wydajność energetyczna,
- ograniczone zużycie niebezpiecznych związków chemicznych,
- kataliza,
- bezpieczniejsze rozpuszczalniki i materiały pomocnicze,
- degradacja.

Stosowanie cieczy jonowych nie powoduje powstawania dużych ilości odpadów i produktów ubocznych. Są dobrymi rozpuszczalnikami, które jednocześnie zapewniają wysoką aktywność katalityczną, ponadto mogą być wielokrotnie wykorzystywane. Cechuje je niska prężność par i niepalność, dzięki czemu nie ulatniają się i nie generują zanieczyszczeń powietrza. Procesy produkcyjne prowadzone są z wysoką wydajnością i selektywnością już w temperaturze pokojowej.

3. Słodkie ciecze jonowe

Słodkie ciecze jonowe to związki zbudowane z kationu amoniowego o hybrydyzacji sp^3 lub sp^2 oraz słodkiego anionu organicznego – sacharynianowego, acesufamowego lub cyklaminianowego.



Rysunek 2. Budowa słodkich cieczy jonowych

Wiele z nich w temperaturze pokojowej występuje w postaci cieczy. Sole ze słodkim anionem zyskują przewagę nad innymi związkami, ponieważ słodziki są substancjami nietoksycznymi i mniej szkodliwymi niż większość anionów powszechnie stosowanych w syntezie cieczy jonowych [na przykład tetrafluoroboran (BF_4^-) czy też heksafluorofosforan (PF_6^-)]. Te słodkie aniony nie biorą udziału w tworzeniu wiązań wodorowych oraz nie wiążą się koordynacyjnie z metalami [19].

3.1. Biodegradacja

Zwiększający się popyt na czwartorzędowe sole amoniowe, do których częściowo należą również ciecze jonowe, związany jest z niekorzystnym wpływem na środowisko naturalne. Związki te przedostając się do wód powierzchniowych czy rzek generują powstawanie piany, która zmniejsza dyfuzję tlenu atmosferycznego. Konsekwencją jest śmierć wielu organizmów wodnych. Dlatego też produkcja tych związków powinna się opierać przede wszystkim na surowcach biodegradowalnych, dzięki czemu nastąpi szybki ich rozkład w przyrodzie oraz nietoksycznych i odnawialnych [22].

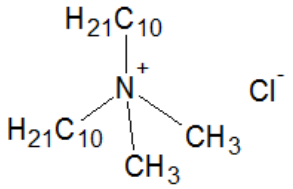
Badania podatności na utlenianie słodkich *ILs* wykazały, że posiadają one zdecydowanie niższe wartości indeksu nadmanganianowego aniżeli krezole, fenol czy kwasy humusowe. Niska wartość tego parametru świadczy o podatności związków na działanie manganianu(VII) potasu. Ilość zużytego czynnika utleniającego rośnie wraz ze wzrostem atomow węgla w cząsteczce. Związki posiadające układy aromatyczne również wymagają większej ilości utleniacza, co związane jest z reakcją rozerwania pierścienia [23].

Biodegradacja, rozumiana jako proces chemicznej degradacji, głównie za sprawą enzymów, może przebiegać w warunkach aerobowych i anaerobowych [22]. Dowiedziono, iż sole alkilotrimetyloamoniowe są częściowo rozkładane w powierzchniowych i przydennych warstwach rzek [24]. W warunkach osadu czynnego w biologicznych oczyszczalniach ścieków mogą być degradowane dzięki procesom *N*-dealkilowania i *N*-demetylowania [25].

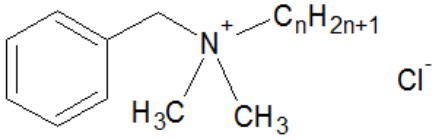
3.2. Aktywność biologiczna

Aktywność biologiczną bada się w stosunku do bakterii, wirusów i grzybów, ponieważ cechuje je duża różnorodność, prosta budowa i szybki wzrost. Słodkie ciecze jonowe należą do związków bakterio- i grzybostatycznych oraz biobójczych [26]. Mogą być zatem stosowane jako środki dezynfekujące, ale nie powinny tym samym stanowić zagrożenia dla środowiska ludzi i zwierząt [27].

Działanie bakteriobójcze i bakteriostatyczne słodkich *ILs* jest zbliżone do środków chemicznych popularnie dostępnych na rynku: chlorku didecylodimetyloamoniowego [DDA][Cl] oraz chlorku benzalkoniowego [BA][Cl].



Rysunek 3. [DDA][CL]



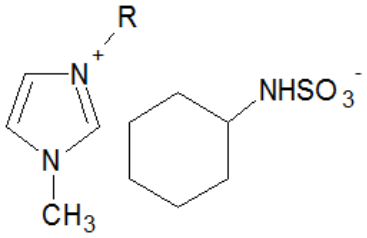
Rysunek 4. [BA][Cl]

Nie obserwuje się dużych różnic w wartościach MBC (najmniejszego stężenia biobójczego) i MIC (najmniejszego stężenia hamującego wzrost mikroorganizmów) pomiędzy słodkimi *ILs*, a [DDA][Cl] i [BA][Cl]. Najlepsze właściwości bakteriobójcze wykazuje [DDA][Sac] – 29,9 ppm, a bakteriostatyczne [BA][Sac] – 8,0 ppm, podczas gdy właściwości bakteriobójcze [DDA][Cl] i [BA][Cl] wynoszą odpowiednio 26,6 ppm oraz 32,9 ppm, a właściwości bakteriostatyczne tych związków wynoszą odpowiednio: 3,8 ppm i 4,4 ppm [28].

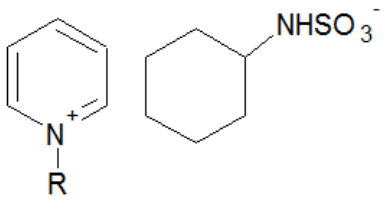
Aktywność mikrobiologiczna słodkich *ILs* rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, lecz jest mniejsza od wartości jaką posiada chlorek benzalkoniowy. Dlatego skuteczniejsze w działaniu są związki o dłuższych łańcuchach [23].

3.3. Aktywność deterentna i fitotoksyczność

Badania wykazały, że słodkie ciecze jonowe posiadają doskonałe właściwości deterentne i mogą służyć jako substytut azadirachtyny (naturalnego pestycydu posiadającego silne właściwości owadobójcze). Obserwuje się wzrost aktywności owadobójczej waz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego soli imidazoliowych i pirydyniowych [23].



Rysunek 5. Cyklaminian imidazoliowy



Rysunek 6. Cyklaminian pirydyniowy

Aktywność deterentna cyklaminianu 1-heksadecylopirydyniowego oraz cyklaminianu didecylodimetyloamoniowego wobec larw i chrząszczów jest taka sama lub nieco wyższa aniżeli azadirachtyny [26].

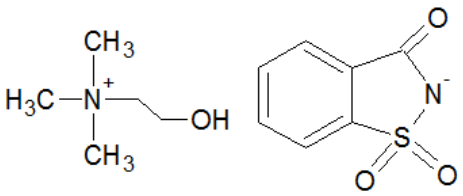
W Polsce nie ma zarejestrowanych insektycydów z azadirachtyną ze względu na skomplikowaną budowę, wysokie koszty izolacji, wrażliwość na światło i niską stabilność (3-6 dni). Dlatego naukowcy ciągle poszukują substancji posiadających analogiczne właściwości. Alternatywą przyszłości mogą stać się słodkie ciecze jonowe [23, 29].

Cyklaminiany pirydyniowe i imidazliowe badano również pod kątem fitotoksyczności wobec pieprzycy siewnej *(Lepidium sativum).* Najbardziej fitotoksyczny okazał się cyklaminian benzalkoniowy, a najmniej cyklaminian 3-butylo-1-metyloimidazoliowy. Trudno jednoznacznie określić wpływ słodkich cieczy jonowych na rośliny, jednak rzadko obserwuje się zależność długości łańcucha alkilowego na działanie toksyczne. Dlatego też na słodkie ciecze jonowe można również spoglądać przez pryzmat przyszłych herbicydów [23].

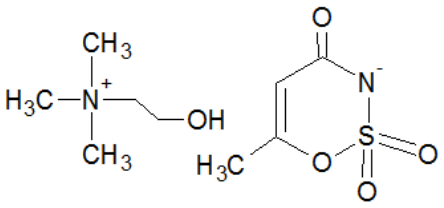
3.4. Słodkie sole choliny

Sacharynian choliny i acesulfam choliny to przykłady hydrofilowych cieczy jonowych o bardzo niskiej toksyczności. Związane jest to z obecnością nietoksycznego kationu – choliny, odpowiedzialnej za biosyntezę lecytyny oraz anionu – nieszkodliwego

słodzika. Słodkie sole choliny są dwa razy mniej toksyczne niż sole pirydyniowe i cztery razy mniej niż imidazoliowe. Związki te nazywane są „zielonymi cieczami jonowymi", które wykorzystuje się jako substancje słodzące w przemyśle oraz jako dodatki do pasz zwierzęcych [30].



Rysunek 7. Sacharynian choliny



Rysunek 8. Acesulfam choliny

Stosunkowo nową rodziną związków są słodkie sole z kationem będącym pochodną choliny. Są to m.in. acesulfamy alkoksymetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowe czy też acesulfamy alkoksymetylo(2-dekanoilooksyetylo)dimetyloamoniowe, które charakteryzuje aktywność biologiczna i znaczne właściwości deterentne. Niewykluczone, że w przyszłości powstanie nowa generacja syntetycznych środkow odstraszających owady.

Niektóre z takich pochodnych, w połączeniu ze specyficznymi imidami, mogą być wykorzystywane jako zamienniki płynów do balsamowania i przechowywania tkanek – co zastąpi szkodliwą i toksyczną formalinę [31].

4. Wnioski

1. Słodkie ciecze jonowe są związkami nietoksycznymi, dlatego ich zastosowanie zdecydowanie zmniejsza niekorzystny wpływ na środowisko naturalne . Ponadto sole te są biodegradowalne. Technologia XXI wieku opiera się na zasadach zielonej chemii: na tworzeniu związków nietoksycznych i podatnych na utlenianie.
2. Aktywność mikrobiologiczna i deterentna słodkich cieczy jonowych jest bardzo zbliżona do środków chemicznych powszechnie dostepnych na rynku. Stosowanie tych związków jako preparatów dezynfekujących i owadobójczych jest biokompatybilne ze środowiskiem naturalnym. Słodkie ciecze jonowe stanowią bardzo obszerną grupę związków, dlatego są dobrą alternatywą gdy mikroorganizmy wykażą oporność na stosowane obecnie środki biobójcze.
3. Słodkie sole choliny nazywane są „zielonymi cieczami jonowymi", ponieważ spełniają wymagania chemii przyjaznej środowisku naturalnemu. Ze względu na to, że zawierają naturalny komponent choliny charakteryzują się bardzo niską toksycznością. Pochodne

choliny w połączeniu z anionem acesulfamowym są niezwykle dobrze zapowiadającą się alternatywą przyszłości dla insektycydów.

4. Modyfikacje strukturalne kationów w cieczach jonowych w połączeniu ze słodkimi anionami, zapewniają otrzymanie niezwykle szerokiego wachlarza soli organicznych. Ich niska toksyczność i biodegradowalność, ciekawe właściwości oraz szeroki zakres zastosowań sprawia, że słodkie ciecze jonowe zyskują i będą zyskiwały coraz większe uznanie.

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Literatura

1. Jeżowski P.: *Ekonomiczne problemy ochrony środowiska i rozwoju zrównoważonego XXI wieku.* Oficyna Wydawnicza SGH, Warszawa 2007.
2. Raport Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska: *Stan Środowiska w Polsce, Raport 2014*, Biblioteka monitoringu środowiska, Warszawa 2014.
3. Burczyk B.: *Zielona chemia, Zarys,* Oficyna Wydawnicza PWR, Wrocław 2014.
4. Linthorst J. A.: *An overview: origins and development of green chemistry, Foundations of Chemistry* 12, 2010, 55-68.
5. Freemantle M.: *An introduction to ionic liquids*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2010.
6. Wasserscheid P., Keim W.: *Ionic liquids – New "Solution" for transition metal catalysis*, Angewandate Chemie – International Edition, 39, 21, 2000, 3773-3789.
7. Fukumoto F., Yoshizawa M., Ohno H.: *Room Temperature Ionic Liquids from 20 Amino Acids*, Journal of The Amertcan Chemical Society, 127, 2005, 2398-2399.
8. Wasserscheid P., Welton T.: *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinhelm 2002.
9. Gathergood N., Garcia M. T., Scammells P. J.: *Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, prelimitary targets and evaluation*, Green Chemistry, 6, 2004, 166-175.
10. Feder-Kubis J., Tomczuk K.: *The effect of the cationic structures of chiral ionic liquids on their antimicrobial activities*, Tetrahedron Letters, 69, 2013, 4190-4198.
11. Feder-Kubis J., Kubicki M., Pernak J.: *3-Alkoxymethyl-1-(1R,2S,5R)-(–)-menthoxy-methylimidazolium salts-based chiral ionic liquids*, Tetrahedron: Assymetry, 21, 2010, 2709–2718.

12. Usuki T., Yasuda N., Yoshizawa-Fujita M.: *Extraction and isolation of shikimic acid from Ginkgo biloba leaves utilizing an ionic liquid that dissolves cellulose*, Chemical Communications, 47, 2011, 10560–10562.
13. Dominquez de Maria P.: *Ionic liquids in biotransformations and organocatalysis*, Wiley, New Jersey 2012.
14. Andreani L., Rocha J. D.*: Use of ionic liquids in biodiesel production: A review,* Brazilian Journal of Chemical Engineering, 29, 1, 2012, 1 – 13.
15. Pernak J., Niemczak M., Giszter R.: *Glyphosate-based herbicidal ionic liquids with increased efficacy*, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2, 12, 2014, 2845-2851.
16. Somers A. E., Howlett P. C., MacFarlane D. R.: *A Review of Ionic Liquid Lubricants*, Lubricants, 1, 2013, 3-21.
17. Marszałek M., Arendse F. D., Decoppet J-D.: *Ionic liquids-sulfolane composite electrolytes for high-performance and stable dye-sensitized solar cells*, Advanced Energy Materials, 4, 2014, 1301235-1301243.
18. Matos R. A. F., Andrade C. K: *Synthesis of new chiral ionic liquids based on (–)-menthol and (–)-borneol*, Tetrahedron Letters, 49, 2009, 1652–1655.
19. Freemantle M.: *Sweetener for ion liquids. Novel designer solvents are derived from anions of sugar substitutes*, Chemical and Engineering News, 82, 2004, 10.
20. Pernak J., Wasiński K., Praczyk T., Nawrot J., Cieniecka-Rosłonkiewicz A., Walkiewicz F., Materna K.: *Sweet ionic liquids-cyclamates: Synthesis, properties, andapplication as feeding deterrents*, Science China Chemistry, 55, 2012, 1532-1541.
21. Cvjetko Bubalo M., Radosević K., Radojčić Redovniković I., Halambek J., Gaurina Srček V.: *A brief over view of the potential environmental hazards of ionic liquid,* Ecotoxicology and Environmental Safety, 99, 2014, 11-12.
22. Zieliński R.: *Surfaktanty : budowa, właściwości, zastosowania*, Wyd. UE, 2009.
23. Wasiński K.: *Otrzymanie i właściwości słodkich cieczy jonowych,* Praca doktorska pod kierunkiem J. Pernaka, Politechnika Poznańska, 2013.
24. Larson R. J., Vashon R. D.: *Adsorption and biodegradation of cationic surfactant ratory and environmental systems,* Developments in Industrial Microbiology, 24, 1983, 425-434.
25. Nishiyma N., Toshima Y., Ikeda Y.: *Proc. 4th World Surfactants Congress*, Barcelona 4 ,1996, 426.
26. Pernak J., Wasiński K., Praczyk T., Nawrot J., Cieniecka-Rosłonkiewicz A., Walkiewicz F., Materna K.: *Sweet ionic liquids-cyclamates: Synthesis, properties, andapplication as feeding deterrents*, Science China Chemistry, 55, 2012, 1532-1541.

27. Zmysłowska I: *Mikrobiologia ogólna i środowiskowa*, Wyd. Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, 2009.
28. Hough –Troutman W. L., Smiglak M., Griffin S., Reichert W. M., Mirska I., Jodynis-Liebert J., Adamska T., Nawrot J., Stasiewicz M., Rogers R. D., Pernak J.: *Ionic liquids with dual biological function: sweet and anti-microbial, hydrophobic quaternary ammonium-based salts,* New Journal of Chemistry, 33, 2009, 26- 33.
29. Ciesielska J., Malusà E., Sas-Paszt L.: *Środki ochrony roślin stosowane w rolnictwie ekologicznym,* Skierniewice, 2011.
30. Nockemann P., Thijs B., Driesen K., Janssen C. R., Van Hecke K., Van Meervelt L., Kossmann S., Kirchner B., Binnemans K.: *Choline Saccharinate and Choline Acesulfamate: Ionic Liquids with Low Toxicities,* Journal of Physical Chemistry B, 111, 2007, 5254-5263.
31. Pernak J., Syguda A., Mirska I., Pernak A., Nawrot J., Prądzyńska A., Griffin S. T., Rogers R. D.: *Choline-Derivative-Based Ionic Liquids,* Chemistry – A European Journal, 13, 2007, 6817 – 6827.

dr hab. inż. Elżbieta Skorbiłowicz[1], dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz[2]
inż. Emilia Zamojska[3], inż. Paulina Wójtowicz[4]
Politechnika Białostocka
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45 A, 15-354 Białystok
e-mail: [1]e.skorbiłowicz@pb.edu.pl, [2]m.skorbiłowicz@pb.edu.pl,
[3]ezamojska1992@gmail.com , [4]paulinawojtowicz92@wp.pl

Metale ciężkie w środowisku wodnym

Słowa klucze: *metale ciężkie, wody powierzchniowe, osad denny, makrofity*

Streszczenie: Metale ciężkie stanowią poważne zagrożenie środowiska ze względu na ich toksyczne oddziaływanie na poszczególne elementy środowiska i bioakumulację. W ciągu ostatnich lat przeprowadzono szereg badań na temat źródeł i emisji metali do atmosfery, hydrosfery i pedosfery oraz transportu metali poprzez te elementy środowiska. W pracy szczególną uwagę zwrócono na źródła zanieczyszczeń metalami ciężkich oraz na zachowanie się ich w środowisku wodnym.

1. Wstęp

Metalami ciężkimi definiuje się metale, których ciężar właściwy przekracza 5g/cm^3. Mianem metali ciężkich określa się mangan, kobalt, nikiel, chrom, kadm, ołów, żelazo, cynk, cyna, złoto, rtęć, miedz, srebro, a także metale lekkie – glin i półmetal arsen. Niektóre z pośród wymienionych metali w śladowych ilościach są potrzebne do prawidłowego funkcjonowania organizmów (Cu, Zn), ale większość z nich przyczynia się do rozwoju wielu chorób organizmów żywych, m.in. Pb, Cd, As. Na zagrożenia, jakie niesie za sobą występowanie metali ciężkich w środowisku, zaczęto zwracać uwagę dopiero w latach 50 XX w. Był to przełomowy okres intensyfikacji badań, do których przyczyniły się śmiertelne przypadki zatruć odnotowane w Japonii. Uzasadniona obawa zapoczątkowała wśród naukowców podjęcie badań nad specyfiką metali ciężkich i ich występowaniem w ekosystemach wodnych [1, 2]. Wiedza o wpływie metali ciężkich na zdrowie i stan zanieczyszczenia środowiska jest dzisiaj dość zaawansowana, chociaż mniej jest informacji na temat migracji metali poprzez poszczególne elementy środowiska. Niniejsza praca przedstawia i analizuje główne źródła zanieczyszczeń metali oraz ich zachowanie w środowisku wodnym.

2. Źródła zanieczyszczeń metalami ciężkimi środowiska wodnego

Najprostszym podziałem źródeł zanieczyszczeń metalami w ekosystemie wodnym jest podział na źródła naturalne i antropogeniczne [3].

Naturalnymi źródłami zanieczyszczeń są niesione przez wodę zawiesiny i inne większe cząstki stałe opadające i osadzające się na dnie. Ich występowanie i właściwości, uzależnione są od warunków geochemicznych zlewni i podatności koryta rzeki na erozję. Na terenach zindustrializowanych, skład chemiczny osadów zależy od struktury chemicznej skał występujący na obszarze zlewni rzeki. Metale mogą przedostawać się do środowiska wodnego także z podłoża geologicznego, co jest przyczyną zwiększonego stężenia metali na obszarach rudonośnych. Zanieczyszczenia najaktywniej akumulują się w najdrobniejszej pyłowo – iłowej frakcji osadów. Gromadzone w osadach dennych metale stają się nie tylko przyczyną skażenia wód powierzchniowych, ale stwarzają ryzyko zanieczyszczenia wód podziemnych [3, 4].

Naturalnym źródłem decydującym o obecności pierwiastków w wodach jest proces ługowania i wietrzenia skał, zawierających w swoim składzie związki określonych metali [5]. Wody przepływające przez obszary torfowe i bagiennie również będą zawierały śladowe ilości metali [6].

Podwyższone zawartości omawianej grupy pierwiastków w środowisku wodnym są jednak w dużym stopniu związane z antropogenicznymi źródłami zanieczyszczeń, zlokalizowanymi w zlewni. Głównie jest to przemysł oraz spływy z terenów użytkowanych w sposób rolniczy [7]. W większości przypadków metale występujące w ekosystemach wodnych pochodzą ze ścieków przemysłowych lub przemysłu, który je przetwarza [8] i odnotowuje się ich podwyższone zawartości. Metale mają zastosowanie w przemyśle papierniczym, organicznym, petrochemii i w produkcji nawozów sztucznych. Istotnymi przemysłami wytwarzającymi zanieczyszczenia zawierające metale są również przemysł rafineryjny, samochodowy, lotniczy oraz stalownie i odlewnie. We wspomnianych przemysłach zastosowanie znajdują głównie chrom, miedz, rtęć, ołów, nikiel, cynk, cyna i żelazo. Chrom, jako jedyny z metali znajduje swoje zastosowanie również w produkcji szła, tekstyliów i cementu [1, 3, 9].

Na obszarach zindustrializowanych, źródłem metali ciężkich są zakłady zajmujące się wydobyciem surowców – metali i ich związków, a także ich obórką. Do źródeł zanieczyszczeń metalami należy również zaliczyć zakłady wytwórcze, które wykorzystują

metale w swoich procesach technologicznych i produkcyjnych. Ze wspomnianych zakładów zanieczyszczenia wraz ze ściekami trafiają do cieków wodnych.

Istotnym problemem są wody kopalniane i ścieki pochodzące z przemysłu metalurgicznego związanego ze wzbogacaniem rud, trawialniami, zakładami galwanotechnicznymi oraz przedsiębiorstwami produkującymi pigmenty, garbniki oraz katalizatory [5].

Znaczącym źródłem zanieczyszczeń metalami jest także rolnictwo, w którym powszechnie stosowane są nawozy sztuczne i środki ochrony roślin, których składniki dostają się do cieków wraz ze spływem powierzchniowym. Mechanizacja rolnictwa także przyczynia się do zanieczyszczania środowiska ołowiem, pochodzącym ze spalin emitowanych z ciężkiego sprzętu, powszechnie stosowanego w rolnictwie [9].

Ścieki bytowo – gospodarcze i miejskie także wprowadzają metale do środowiska wodnego. Bardzo często nielegalnie trafiają do cieków wodnych, a metale związane są z ich głównymi składnikami takimi jak fekalia, zużyte środki czystości, związki organiczne, a także organizmy chorobotwórcze – bakterie, grzyby, wirusy i jaja pasożytów. Ścieki miejskie stanowiące mieszaninę ścieków bytowo – gospodarczych, przemysłowych i opadowych mogą transportować do wód jeszcze większe ilości metali [9].

Powodem obecności metali ciężkich w środowisku może być również korozja rurociągów, wykonanych z surowców, w których skład wchodziły metale lub zbiorników pokrytych farbami zawierającymi wspomniane pierwiastki [6].

Duże zawartości metali ciężkich zawierają także osady ściekowe. Woźniak, Żygadło i Latosińska (2004) dokonały oceny stabilności osadów ściekowych, składowanych w naturalnych warunkach środowiskowych. Przeprowadzone badania wykazały, że najbardziej podatne na wymywanie są żelazo i chrom.

Zagrożenia związane ze skażeniem wód powierzchniowych metalami, szczególnie jonami kadmu i miedzi, niosą za sobą także odcieki z wysypisk śmieci, które spływają do cieków wodnych. Wody odciekowe powstają wskutek opadów atmosferycznych i przemian biochemicznych zachodzących w nagromadzonych odpadach. Odcieki zasobne są często nie tylko w metale ciężkie, ale również w dioksyny i furany. Metale ciężkie występować mogą także w postaci połączeń kompleksowych, wodorotlenków lub jonów metali [10].

Źródłami metali w środowisku wodnym będą również zanieczyszczenia pochodzące ze szlaków komunikacyjnych, głównie jest to emisja spalin samochodowych i wycieki substancji ropopochodnych [6, 11, 12]. Komunikacja dostarczała do środowiska głównie ołów, mogący migrować do wód gruntowych. Współcześnie problem ten stopniowo zanika ze

względu na stosowanie paliw bezołowiowych oraz katalizatorów spalin w pojazdach samochodowych. Oprócz gazów powstających w procesie spalania spalin, zanieczyszczenia powstają także poprzez ścieranie opon, zużywanie się elementów silnika i innych układów mechanicznych pojazdów [9].

3. Występowanie metali w wodach powierzchniowych

Wody powierzchniowe należą do lądowej części hydrosfery. Wypływy wód podziemnych określane są mianem obiektów punktowych. Cieki utworzone w sposób naturalny i sztuczny zaliczane są do obiektów liniowych, natomiast obiekty obszarowe to głównie zbiorniki wodne – naturalne i sztuczne, ale także obszary zabagnione, lodowce i wieczne śniegi [13]. Spośród wszystkich obiektów należących do hydrosfery, najbardziej zróżnicowane pod względem składu chemicznego i biologicznego, są rzeki. Głównymi czynnikami kształtującymi cieki wodne są przede wszystkim tereny o różnej budowie geologicznej, przez które przepływają rzeki, ale także sektor bytowo – gospodarczy, przemysł i rolnictwo, w którym stosuje się nawozy mineralne i środki ochrony roślin [5]. Obiekty wodne mają ogromne znaczenie w rozwoju cywilizacji i kształtowaniu powierzchni lądów, jednak udział ich objętości w stosunku do całkowitych zasobów wodnych Ziemi, jest niewielki [14]. Niezbędna jest zatem ciągła kontrola stanu jakościowego i ilościowego wód powierzchniowych w Polsce.

Formy występowania metali w wodach powierzchniowych zależą głównie od jej składu chemicznego [5]. Sole metali i kompleksy metaloorganiczne występują w formie rozpuszczonej, natomiast metale w formie nierozpuszczonej przyjmują postać tlenków. Obecność metali w wodach powierzchniowych należy wiązać z odczynem wody – im zawartość jonów wodorowych w wodzie będzie większa, tym rozpuszczalność także będzie rosła [15].

Metale wiążą się w kompleksy z substancją organiczną i minerałami ilastymi, szczególnie w środowisku kwaśnym [16]. Mogą przedostawać się do środowiska wodnego wraz z zawiesinami. Pierwiastki adsorbowane są na ich powierzchni lub mogą być wbudowane w biomasę [17]. Zdolność metali do łączenia się z innymi związkami, przyczynia się do ich akumulacji w środowisku, negatywnie wpływając na rozwój ekosystemów. Wiąże się z przedostawaniem się ich wraz z łańcuchem troficznym, do organizmu człowieka powodując chroniczne lub ostre schorzenia [1, 21]. Obecność metali w wodach naturalnych jest niewielka, jednak ze względu na toksyczne i rakotwórcze właściwości, ich dopuszczalne zawartości w wodzie są prawnie regulowane [6]. Są to pierwiastki niebezpieczne i silnie

chorobotwórcze – kumulują się w organizmach żywych i są inhibitorem w biochemicznych procesach rozkładu substancji organicznych. Powodują obniżenie sprawności pracy biologicznych oczyszczalni ścieków oraz negatywnie wpływają na proces samooczyszczania zbiorników wód powierzchniowych. Obecnie należą do grupy substancji priorytetowych.

Badania przeprowadzane na świecie, dotyczące obecności metali w wodach powierzchniowych wykazały dużą różnorodność, która uzależniona była głównie od źródeł zanieczyszczeń, budowy zlewni i warunków klimatycznych, występujących na badanym obszarze. Samecka – Cymerman, Kolon, i Kempers (2002) przeprowadzili ocenę jakości wód strumieni odprowadzających, przepływających przez Erzgebirge we wschodnich Niemczech. Na podstawie wyników badań wywnioskowano, że stężenia wszystkich badanych metali ciężkich – Ni, Cr, Co, Zn, Mn, Pb, Cd, Cu, Ba, Al, i V (oprócz Sr) występują na podwyższonym poziomie [19]. Hong Yao i Xin Qian (2014) – naukowcy z Nanjing University, przeprowadzili badania dwóch chińskich rzek – Wusong i Taipu. Cieki wodne zostały przebadane pod kątem występujących w środowisku wodnym metali ciężkich. Zbadane próbki wód powierzchniowych wykazały, że stężenie metali na terenach zurbanizowanych były nawet dwa razy większe niż na obszarach naturalnych, objętych ochroną. Przeprowadzone badania pozwoliły określić poziom skażenia metalami rzeki Taipu jako niski, natomiast w wodach rzeki Wusong stwierdzono skażenie metalami ciężkimi na poziomie umiarkowanym. Yao (2014) mianem pierwiastków, stwarzających największe zagrożenie dla wód powierzchniowych określił miedź (Cu), nikiel (Ni), ołów (Pb) i kadm (Cd).

4. Metale w osadach dennych

Osadami dennymi określa się materię zalegającą na dnie cieku lub zbiornika wodnego, która znalazła się na nim wskutek sedymentacji cząstek stałych obecnych w wodzie. Osady stanowią istotną część środowiska cieku lub zbiornika wodnego, stwarzają organizmom niezbędne do życia warunki, ale także mają zdolność akumulowania wielu niebezpiecznych związków, takich jak metale i metale ciężkie [20]. W skład osadu dennego wchodzą części mineralne (iły, piaski, żwiry) oraz części organiczne (drobno – i grubocząsteczkowa materia organiczna). Akumulowany materiał jest na stałe lub czasowo wyeliminowany z obiegu materii w ekosystemie wodnym [3, 18]. Do naturalnych czynników mających wpływ na skład osadów należy budowa geologiczna zlewni i warunki klimatyczne, które wpływają na przemieszczanie się metali w środowisku wodnym [3]. Dużą zawartość pierwiastków śladowych w osadach dennych można powiązać z wietrzeniem lub erozją złóż mineralnych,

które mogą znajdować się na obszarze zlewni [3, 21]. Analiza składu chemicznego osadu umożliwia odkrycie tajników zanieczyszczenia środowiska metalami. Dokładna obserwacja zachowań metali w osadach dennych umożliwia ocenę zanieczyszczenia antropogenicznego rzek i zbiorników wodnych [3, 16, 22].

Ze względu na nieuniknione oddziaływanie osadów dennych na cały ekosystem wodny, odgrywają one bardzo istotną rolę hydrologiczną, geomorfologiczną i ekologiczną w funkcjonowaniu zlewni rzeki. Elementem mającym wpływ na obecność i stężenie metali w środowisku wodnym jest mobilność osadów. Obserwuje się, że zmiany klimatu mogą wpływać na uwarunkowania hydrologiczne, a także na przemieszczanie się osadów [20].

Metale mają zdolność migracji między osadem a wodą nawet po wyeliminowaniu pierwotnych źródeł zanieczyszczeń [23]. Stopień zanieczyszczenia osadów jest uzależniony od intensywności jego zanieczyszczania od okresu historycznego aż do chwili obecnej [20]. Metale ciężkie, których źródłem są zanieczyszczenia antropogeniczne mają zdolność szybszego rozpuszczania i adsorbowania przez osad, ponieważ występują w formach bardziej wrażliwych na działanie kwasów mineralnych i chelatujących związków organicznych [22].

Metale ciężkie związane w procesie adsorpcji łatwo przechodzą do środowiska wodnego. Zmiany stężenia chlorku sodu lub zawartości związków kompleksujących obecnych wśród zanieczyszczeń mogą przyczyniać się do uwolnienia zaadsorbowanych metali ciężkich do toni wodnej. Organizmy żywe skażone metalami także mają wpływ na migrację metali z wody do osadów dennych. Po obumarciu organizmów następuje ich rozkład na dnie cieku i zgromadzone metale przechodzą bezpośrednio do wody lub przekształcają się w formy nierozpuszczalne. Metale mogą tworzyć związki słabo rozpuszczalne lub mogą być unieruchomione w sieci krystalicznych krzemianów. Taka postać występowania metali nie stwarza zagrożenia dla środowiska. Do określenia ryzyka skażenia metalami opracowano analizę opierającą się na ekstrakcji sekwencyjnej polegającej na wymywaniu metali z osadu specjalnymi ekstrahentami. Metoda ta umożliwia poznanie chemicznej formy występowania metali [24].

Ramowa Dyrektywa Wodna przedstawia spis substancji priorytetowych niebezpiecznych dla środowiska. Na liście RWD wśród metali znalazły się Hg, Pb, Cd, Cu, Ni. Kadm i rtęć określone zostały mianem niebezpiecznych substancji priorytetowych. Podstawą osiągnięcia dobrego stanu ekologicznego wód jest wyeliminowanie antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń osadów. Konieczne jest dążenie do absolutnej eliminacji źródeł zanieczyszczeń metalami, ponieważ są one wyjątkowo toksyczne dla całego środowiska przyrodniczego [20, 25].

5. Makrofity jako wskaźnik zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi

Makrofity to rośliny zasiedlające środowisko wodno – lądowe. Organizmy te charakteryzują się rozmiarami o co najmniej kilku milimetrach, a także systemem korzeniowym umożliwiającym przytwierdzenie do dna cieku. Makrofity odgrywają istotną rolę w środowisku, dostarczając znaczącą ilość substancji organicznej. Porównywalnie ważną rolę odgrywają w tworzeniu bioróżnorodności i zróżnicowaniu środowiska. Substancja organiczna produkowana przez makrofity zależy od intensywności rozwoju tych roślin na jednostkę dna oraz powierzchnię strefy płytkiej przez nie zasiedlonej [26].

Makrofity stanowią doskonały materiał do oceny stanu ekologicznego zbiorników i cieków wodnych, a także mogą posłużyć do zbadania zanieczyszczeń cieków lub zbiorników metalami ciężkimi. Akumulacja metali w roślinach wodnych jest procesem złożonym, który zależy od gatunku roślinności, rodzaju pierwiastka, a także od wielu czynników biotyczych i abiotycznych takich jak odczyn, potencjał redoks, temperatura i jony rozpuszczone w wodzie [22].

Zbyt duża zawartość metali w środowisku wodnym warunkuje zachowanie makrofitów. Kadm, ołów i rtęć są dla roślin wyjątkowo toksyczne i mogą prowadzić do nieodwracalnych zmian w organizmie rośliny. Metale mogą przyczyniać się do zmian w procesach fizjologicznych rośliny, co może spowodować zablokowanie wzrostu i zdolności pobierania składników pokarmowych, co skutkuje chlorozą i nekrozą. Reakcja rośliny na metale ciężkie zależy od jej gatunku. Zbyt duże zawartości metali mają wpływ na zmiany w mitochondriach, powodując zwiększanie ich objętości i redukując liczbę grzebieni, co ma negatywny wpływ na procesy oddychania. Metale zmieniają właściwości błon, oddziaływają na białka i lipidy błony. Kadm ma zdolność aktywowania kwaśnej fosfatazy, co uwalnia HPO_4^{-2} z fosfolipidów, powodując rozkład błon komórkowych. Metale ciężkie negatywnie oddziałują na metabolizm azotowy, mogą też intensyfikować syntezę aktywnych form tlenu [27].

Makrofity są materiałem wykorzystywanym do badań środowiskowych na całym świecie. Ahmet Sasmaz (2008) podjął się sprawdzenia obecności metali ciężkich w cieku wodnym Kehli przepływającym przez równinę Uluova, zlokalizowaną na zachód od Elazig, w Turcji, wykorzystując pałkę szerokolistną (*Typha latifolia L.*). Badaniom, oprócz rośliny, został poddany również osad rzeczny. W pobranych próbach oznaczone zostały m.in. Zn, Ni, Cu, Pb, Co, Mn i Cd. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że metale

najintensywniej kumulują się w korzeniach rośliny. Stopień migracji metali, z wyjątkiem chromu, z części podziemnych do łodygi i liści jest niewielki [19].

Podsumowanie

Intensywny rozwój cywilizacji przyczynił się do wciąż pogłębiającego się zanieczyszczenia środowiska wodnego metalami ciężkimi. Niebezpieczeństwo, jakie niosą ze sobą zbyt duże zawartości występujących w ekosystemach wodnych metali ciężkich, przyczyniło się do dynamicznego rozwoju badań dotyczących obecności metali w poszczególnych elementach środowiska. Niektóre z pierwiastków zaliczanych do grupy metali są w niewielkich ilościach konieczne do prawidłowego rozwoju i funkcjonowania organizmów żywych. Metale posiadają jednak zdolność do akumulacji, co stwarza niebezpieczeństwo skażenia środowiska i rozwoju wielu chorób organizmów żywych.

W celu określenia migracji zanieczyszczeń w środowisku wodnym konieczna jest kontrola wszystkich jego elementów – wód powierzchniowych, osadów dennych oraz makrofitów. Zaobserwować można istotne współzależności między występowaniem metali w poszczególnych komponentach środowiska wodnego, co związane jest z występowaniem wspólnych źródeł zanieczyszczeń metalami, negatywnie wpływających na stan jakości środowiska. Pomimo istnienia naturalnych źródeł przyczyniających się do przedostawania się metali do środowiska wodnego, główną przyczyną pogorszenia stanu środowiska są antropogeniczne źródła zanieczyszczeń. Głównie jest to przemysł, działalność rolnicza oraz sektor bytowo – gospodarczy. Na obszarach zurbanizowanych źródłem metali ciężkich są zakłady zajmujące się wydobyciem, obróbką i wykorzystaniem surowców – metali i ich związków. Istotnym źródłem metali są również ścieki, osady ściekowe oraz odcieki ze składowisk odpadów. W swoim składzie mogą zawierać nie tylko metale ciężkie, ale również dioksyny, detergenty czy drobnoustroje chorobotwórcze. Rolnictwo znacząco przyczynia się do zwiększenia ilości metali w środowisku wodnym ze względu na postępującą intensyfikację wynikającą z coraz większych potrzeb konsumpcyjnych człowieka. Nawozy sztuczne, środki ochrony roślin i ciężki sprzęt będą powodowały zagrożenia związane ze zwiększoną zawartością omawianych pierwiastków w ekosystemach. Źródłami metali będą również szlaki komunikacyjne, głównie emisja spalin samochodowych, wycieki substancji ropopochodnych i ścieranie się opon i elementów mechanicznych pojazdów.

Literatura

1. Florczyk H., Gołowin S. (1980). *Metale ciężkie w wodach powierzchniowych płynących Polski*. Zakład Badania Jakości Zasobów Wodnych Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej Oddział we Wrocławiu s. 12 – 17.
2. Żurek G., Majtkowski W. (2009). *Rośliny alternatywne w fitoekstrakcji metali ciężkich z obszarów skażonych*. Problemy Inżynierii Rolniczej 3(65): 83 – 89.
3. Bojakowska I., Gliwicz T., Szatkowska – Konon H. (2003). *Osady denne w wodach powierzchniowych w Stan Środowiska w Polsce w latach 1996÷2001*. Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa.
4. Rubin H., Rubin K., Siodłak A., Skuza P. (2011). *Ocena zanieczyszczenia wybranymi metalami i metaloidami osadów dennych rzeki Stoły na terenie miejsko – przemysłowym Tarnowskich Gór*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 445 s. 615 – 624.
5. Kociołek – Balawejder E., Stanisławska E. (2012). *Chemia środowiska*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, Wrocław.
6. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W. i in. (1999). *Fizyko – chemiczne badania wody i ścieków.* Arkady, Warszawa.
7. Czaplicka – Kotas A., Ślusarczyk Z., Zagajska J., Szostak A. (2010). *Analiza zmian zawartości jonów wybranych metali ciężkich w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007*. Ochrona środowiska, Vol. 32, Nr 4, s.51 – 56.
8. Duffy S. J., vanLoon G. W. (2008). *Chemia środowiska*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa.
9. Mazur R. (2007). *Monitoring wybranych zanieczyszczeń wód przy zastosowaniu nowych kryteriów ekotoksykologicznych.* Rozprawa doktorska, Kraków.
10. Czarnocki Sz., Paluszkiewicz J. (2014). *Zawartość wybranych metali ciężkich w wodach odciekowych ze składowiska odpadów w Woli Suchożebskiej.* Nr II/3/2014, POLSKA AKADEMIA NAUK, Oddział w Krakowie, s. 881 – 890.
11. Skorbiłowicz E. (2002). *Zawartość cynku w osadach dennych i roślinach wodnych w małych ciekach wodnych zlewni rzeki Supraśl*. Zesz. Nauk. Polska Akademia Nauk. Komitet „Człowiek i Środowisko", Nr 33.
12. Skorbiłowicz M. (2006). *Ocena wpływu rodzaju oraz intensywności źródeł zanieczyszczeń wód rzeki Supraśl*. Roczniki Gleboznawcze, Tom LXII, 3/4, 127 – 134, Warszawa.
13. Bajkiewicz – Grabowska E., Mikulski Z. (2010). *Hydrologia ogólna*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa.
14. Allan J. D. (1998*). Ekologia wód płynących*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa.

15. Skorbiłowicz M. (2005). *Wpływ działalności antropogenicznej na stężenie cynku w wodach Supraśl i rowach melioracyjnych na obszarze jej zlewni*. Obieg pierwiastków w przyrodzie, monografia. T.3, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
16. Kabata – Pendias A., Pendias H. (1999). *Biochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
17. Skorbiłowicz M., Skorbiłowicz E. (2003). *Wpływ rodzaju zlewni na jakość środowiska wodnego obszaru górnej Narwi*. Polska Akademia Nauk. Instytut Meteorologii i Gospodarki, W 9.
18. Żmudziński L. (2002). *Słownik hydrobiologiczny*, wyd. PWN, Warszawa.
19. Ahmet Sasmaz , Erdal Obekb, Halil Hasar (2008). *The accumulation of heavy metals in Typha latifolia L. grown in a stream carrying secondary effluent*. Ecological Engineering 33, s. 278 – 284.
20. Helios – Rybicka E., Aleksander – Kwaterczak U. (2009). *Zanieczyszczenie osadów rzecznych w krajach Unii Europejskiej i ich znaczenie w zarządzaniu w systemie zlewniowym*. Geologia: kwartalnik Akademii Górniczo – Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie; ISSN 0138-0974. — 2009 t. 35 z. 2/1 s. 243 – 252.
21. Nocoń W. (2011). *Rola zawiesin w transporcie metali ciężkich w płynących wodach powierzchniowych*. Rozprawa doktorska, Gliwice.
22. Skorbiłowicz E. (2012). *Studia nad rozmieszczeniem niektórych metali w środowisku wodnym zlewni górnej Narwi*, Białystok.
23. Haziak T., Czaplicka – Kotas A. (2013) *Przestrzenne zmiany stężeń cynku w osadach dennych Zbiornika Czorsztyńskiego.* Inżynieria i Ochrona Środowiska t. 16, nr 1, s. 57 – 68.
24. Dąbrowska L. (2011). *Specjacja metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Kozłowa Góra*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 49 s. 354 – 364.
25. Ramowa Dyrektywa Wodna – Plany gospodarowania wodami
26. Rabajczyk A., Jóźwiak M. A. (2008). *Możliwości wykorzystania makrofitów jako bioindykatorów metali ciężkich zdeponowanych w osadach dennych.* Towarzystwo Naukowe, Kielce. Monitoring Środowiska Przyrodniczego nr 9, s. 19 – 26.
27. Romanowska – Duda Z. (2013). *Metale ciężkie jako specyficzne zanieczyszczenia środowiska wodnego*. Uniwersytet Łódzki, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska.
28. Abstr. Hong Yao, Xin Qian, Hailong Gao, Yulei Wang, Bisheng Xia (2014). *Seasonal and Spatial Variations of Heavy Metals in Two Typical Chinese Rivers: Concentrations,*

Environmental Risks, and Possible Sources. Int J Environ Res Public Health.; 11(11): 11860 – 11878.

inż. Magdalena Horysz, inż. Łukasz Malinowski,
mgr inż. Ewa Szatyłowicz[1], dr hab. inż. Iwona Skoczko
Politechnika Białostocka, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
Wiejska 45 A, 15-351 Białystok
e-mail: [1]e.szatylowicz@doktranci.pb.edu.pl

Rozwój Natura 2000 na Podlasiu

Słowa kluczowe: *obszar Natura 2000, tereny chronione, finansowanie ochrony środowiska*

Streszczenie: Koncepcja sieci Natura 2000 skierowana jest na ochronę siedlisk, ale realne skutki jej wdrożenia zależą głównie od społecznego poparcia tej idei. Społeczeństwo powinno wiedzieć, jakie prawa rządzą tymi terenami, jak prowadzić poprawną gospodarkę rolną oraz działalność turystyczną i gospodarczą. Potencjalne obszary Natura 2000 są zagrożone: od rozwoju infrastruktury dla masowej turystyki i po planowaną rozbudowę sieci autostrad UE. Nie powinno dopuszczać się do tak kontrowersyjnych sytuacji, by lokalne społeczeństwo opacznie rozumiało ideę systemu i było do niego nastawione nieprzychylnie. Obszary Natura 2000 mogą stać się istotnym źródłem dochodu i obiektem rozwoju lokalnego. W perspektywie wydatkowania nowych środków UE na lata 2014-2020 finansowanie programu Natura 2000 zostanie zwiększone tak by zapewnienić 100% poprawy stanu ochrony siedlisk i 50% poprawy stanu gatunków o znaczeniu wspólnotowym do 2020 r.

1. Wstęp

Powstanie sieci Natura 2000, która jest światowym ewenementem w zakresie międzynarodowej, obszarowej ochrony przyrody potwierdza, że ochrona zagrożonej różnorodności biologicznej Europy jest jednym z priorytetów działalności Unii Europejskiej [10]. Podstawą prawną tworzenia sieci Natura 2000 jest dyrektywa Rady 79/409/EWG z dnia 2 kwietnia 1979 roku w sprawie ochrony dzikich ptaków i dyrektywa Rady 92/43/EWG z dnia 21 maja 1992 roku w sprawie ochrony siedlisk przyrodniczych oraz dzikiej fauny i flory, które zostały transponowane do polskiego prawa, głównie do ustawy z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody [8] . Sieć Natura 2000 tworzą dwa typy obszarów: obszary specjalnej ochrony ptaków (OSO) oraz specjalne obszary ochrony siedlisk (SOO). Europejska Sieć Ekologiczna Natura 2000 jest systemem ochrony zagrożonych składników różnorodności biologicznej kontynentu europejskiego, wdrażanym od 1992 r. w sposób spójny pod względem metodycznym i organizacyjnym na terytorium wszystkich państw członkowskich Unii Europejskiej [2]. Celem utworzenia sieci Natura 2000 jest zachowanie zarówno zagrożonych wyginięciem siedlisk przyrodniczych oraz gatunków roślin i zwierząt w skali Europy, ale też typowych, wciąż jeszcze powszechnie występujących siedlisk przyrodniczych [5,8].

Podstawą wyznaczania obszarów Natura 2000 są jedynie kryteria naukowe, a nie ekonomiczne czy społeczne, co popiera orzecznictwo Europejskiego Trybunału Sprawiedliwości. W związku z tym granice obszarów Natura 2000 nie mogą podlegać zmianom, które dostosowywałyby ich przebieg do planowanych przedsięwzięć. Dopiero na etapie funkcjonowania sieci i zarządzania poszczególnymi obszarami Natura 2000 tzn. przy formułowaniu planów ochrony lub planów zadań ochronnych dla poszczególnych obszarów Natura 2000, muszą zostać uwzględnione również lokalne uwarunkowania gospodarcze i społeczne. [3, 10]

2. Natura 2000 w Polsce

Polska przystępując do UE i podpisując Traktat Ateński dn. 16 kwietnia 2003 r., zobowiązała się do wyznaczenia na swoim terytorium sieci Natura 2000. Stanowiące podstawę dla utworzenia sieci Natura 2000 przepisy unijne zostały wprowadzone do polskiego prawodawstwa poprzez Ustawę z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody (Dz. U. z 2013 r., poz. 627, z późn. zm.), czyniąc Naturę 2000 najmłodszą prawną formą ochrony przyrody w Polsce. Do chwili obecnej ustanowiono w Polsce w drodze rozporządzenia, iż sieć Natura 2000 zajmuje prawie 1/5 powierzchni lądowej kraju. W jej skład wchodzi: **849 obszarów siedliskowych** oraz **145 obszarów ptasich [Baranowski 2000].** Część wymienionych w załącznikach do dyrektyw „ptasiej" i „siedliskowej" gatunków i siedlisk oznaczono, jako priorytetowe, czyli szczególnie ważne dla Europy (tabela 1). Ta kategoria przedmiotów ochrony jest szczególnie brana pod uwagę na etapie wyznaczania obszarów Natura 2000 (każdy obszar istotny dla siedliska lub gatunku priorytetowego powinien bezwzględnie zostać wyznaczony), a także w czasie oceniania ewentualnego zezwolenia na realizację działań negatywnie wpływających na cele ochrony na takim obszarze. Obecność gatunków lub siedlisk priorytetowych w pewnym sensie wzmacnia, więc ochronę obszaru, na którym one występują, a ponadto ułatwia zdobywanie środków finansowych na działania ochronne.

Głównym celem projektu Natura 2000 jest rozwój systemu zarządzania siecią ekologiczną Natura 2000 w Polsce poprzez opracowanie, co najmniej 406 planów zadań ochronnych. Głównym Beneficjentem projektu jest Generalna Dyrekcja Ochrony Środowiska w Warszawie, natomiast współbeneficjenci to 16 Regionalnych Dyrekcji Ochrony Środowiska oraz 7 parków narodowych. Realizacja całego projektu rozpoczęła się w IV kwartale 2009r., a zakończy się w II kwartale 2015r. Projekt dofinansowany jest na kwotę ok. 20mln zł co pokrywa 80 % wydatków kwalifikowanych ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach V Priorytetu Programu Operacyjnego Infrastruktura i

Środowisko. Instytucją Wdrażającą, która dysponuje tymi środkami i jednocześnie nadzoruje realizację projektu jest Centrum Koordynacji Projektów Środowiskowych. Szczegółowy zakres prac koniecznych dla sporządzenia projektu planu określony jest w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 17 lutego 2010 r. w sprawie sporządzania projektu planu zadań ochronnych dla obszaru Natura 2000 (Dz. U. Nr 34, poz. 186, z późn. zm.) [12].

Tabela 1. Priorytetowe obszary i gatunki Natura 2000 w Polsce

Priorytetowe siedliska przyrodnicze	**Priorytetowe gatunki w Polsce**
• laguny (1150) –zalewy Wiślany i Szczeciński, • śródlądowe słone łąki (1340), • wydmy szare (2130), • wrzosowiska bażynowe na wydmach (2140), • zarośla kosodrzewiny (4070), • murawy napiaskowe (6120), • murawy kserotermiczne bogate w storczyki (część 6210), • murawy bliźniaczkowe (6230), • żywe torfowiska wysokie (7110), • torfowiska nawapienne (7210), • źródliska wapienne ze zbiorowiskami (7220), • jaworzyny zboczowe (9180), • bory, brzeziny i świerczyny bagienne (91D0), • łęgi topolowe, wierzbowe i olszowo-jesionowe (91E0), • świetliste dąbrowy (91I0).	• ssaki: darniówka tatrzańska (mały gryzoń z rodziny nornikowatych), kozica, niedźwiedź brunatny, suseł perełkowany, żubr, • ptaki: bąk, derkacz, orlik krzykliwy, orlik grubodzioby, podgorzałka, wodniczka, • ryby: strzebla przekopowa (słodkowodna ryba z rodziny karpiowatych), • bezkręgowce: motyle krasopani hera i ksylomka strix (ćmy), chrząszcze: pachnica dębowa, sichrawa karpacka, nadobnica alpejska, konarek tajgowy.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie *[Źródla 2010]* oraz Dyrektyw 79/409/EWG i 92/43/EWG

3. Natura 2000 na Podlasiu

W województwie podlaskim znajduje się obecnie 12 obszarów specjalnej ochrony ptaków i 24 obszary mające znaczenie dla Wspólnoty (projektowanych specjalnych obszarów ochrony siedlisk), co stanowi ponad 31 % terytorium województwa podlaskiego (tabela 2). Lokalizacja obszarów specjalnej ochrony ptaków związana jest z koncentracją awifauny w dolinach rzek tj.: Biebrza, Narew i Bug oraz terenami puszcz: Augustowskiej, Knyszyńskiej i Białowieskiej. Specjalne obszary ochrony siedlisk związane są z terenami podmokłymi, w

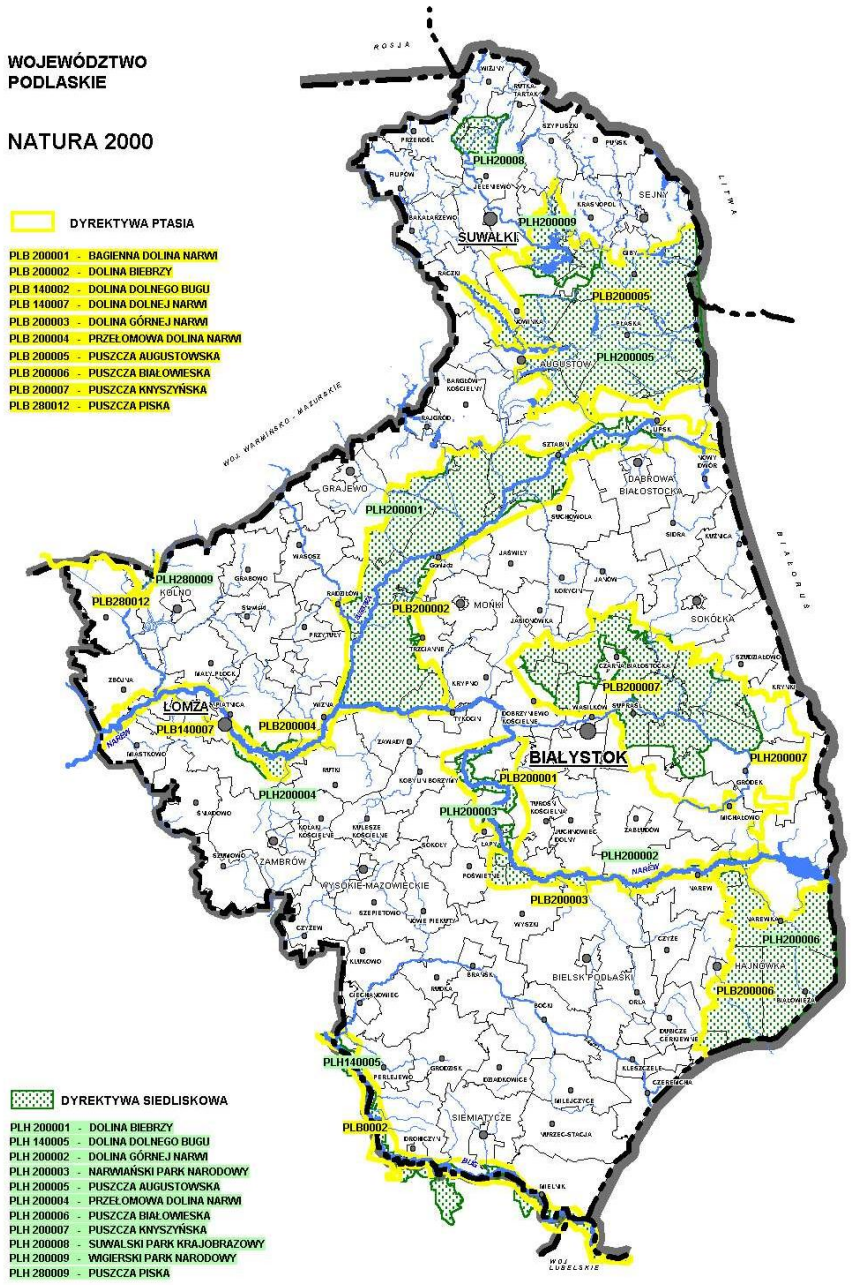
szczególności dolinami rzecznymi, torfowiskami, zbiornikami wodnymi, leśnymi a także z użytkami zielonymi gospodarowanymi ekstensywnie [12].

Tabela 2. Lista obszarów Natura 2000 w województwie podlaskim

Dyrektywa Ptasia		**Dyrektywa Siedliskowa**	
PLB200001	Bagienna Dolina Narwi	PLH200018	Czerwony Bór
		PLH200008	Dolina Biebrzy
PLB200005	Bagno Wizna	PLH200022	Dolina Górnej Rospudy
PLB140001	Dolina Dolnego Bugu	PLH200023	Dolina Pisy
PLB140014	Dolina Dolnej Narwi	PLH200016	Dolina Szeszupy
		PLH200001	Jeleniewo
PLB200004	Dolina Górnego Nurca	PLH200019	Jelonka
PLB200007	Dolina Górnej Narwi	PLH200020	Mokradła Kolneńskie i Kurpiowskie
PLB200006	Ostoja Biebrzańska	PLH200015	Murawy w Haćkach
PLB200008	Przełomowa Dolina Narwi	PLH140049	Myszynieckie Bory Sasankowe
		PLH200002	Narwiańskie Bagna
PLB200002	Puszcza Augustowska	PLH200005	Ostoja Augustowska
PLC200004	Puszcza Białowieska	PLH200006	Ostoja Knyszyńska
PLB200003	Puszcza Knyszyńska	PLH140011	Ostoja Nadbużańska
PLB280008	Puszcza Piska	PLH200024	Ostoja Narwiańska
		PLH200003	Ostoja Suwalska
		PLH200021	Ostoja w Dolinie Górnego Nurca
		PLH200010	Ostoja w Dolinie GórnejNarwi
		PLH200004	Ostoja Wigierska
		PLH200007	Pojezierze Sejneńskie
		PLC200004	Puszcza Białowieska
		PLH200025	Sasanki w Kolimagach
		PLH200014	Schrony Brzeskiego Rejonu Umocnionego
		PLH200017	Torfowiska Gór Sudawskich
		PLH280037	Torfowisko Zocie
		PLH200026	Źródliska Wzgórz Sokólskich

Źródło: Europejska Sieć Ekologiczna Natura 2000 [9]

Rysunek 1. Obszary Natura 2000 na Podlasiu



Źródło: [7,15]

4. Działania podjęte w związku z projektem NATURA 2000 na Podlasiu

Po wyznaczeniu w Polsce Sieci Ekologicznej Natura 2000 konieczne było opracowanie systemów skutecznej ochrony. Podstawowymi narzędziami w tym celu są plany zadań ochronnych (PZO) oraz uszczegółowione opracowania.[13] Działania ochronne określone w planach polegają na ochronie czynnej bądź odtwarzaniu siedlisk przyrodniczych lub siedlisk gatunków roślin i zwierząt, będących przedmiotem tej ochrony. Istotnym elementem jest również utrzymanie korytarzy ekologicznych łączących obszary Natura 2000,

rozmieszczenie obiektów i urządzeń służących celom ochrony, czy uregulowanie stosunków wodnych, w tym gospodarowanie wodami. Warto również zwrócić uwagę, iż sporządzenie PZO jest narzędziem i środkiem do skutecznego wdrożenia ochrony danego obszaru [8].

W celu jak najlepszego wyznaczenia obszarów z terenu województwa podlaskiego utworzony został Wojewódzki Zespół Realizacyjny, który zaproponował obszary do włączenia do sieci Natura 2000.[Grodzinska i in. 2010] W województwie podlaskim obecnie ustalono plany zadań ochronnych dla 19 obszarów Sieci Natura 2000: Jeleniewo (PLH200001), Ostoja Suwalska (PLH200003), Schrony Brzeskiego Rejonu Umocnionego (PLH200014), Dolina Górnej Narwi (PLB00007), Ostoja w Dolinie Górnej Narwi (PLH200010), Ostoja Augustowska (PLH200005), Dolina Górnej Rospudy (PLH200022), Pojezierze Sejneńskie (PLH200007), Dolina Górnego Nurca (PLB200004), Ostoja w Dolinie Górnego Nurca (PLH200021), Ostoja Narwiańska (PLH200024), Bagno Wizna (PLB200005), Puszcza Knyszyńska (PLB200003), Ostoja Knyszyńska (PLH200006), Przełomowa Dolina Narwi (PLB200008), Czerwony Bór (PLH200018), Puszcza Białowieska (PLC200004), Sasanki w Kolimagach (PLH200025), Murawy w Haćkach (PLH200015), Źródliska Wzgórz Sokólskich (PLH200026) [RDS 2015].
Aktualnie trwają prace nad ustaleniem planów zadań ochronnych dla kolejnych obszarów: Dolina Pisy (PLH200023), Dolina Szeszupy (PLH200016), Torfowiska Gór Sudawskich (PLH200017), Jelonka (PLH200019), Mokradła Kolneńskie i Kurpiowskie (PLH200020), Dolina Biebrzy (PLH200008), Ostoja Biebrzańska (PLB200006) [15].

5. Własne prognozy rozwoju Obszarów Natura 2000 na Podlasiu

Koncepcja sieci Natura 2000 odpowiada na zapotrzebowanie w zakresie ochrony siedlisk, ale realne skutki jej wdrożenia będą zależały głównie od społecznego poparcia tej idei, która będzie przekładać się na podejmowaniu zaplanowanych działań i ich właściwy sposób wykonania. Należy tu wyraźnie podkreślić, że ochrona siedlisk w ramach sieci nie oznacza wyłączenia ich z użytkowania gospodarczego. W siedliskach półnaturalnych jest to oczywiste, ponieważ ich istnienie będzie zależało od prowadzenia gospodarki rolnej. Zmianom może podlegać czas lub zakres i sposób wykonywania poszczególnych działań. W przypadku siedlisk naturalnych - lasów, ochrona w sieci Natura 2000 ma prowadzić nie do odtwarzania pierwotnej puszczy, ale do utrzymania lasu o właściwościach zbliżonych do wzorca, a więc różnowiekowego, o zróżnicowanej strukturze i odpowiednim składzie gatunkowym. Prowadzić można gospodarkę leśną, opartą na zasadach ekologicznych.

Dotychczasowa ochrona siedlisk na Podlasiu była realizowana pośrednio, przez różne formy ochrony obszarowej: parki narodowe (całe ekosystemy) i rezerwaty (ochrona poszczególnych zbiorowisk leśnych czy zespołów torfowiskowych). Najczęściej stosowano ochronę bierną, która jest właściwym sposobem ochrony ekosystemów naturalnych. W przypadku półnaturalnych siedlisk konieczna jest ochrona czynna, hamuje ona głównie procesy spontanicznej sukcesji, które mogą prowadzą do przemian wewnątrz zbiorowisk roślinnych, co prowadzić będzie do przekształcenia się ich w inne np. w zarośla i zbiorowiska leśne. Gorzej rozpoznany jest w skali lokalnej stan zachowania poszczególnych płatów siedlisk, gdzie do jego określenia niezbędna jest wiedza o rodzajach i kierunkach zachodzących w ich obrębie przemian oraz o istniejących i potencjalnych zagrożeniach. Informacje takie będą w większości przypadków musiały być dopiero zbierane w przyszłości. Stworzenie spójnego, ogólnoeuropejskiego systemu klasyfikacji siedlisk jest o tyle trudne, że w poszczególnych krajach funkcjonują odmienne systemy fitosocjologiczne i istnieją znaczne różnice w terminologii. Dlatego wyróżniając typy siedlisk w Polsce, opierano się także na informacjach o warunkach abiotycznych: rodzaju podłoża, jego wilgotności, zasięgu geograficznym, i dopasowywano do nich jednostki fitosocjologiczne opisane w naszym kraju. Dotychczas siedliska, jako przedmiot ochrony, nie były w żaden sposób rejestrowane, gdyż nie funkcjonowało takie pojęcie. Najlepszym źródłem informacji o siedliskach są mapy fitosocjologiczne wykonywane dla wybranych obszarów (głównie parków narodowych, krajobrazowych), które dostarczają danych o rozmieszczeniu i zajmowanym areale jednostek fitosocjologicznych. Informacje te są podstawą do wykorzystania przy konstruowaniu planów ochrony przyszłych obszarów Natura 2000, a także będą stanowić punkt odniesienia w planowanym monitoringu przyszłości. Szczególną opieką powinny być otoczone również siedliska najrzadsze, ginące lub zajmujące najmniejszy areał. Mogą one być bezpowrotnie utracone nawet w przypadku zdarzeń losowych. Do wytypowania tych płatów siedlisk potrzebna jest wiedza o ich całkowitych zasobach na terenie Polski. Dane takie będą mogły być zgromadzone w wyniku przeprowadzenia ogólnopolskiej inwentaryzacji przyrodniczej.

Prognozując przyszłość obszarów Natura 2000 na Podlasiu ale również i w Polsce w obecnych czasach trzeba brać pod uwagę kilkanaście czynników które znacząco będą wpływać w przyszłości na te obszary. W Polsce jak i na Podlasiu występuje wiele cennych przyrodniczo terenów, które należy rozpatrzyć pod kątem ochrony siedlisk zwierząt i roślin, ponieważ antropopresja środowiska może powodować utratę cennych ostoi lokalnej przyrody. Warto przy tym skupić się na obszarach, gdzie występują rzadkie okazy roślin i zwierząt oraz starać się prowadzić inwestycje tak, aby przyroda jak najmniej na nich traciła. Koncentracja

działań powinna skupić się na utrzymania jak największej powierzchni terenów zielonych i lasów. W przyszłości sprzyjać to może ochronie zdrowia ludności. Obszary zielone to również podstawa prawidłowej edukacji przyrodniczej dzieci szkół podstawowych, gimnazjów, liceów, techników, gdzie wiedza teoretyczna jest poparta praktycznie na ścieżkach edukacyjnych przygotowywanych przez parki narodowe czy krajobrazowe. Istotnym działaniem jest też promocja i rozpowszechnianie informacji na temat systemu Natura 2000 szczególnie wśród ludności zamieszkującej te tereny. Społeczeństwo powinno wiedzieć, jakie prawa rządzą tymi terenami, jak prowadzić poprawną gospodarkę rolną oraz działalność turystyczną i gospodarczą.

Potencjalne obszary Natura 2000 są zagrożone. Niebezpieczeństwa są zróżnicowane, od rozwoju infrastruktury dla masowej turystyki i po planowaną rozbudowę sieci autostrad UE [11,14]. Nowe drogi szybkiego ruchu miałyby m.in. przeciąć Biebrzański Park Narodowy. Należy też podkreślić negatywne strony systemu, przede wszystkim to, iż sieć Natura 2000 na Podlasiu stała się kartą przetargową ważnych inwestycji infrastrukturalnych, głównie drogowych jak np. głośna w mediach sprawa budowy obwodnicy miasta Augustowa czy też podbiałostockiego Wasilkowa. Należy wspomnieć, że na terenach objętych ochroną można prowadzić inwestycje w wąskim zakresie z zachowaniem zasad zrównoważonego rozwoju i możliwie minimalnego wpływu na środowisko. Nie powinno dopuszczać się do tak kontrowersyjnych sytuacji, by lokalne społeczeństwo opacznie rozumiało ideę systemu i było do niego nastawione nieprzychylnie, a przecież bliskość terenów Natura 2000 można wykorzystać promując atrakcyjność turystyczną regionu. Wszelkie inwestycje drogowe powinny być rozpatrywane i projektowane poza granicami siedlisk. W celu skutecznego działania planów ochrony i planów działań ochronnych przeprowadza się konsultacje społeczne, aby wyeliminować potencjalne kontrowersyjne sytuacje. Obecnie na Podlasiu - od 11 grudnia 2014 do 2 stycznia 2015 trwały konsultacje społeczne projektów planów zadań ochronnych dla kolejnych obszarów Natura 2000 w województwie podlaskim – Dolina Biebrzy PLH200008 i Ostoja Biebrzańska PLB200006. Projekty te będą współfinansowane przez Unię Europejską w ramach Programu Infrastruktura i Środowisko.

Obszary Natura 2000 mogą stać się istotnym źródłem dochodu i obiektem rozwoju lokalnego. Oprócz rozwoju turystyki korzyści jakie płyną z Natury 2000 to dopłaty dla prywatnych właścicieli gruntów zlokalizowanych w granicach obszarów, przysługują im wyższe o ok. 20% dopłaty w ramach programów rolno-środowiskowych oraz ekwiwalent pieniężny za utracone korzyści, jeśli działania ochronne w ramach obszaru Natura 2000 wymagają np. późniejszego niż zwykle koszenia łąk. Ponadto wynagrodzenie dla miejscowej

ludności za wykonywanie działań ochronnych w obszarach Natura 2000, jak np. wykaszanie, wypas itp. Program Natura 200 to również zwiększenie szans dla samorządów na zdobycie dofinansowania na realizację projektów i programów poprawiających stan infrastruktury.

W perspektywie wydatkowania nowych środków UE na lata 2014-2020 finansowanie programu Natura 2000 będzie wyglądało podobnie jak do tej pory tzn. będzie włączone w system europejskich funduszy wspólnotowych. Ponadto pula środków finansowania Natury zostanie zwiększona w celu zintensyfikowania działań, które mają na celu zapewnienie 100% poprawy stanu ochrony siedlisk i 50% poprawy stanu gatunków o znaczeniu wspólnotowym do 2020 r. Główne źródła finansowania sieci Natura 2000 w latach 2014-2020 to:

- Program Rozwoju Obszarów Wiejskich – w ramach Europejskiego Funduszu Rolnego na rzecz Rozwoju Obszarów Wiejskich na wsparcie obszarów Natura 2000 przeznaczono 460 mln EUR. Finansowanie objęło takie działania jak: ochrona zagrożonych gatunków ptaków i siedlisk przyrodniczych na obszarach Natura 2000 oraz ekstensywna gospodarka na łąkach i pastwiskach. Zgodnie z decyzjami Polska jest największym beneficjentem środków przeznaczonych na rolnictwo.
- Europejski Fundusz Rybacki – fundusz ten implementuje Wspólna Polityka Rybołówstwa na lata 2014 – 2020, która ma za zadanie wprowadzenie zrównoważonych połowów ryb. Działania finansowane z tego fundusz w istotny sposób przyczyniają się do zachowania bioróżnorodności szczególnie w obszarach morskich sieci Natura 2000.
- Wsparcie w ramach europejskich funduszy strukturalnych – z Funduszy Strukturalnych i Funduszu Spójności możliwe jest finansowanie szeregu działań na rzecz wsparcia obszarów Natura 2000.
- Program LIFE – program ten stanowi kontynuację realizowanego w okresie 2007-2013 programu LIFE+. Jest to jedyny instrument wspierający środowisko oraz zapewniający środki finansowe na jego ochronę. Komisja Europejska przeznaczyła na jego budżet 3,2 miliarda EUR w latach 2014-2020. Dodatkowo Komisja zmodyfikowała zasady finansowania, stały się one bardziej elastyczne i prostsze. Ponadto w ramach LIFE wyróżnione dwa podprogramy: podprogram na rzecz środowiska i podprogram na rzecz klimatu.

7. Wnioski

1. Natura 2000 to skuteczna ochrona walorów europejskiej sieci obszarów chronionych, stanowiąca niezbędny warunek zachowania dziedzictwa przyrodniczego i kulturowego

całej Unii Europejskiej, przesądzającego o utrzymaniu wysokiej jakości życia wszystkich obywateli UE przy zrównoważonym użytkowaniu zasobów naturalnych.

2. Lista obszarów Natura 2000 w Polsce była i jest pod naciskiem Komisji Europejskiej poszerzana o nowe obszary. Do chwili obecnej ustanowiono w Polsce w drodze rozporządzenia, iż sieć Natura 2000 zajmuje prawie 1/5 powierzchni lądowej kraju. W jej skład wchodzi: **849 obszarów siedliskowych** oraz **145 obszarów ptasich.**
3. Na terenie województwa podlaskiego istnieje 37 obszarów zaliczanych do Natura 2000.
4. Szczególną opieką powinny być otoczone również siedliska najrzadsze, ginące lub zajmujące najmniejszy areał, które mogą być bezpowrotnie utracone w przypadku zdarzeń losowych. Do wytypowania tych płatów siedlisk potrzebna jest wiedza o ich całkowitych zasobach na terenie Polski. Dane takie będą mogły być zgromadzone dopiero w wyniku przeprowadzenia ogólnopolskiej inwentaryzacji przyrodniczej.
5. Gospodarowanie przyjazne środowisku – rolne, leśne, rybackie, turystyczne itp. – jest nieodłącznie wpisane w ideę Natura 2000. Sieć stała się znakiem towarowym informującym, że lokalna społeczność jest w posiadaniu ogromnego kapitału, który odpowiednio wykorzystany przyniesie liczne korzyści. Ograniczenia z nią związane są bardzo przesadzone, a korzyści w większości jeszcze nieoszacowane, gdyż lokalny rozwój można budować na walorach przyrodniczych obszaru, z korzyścią dla ludzi i środowiska, w którym żyją.

Literatura

1. Baranowski, M.: Prace nad siecią *NATURA 2000 w Polsce. Ekologiczna sieć Natura*, Warszawa 2000.
2. Będkowska H.: *Natura 2000: Nowa koncepcja ochrony przyrody*, MULTICO Oficyna Wydawnicza, Warszawa 2009.
3. Bołtromiuk A.: *Natura 2000 – możliwości i dylematy rozwoju obszarów wiejskich objętych europejską siecią*, Problemy Ekorozwoju, 7/1 2012. s.117-128.
4. Grodzińska-Jurczak M., Gajuś-Lankamer E., Wójcik A., Pietrzyk A.: *Potrzeby i warunki edukacji na rzecz zrównoważonego rozwoju w Polsce*, Problemy Ekorozwoju, 5/2 2010, s. 95-106.
5. Haładyj A., Kamieniecka J., Sienkiewicz B., Wójcik B.: *Natura 2000 w edukacji szkolnej- Poradnik dla Nauczycieli*, Instytut na rzecz ekorozwoju Warszawa 2007.
6. Instytut na rzecz Ekorozwoju, Natura 2000 a turystyka, *Sieć obszarów Natura 2000 w Polsce*.

7. Luto R., Taradejna M.: *Obszary chronione Polski Północno- Wschodniej z mapą przyrodniczą w skali 1:200 000*, Studio AVALON, Białystok 2009.
8. Materiały Generalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska, *Opracowanie planu zadań ochronnych (PZO) dla obszaru Natura 2000*, Białystok 2012.
9. Ministerstwo Środowiska - Europejska Sieć Ekologiczna Natura 2000 - *Poradniki ochrony siedlisk i gatunków.*
10. Ostermann O. P.: *The need for management of nature conservation sites designated under Natura 2000*, Journal of Applied Ecology, 35/6 1998, s. 968-973.
11. Opdam P. F. M., Broekmeyer M. E. A.: *Identifying uncertainties in judging the significance of human impacts on Natura 2000 sites*, Environmental Science & Policy 12/7 2009, s. 912-921.
12. Ośrodek Działań Ekologicznych "Źródła", Program edukacyjny „U źródeł Natury".
13. *Plan zadań ochronnych i plan ochrony przyrody obszarów Natura 2000*, Białystok 2012.
14. Szendera W., Głogowska M., Chmielewski W.: *Konflikty społeczne na obszarach Natura 2000 w Polsce*, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, 13/4 2013, s.31-41.
15. http://bip.bialystok.rdos.gov.pl/, dostęp 30.04.2015.
16. http://www2.bialystok.rdos.gov.pl/, dostęp 30.04.2015.
17. *Dyrektywa Rady 79/409/EWG z dn. 2 kwietnia 1979 r. w sprawie ochrony dzikich ptaków.*
18. *Dyrektywa Rady 92/43/EWG z dn. 21 maja 1992 r. w sprawie ochrony siedlisk przyrodniczych oraz dzikiej fauny i flory.*
19. Ustawa z dn. 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody (Dz.U. 2013 r., poz.627, z późn. zm.).
20. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 17 lutego 2010 r. w sprawie sporządzania projektu planu zadań ochronnych dla obszaru Natura 2000.