

Politechnika Krakowska

im. Tadeusza Kościuszki

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Katedra Technologii Środowiskowych

ROZPRAWA DOKTORSKA

Mgr inż. Aneta Kłeczek

Substancje humusowe w osadach przefermentowanych

pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych

Ekstrakcja, charakterystyka i możliwości zastosowania

jako produkt nawozowy

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Anna M. Anielak

Promotor pomocniczy:

Dr inż. Dominika Łomińska-Płatek

Kraków, 2024

*Szczególne podziękowania pragnę złożyć mojemu promotorowi
Pani prof. dr hab. inż. Annie M. Anielak za poświęcony czas,
opiekę naukową oraz cenne uwagi.*

*Serdeczne podziękowania składam promotorowi pomocniczemu Pani
dr inż. Dominice Łomińskiej-Płatek za pomoc w przygotowaniu tej pracy.*

Moją pracę dedykuję Bartoszowi.

Spis treści

| | |
|---|----|
| Indeks stosowanych symboli | 5 |
| Streszczenie | 7 |
| Summary..... | 9 |
| 1. Wprowadzenie | 10 |
| 2. Przegląd literatury | 12 |
| 2.1. Charakterystyka substancji humusowych..... | 12 |
| 2.2. Substancje humusowe a gospodarka komunalna i inżynieria środowiska | 19 |
| 3. Cele, teza i zakres pracy badawczej..... | 40 |
| 3.1. Cele pracy badawczej..... | 40 |
| 3.2. Teza pracy badawczej | 40 |
| 3.3. Zakres pracy badawczej:..... | 40 |
| 4. Badania własne | 42 |
| 4.1. Metodyka i zakres badań | 42 |
| 4.1.1. Charakterystyka miejsc poboru próbek | 42 |
| 4.1.2. Charakterystyka badawczego stanowiska procesowego..... | 47 |
| 4.1.3. Ekstrakcja poszczególnych frakcji substancji humusowych | 47 |
| 4.1.4. Analizy jakościowe substancji humusowych | 50 |
| 4.1.5. Ekstrakcja substancji humusowych – według metody autorskiej..... | 52 |
| 4.1.6. Test fitotoksyczności – Phytotestkit | 53 |
| 4.1.7. Analiza statystyczna | 54 |
| 4.2. Analiza osadów przefermentowanych..... | 58 |
| 4.2.1. Charakterystyka osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków Płaszów .. | 58 |
| 4.2.2. Charakterystyka osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków Kujawy ... | 59 |
| 4.3. Opis i charakterystyka substancji humusowych wyekstrahowanych metodą IHSS z osadów przefermentowanych..... | 60 |
| 4.3.1. Ekstrakcja SH z osadów przefermentowanych z WKF Płaszów | 60 |
| 4.3.1.1. Kwasy fulwowe | 60 |
| 4.3.1.2. Kwasy huminowe alfa | 66 |
| 4.3.1.3. Kwasy hmatomelanowe..... | 72 |
| 4.3.1.4. Ilości otrzymanych kwasów humusowych | 78 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.2. Ekstrakcja SH z osadów przefermentowanych w WKF Kujawy | 79 |
| 4.3.2.1. Kwasy fulwowe | 79 |
| 4.3.2.2. Kwasy huminowe alfa | 83 |
| 4.3.2.3. Kwasy hmatomelanowe..... | 89 |
| 4.3.2.4. Kwasy huminowe | 95 |
| 4.3.2.5. Ilości otrzymanych kwasów humusowych | 101 |
| 4.4. Zbiorcza analiza wyników badań kwasów wyekstrahowanych metodą IHSS..... | 102 |
| 4.4.1. Analiza składu elementarnego | 102 |
| 4.4.2. Analiza mikrozanieczyszczeń nieorganicznych | 112 |
| 4.4.3. Analiza widma w podczerwieni z transformatą Fourier’a FTIR | 119 |
| 4.4.4. Analiza widma w ultrafiolecie i świetle widzialnym UV-VIS | 125 |
| 4.4.5. Analiza termograwimetryczna | 131 |
| 4.4.6. Ilości otrzymanych kwasów humusowych | 135 |
| 4.5. Opis i charakterystyka substancji humusowych wyekstrahowanych metodą autorską z osadów przefermentowanych..... | 136 |
| 4.5.1. Charakterystyka osadu przefermentowanego stanowiącego materiał do ekstrakcji SH | 136 |
| 4.5.2. Charakterystyka SH wyekstrahowanych metodą autorską..... | 137 |
| 4.5.3. Analiza zawartości patogenów w SH wyekstrahowanych metodą autorską | 143 |
| 4.5.4. Ocena przydatności otrzymanych substancji do celów rolniczych – doświadczenie wieloczynnikowe z zastosowaniem testu fitotoksyczności Phytotestkit | 143 |
| 4.5.5. Dobór optymalnej dawki SH dla danych gatunków roślin | 161 |
| 4.5.6. Możliwość wykorzystania SH z osadów przefermentowanych w Polsce | 166 |
| Podsumowanie..... | 168 |
| Wnioski..... | 172 |
| Załącznik | 175 |
| Źródła | 178 |
| Spis rysunków | 194 |
| Spis tabel | 196 |

Indeks stosowanych symboli

BPA – ang. *bisphenol A*, bisfenol A

BV – ang. *bed volume*, objętość złoża

CEC – ang. *contaminants of emerging concern*, nowo pojawiające się zanieczyszczenia

ChZT – chemiczne zapotrzebowanie na tlen

Da – dalton

DOM – ang. *dissolved organic matter*, rozpuszczona materia organiczna

EDC – ang. *endocrine disruptor chemical*, substancje zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego

EPA – ang. *Environmental Protection Agency*, Agencja Ochrony Środowiska

EPR – ang. *electron paramagnetic resonance*, spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

FTIR – ang. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

GOZ – gospodarka o obiegu zamkniętym

GUS – Główny Urząd Statystyczny

Hu – huminy

ICP-OES – ang. *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej

IHSS – ang. *International Humic Substances Society*

KF – kwasy fulwowe

KH – kwasy huminowe

KH α – kwasy huminowe alfa

KHu – kwasy humusowe

KHym – kwasy hymatomelanowe

KOŚ – komunalne osady ściekowe

LKT – lotne kwasy tłuszczowe

m_e – mediana

MF – mikrofiltracja

NMR – ang. *nuclear magnetic resonance*, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

NOM - ang. *natural organic matter*, naturalna materia organiczna

PCBs – ang. *polychlorinated biphenyl*, polichlorowane bifenyle

PFC – ang. *Product Function Categories*, kategorie funkcji produktów

PPCP – ang. *pharmaceuticals and personal care products*, produkty farmaceutyczne i higieny osobistej

OŚ – oczyszczalnia ścieków komunalnych

RLM – Równoważna Liczba Mieszkańców

S – odchylenie standardowe

SEM – ang. *scanning electron microscope*, skaningowy mikroskop elektronowy

SH – substancje humusowe

sm – sucha masa

smo – sucha masa organiczna

smm – sucha masa mineralna

SOM – ang. *soil organic matter*, materia organiczna gleby

TGA – termogravimetria

TZO – trwałe zanieczyszczenia organiczne

UF – ultrafiltracja

UPD – uboczne produkty dezynfekcji

UPU – uboczne produkty utleniania

WHO – ang. *World Health Organization*, Światowa Organizacja Zdrowia

WKF – wydzielone komory fermentacji

WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

\bar{x} – średnia arytmetyczna

XRF – ang. *X-ray fluorescence*, spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej

ZUW – zakład uzdatniania wody

Streszczenie

Cel pracy stanowiła identyfikacja substancji ekstrahowanych z osadów prefermentowanych na podstawie charakterystyki jakościowej i danych literaturowych oraz badanie możliwości wykorzystania otrzymanych substancji jako naturalnych biostymulatorów.

Substancje humusowe (SH) ze względu na oporność na biodegradację, są w niewielkim stopniu usuwane w procesach oczyszczania ścieków. Ich budowa wpływa na możliwość sorpcji kationów metali oraz związków organicznych. Substancje te mogą być nośnikiem zanieczyszczeń i transferować je do wód powierzchniowych w procesie sorpcji alifatyczno-aromatycznej.

Substratem do badań były osady prefermentowane pobrane z wydzielonych komór fermentacji (WKF) dwóch krakowskich oczyszczalni ścieków – Płaszów oraz Kujawy. Osady zostały poddane analizie fizykochemicznej. SH ekstrahowane były według wytycznych International Humic Substances Society (IHSS). Na podstawie analizy jakościowej obejmującej badanie składu elementarnego, zawartości mikrozanieczyszczeń nieorganicznych, spektroskopii w zakresie światła widzialnego i nadfioletu (UV-VIS), spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz termogravimetrii (TGA), wykazano, że produkty ekstrahowane z osadów prefermentowanych to SH. Wyizolowane frakcje SH to kwasy fulwowe, kwasy huminowe, kwasy huminowe alfa i kwasy humatomelanowe. Otrzymane kwasy były bogate w węgiel oraz inne składniki odżywcze (takie jak N i P), dlatego mogą być cennym produktem wykorzystywanym w rolnictwie.

Do oceny możliwości zastosowania SH jako biostymulatory, wykorzystano SH wyekstrahowane zgodnie z metodą autorską (zgłoszenie patentowe nr P.441242). Otrzymane SH nie zawierały żywych jaj pasożytów jelitowych ATT i bakterii z rodzaju Salmonella. Stężenie metali ciężkich (z wyjątkiem chromu) w SH było znacznie poniżej wartości dopuszczalnych ustalonych w prawie polskim i europejskim dla wybranych produktów nawozowych. Ze względu na źródło SH, należy uwzględnić możliwe mikrozanieczyszczenia organiczne (m.in. farmaceutyki), dla których obecnie nie ma odpowiednich regulacji prawnych. Przeprowadzone doświadczenie wieloczynnikowe z zastosowaniem testu fitotoksyczności dla fazy ciekłej oraz analiza statystyczna, wykazały pozytywny wpływ SH na wczesny rozwój wybranych gatunków roślin w porównaniu z nawożeniem chemicznym (azot i fosfor).

Badania wykazały, że SH wyekstrahowane z osadów przefermentowanych mogą być rozpatrywane jako organiczny produkt nawozowy stosowany w celu poprawy jakości gleby, rozwoju roślin oraz rekultywacji gruntów. Wykorzystywanie biostymulatorów pochodzących z bioodpadów, może wpłynąć na ograniczenie zużycia nawozów mineralnych, co ma szczególne znaczenie w obecnym modelu gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). Ponadto, usunięcie SH z procesu oczyszczania ścieków może przyczynić się zwiększenia efektywności tego procesu oraz do redukcji migracji mikrozanieczyszczeń do środowiska wodnego.

Summary

The aim of the work was to identify substances extracted from digested sludge based on qualitative characteristics and literature data and to investigate the possibility of using the obtained substances as natural biostimulants.

Due to their resistance to biodegradation, humic substances (HSs) are only slightly removed in wastewater treatment processes. Their structure affects the possibility of sorption of metal cations and organic compounds. These substances can be a carrier of pollutants and transfer them to surface waters in the process of aliphatic-aromatic sorption.

The substrate for the tests were digested sludge collected from separate fermentation chambers (SFC) of two Krakow sewage treatment plants - Płaszów and Kujawy. The digested sludge was subjected to physicochemical analysis. HSs were extracted according to the International Humic Substances Society (IHSS) method. Based on qualitative analysis including examination of the elemental composition, the content of inorganic micropollutants, spectroscopy in the range of visible and ultraviolet light (UV-VIS), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry (TGA), it was shown that the products extracted from digested sludge are HSs. The isolated HS fractions are fulvic acids, humic acids, alpha humic acids and hmatomelanic acids. The resulting acids are rich in organic carbon and other nutrients necessary for plant development (such as N and P); therefore, they can be a valuable product used in agriculture.

To assess the possibility of using HSs as biostimulants, HS extracted according to the author's method was used (patent application no. P.441242). The obtained HSs did not contain live eggs of ATT intestinal parasites and Salmonella bacteria. The concentration of heavy metals (except Cr) in HSs was significantly below the permissible values set in Polish and European law for specific fertilizer products. Due to the source of HSs, possible organic micropollutants (including pharmaceuticals) should be considered, for which there are currently no appropriate legal regulations. The conducted multifactorial experiment using a phytotoxicity test for the liquid phase and statistical analysis showed a positive effect of HSs on the early development of selected plant species compared to chemical fertilization (N and P).

Research has shown that HSs extracted from digested sludge can be considered as an organic fertilizer product used to improve soil quality, plant development and environmental remediation. The use of biostimulants derived from bio-waste may reduce the consumption of mineral fertilizers, which is particularly important in the current Circular economy model. Moreover, removing HSs from the wastewater treatment process may contribute to increasing the efficiency of this process and reducing the migration of micropollutants into the aquatic environment.

1. Wprowadzenie

Substancje humusowe (SH), które są szeroko rozpowszechnione w środowisku, posiadają właściwości, umożliwiające ich szerokie zastosowanie. Wykorzystanie danych substancji przyczynia się do poprawy jakości gleby i zmniejszenia problemów środowiskowych w zrównoważonym systemie rolnym oraz obniżenia kosztów, zwłaszcza że mogą być one ekstrahowane z bioodpadów lub innych organicznych źródeł, zalegających w środowisku.

Badania wykazują, że gospodarka komunalna jest istotnym źródłem SH. W procesach uzdatniania wody SH muszą być usuwane, ponieważ podczas utleniania i dezynfekcji, szczególnie chlorem i jego związkami, SH są prekursorami powstawania m.in. związków chlorowcopochodnych o właściwościach teratogennych, kancerogennych i mutagennych. W procesie uzdatniania wody podziemnej substancje te utrudniają eliminację żelaza i manganu, z którymi tworzą rozpuszczalne kompleksy, trudne do usunięcia w procesie filtracji [Anielak 2015, Urbanowska i Kabsch-Korbutowicz 2017]. Istotne jest więc ograniczenie uciążliwości SH w gospodarce komunalnej, gdzie ich obecność jest niepożądana i stosowanie ich tam, gdzie są niezbędne, jak na przykład w rolnictwie lub przemyśle. Istnieje szereg sposobów ich wykorzystania, jednak właściwości tych materiałów różnią się m.in. ze względu na pochodzenie, dlatego tak ważna jest ich szczegółowa charakterystyka.

Osad ściekowy jest głównym produktem ubocznym oczyszczalni ścieków. Fermentacja beztlenowa jest obecnie jedną z najpowszechniej stosowanych metod stabilizacji i zmniejszenia ilości osadów ściekowych. Podczas beztlenowej fermentacji osadu, biodegradowalne substancje organiczne przekształcane są w biogaz. Pozostała materia organiczna w przefermentowanym osadzie zawiera głównie SH i inne substancje nie ulegające biodegradacji. SH uznawane są za trudno degradowalne, ponadto podczas fermentacji wzbogacają się one w tlenowe grupy funkcyjne i pierścienie aromatyczne, zachodzi proces ich humifikacji [Bartoszek i in. 2008].

SH nie stanowią substratu do produkcji metanu podczas fermentacji beztlenowej, natomiast są one użytecznymi surowcami do produkcji nawozów organicznych mogących znaleźć zastosowanie dla gruntów zdegradowanych. Nawozy humusowe dostępne na rynku, produkowane są głównie ze źródeł nieodnawialnych – torfu i węgla brunatnego. SH pochodzące z osadu przefermentowanego zawierają szerszą gamę struktur organicznych, więcej lipidów, azotu i mniejszy stopień utlenienia w porównaniu z obecnie dostępnymi na

rynku produktami. W konsekwencji kwasy huminowe (KH) i kwasy fulwowe (KF), które tworzą kwasy humusowe (KHu), mogą być ekstrahowane z przefermentowanego osadu ściekowego jako nowe źródło płynnego nawozu organicznego [Li i in. 2014b].

Przefermentowane osady ściekowe zawierają duże ilości SH, które znajdują się również w ich odciekach, zawracanych do reaktora biologicznego. SH wpływają negatywnie na proces oczyszczania ścieków, nie ulegają biodegradacji i są częściowo odprowadzane z oczyszczalni wraz ze ściekami oczyszczonymi. W ten sposób trafiają do wód powierzchniowych, często ujmowanych przez zakłady uzdatniania wody (ZUW), gdzie stanowią prekursor ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji. Ponadto, SH mogą być nośnikami zanieczyszczeń organicznych (np. farmaceutyków) oraz nieorganicznych, w tym metali ciężkich i transferować je do wód powierzchniowych w procesie sorpcji alifatyczno-aromatycznej. W związku z powyższym, SH powinny być usuwane z oczyszczalni ścieków, tak by nie trafiały do wód powierzchniowych.

Ekstrakcja SH z przefermentowanych osadów ściekowych, które stanowią główny produkt uboczny oczyszczalni ścieków, wpisuje się model gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). Pozyskane SH mogą stanowić cenny pod względem środowiskowym produkt nawozowy, wykorzystywany na przykład do procesów rekultywacji gruntów. Usunięcie SH z osadów przefermentowanych wpływa korzystnie na proces oczyszczania ścieków, a w konsekwencji na proces uzdatniania wody.

Obecnie obserwuje się małą liczbę publikacji dotyczących ekstrakcji SH ekstrahowanych z osadów przefermentowanych. Brak jest badań nad ich zagospodarowaniem. Badania prowadzone w ramach doktoratu pozwolą na uzupełnienie wiedzy w omówionym zakresie. Obszar badawczy jest zgodny z zadaniem określonym w projekcie badawczym „Innowacyjna i nisko energetyczna metoda usuwania związków azotu ze ścieków komunalnych”, w którym aktywnie uczestniczyłam jako doktorantka. Praca doktorska była finansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, nr projektu POIR.04.01.04-00-0039/17.

2. Przegląd literatury

2.1. Charakterystyka substancji humusowych

SH należą do grupy związków organicznych pochodzenia naturalnego i stanowią główną część materii organicznej w glebie. Cechuje je względnie duża masa cząsteczkowa oraz zabarwienie od żółtego do czarnego, w zależności od pochodzenia i stężenia. Są to związki bogate w węgiel, będące mieszaniną złożonych i heterogenicznych materiałów polidispersyjnych. Powstają zarówno w środowisku wodnym jak i lądowym, w wyniku procesu, humifikacji. Proces ten obejmuje biochemiczne, chemiczne i fizyczne przemiany martwej materii organicznej, takiej jak szczątki roślinne, mikrobiologiczne i zwierzęce [IHSS 2023]. Badania wskazują na to, że humifikacja zachodzi także podczas procesu oczyszczania ścieków, a także w komorze fermentacyjnej [Pajączkowska i in. 2003, Bartoszek i in. 2008]. Humifikacja jest ilościowo drugim po fotosyntezie najważniejszym procesem biochemicznym na Ziemi. SH stanowią 25% całkowitego węgla organicznego na Ziemi oraz 50 – 75% węgla organicznego rozpuszczonego w wodzie [Steinberg 2003, Weber 2020]. W wodach morskich stężenie SH wynosi 0,1 – 3 mg/L, natomiast w wodach słodkich ich zawartość dochodzi do 20 mg/L [Weber 2020].

Źródła SH można podzielić na lądowe, wodne oraz antropogeniczne. Substancje te występują we wszystkich strefach klimatycznych. Do lądowych źródeł zalicza się glebę oraz osady geologiczne, SH stanowią główny składnik torfu, węgla brunatnego i leonardytu. Wśród źródeł wodnych wyróżnia się wody powierzchniowe i podziemne, rzeki, jeziora, oceany oraz osady denne, m.in. sapropel. W wodach SH występują głównie jako związki rozpuszczone, koloidy i drobno zdyspergowane zawiesiny. SH pochodzenia antropogenicznego obecne są w odpadach organicznych, kompostach i wermikompostach, ściekach komunalnych i osadach ściekowych, odciekach składowiskowych oraz odpadach z zakładów przetwórstwa spożywczego [Tan 2014, Anielak i Kłeczek i in. 2022ab, Anielak i Kłeczek, Łuszczek 2023].

Organiczne makrocząsteczki SH składają się z długołańcuchowych fragmentów aromatycznych i alifatycznych. Hydrofobowe elementy są zbite i skierowane do środka cząsteczki, stanowiąc jej jądro. Aromatyczne jądro utworzone jest z heterocyklicznych pierścieni typu benzenu, furanu, pirydyny, naftalenu, antracenu, indolu oraz chinoliny. Elementy alifatyczne ulegają hydratacji, w wyniku czego są rozciągnięte i skierowane na zewnątrz łańcuchy z polarnymi grupami funkcyjnymi. SH zawierają grupy funkcyjne,

głównie są to grupy hydroksylowe, metoksyłowe, metylenowe, metylowe, fenolowe, karboksylowe, karbonyłowe, ketonowe, chinonowe, chinoidowe, alkoholowe oraz grupy zawierające azot (aminowe, amidowe) [Hayes i Swift 1978, Sánchez-Monedero i in. 2002, Xue i in. 2021].

Głównymi pierwiastkami budującymi SH są węgiel, tlen, azot i wodór. SH cechują się wysoką zawartością węgla i tlenu, natomiast zawartość azotu i wodoru dochodzi do kilku procent w zależności od pochodzenia. Kwasy huminowe pozyskane z osadów ściekowych charakteryzują się znacznie wyższą zawartością azotu w strukturze niż kwasy wyizolowane z torfu, gleby czy węgla brunatnego [Jerzykiewicz 2012, Yu i Bi 2015, Enev i in. 2014, Unsal i Ok 2001]. Wśród pierwiastków tworzących SH można także wyróżnić siarkę, jednak dla humusu ekstrahowanego ze źródeł komunalnych, występuje wysoka zawartość siarki niezwiązanej z SH [Anielak i Kłeczek i in. 2022ab].

Struktura i właściwości SH są determinowane głównie przez ich źródło, warunki powstawania oraz wiek, z tego powodu trudno jest opisać te substancje za pomocą unikalnych, chemicznie zdefiniowanych struktur molekularnych. Właściwości omawianych związków są bardzo podobne bez względu na pochodzenie, zostały określone operacyjnie na podstawie danych dotyczących składu elementarnego, struktury, zawartości jednostkowych grup funkcyjnych, które są wspólne dla SH [Stevenson 1994, Kochany i Smith 2001]. Jedną z najnowszych teorii dotyczących budowy KHu jest koncepcja membrany nanorurkowej zaproponowana przez Tana 2014. Autor poparł swoją hipotezę badaniami skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (ang. *Scanning electron microscope*), które wykazały istnienie nanorurek węglowych i struktur heksagonalnych, charakterystycznych dla obecności membran nanorurek w cząsteczkach humusowych wyekstrahowanych z różnych gleb [Tan 2014].

Wielkość cząstek kwasów fulwowych zależy między innymi od stopnia ich czystości, kwasy fulwowe w środowisku występowania wchodzi w reakcje z substancjami zawartymi w wodzie, glebie, osadach dennych oraz w ściekach. Wzrost średnicy cząsteczek zachodzi wskutek aglomeracji powodowanej mostkowaniem kationami i powstawaniem kompleksów. Ponadto, w badaniach wykazano zależność pomiędzy zawartością kationów i średnicą kompleksów, a wartością potencjału dzeta. Im większa jest zawartość w strukturze cząsteczki KF kationów wielododatnich, tym większa jest średnica powstałych kompleksów, a potencjał dzeta mniejszy. Zmniejszenie potencjału dzeta wynika z

kompensacji ujemnego ładunku grup funkcyjnych KF ładunkiem sorbowanych kationów [Anielak 2003].

Jednym ze sposobów określenia struktury SH oraz zachodzących w niej zmian jest zastosowanie wybranych wskaźników, które można obliczyć na podstawie stosunków udziału atomowego wybranych pierwiastków: węgla, azotu oraz tlenu. Na przykład, na podstawie wskaźnika H/C można określić dojrzałość, stabilizację czy kondensację K_{Hu} [Anielak 2019]. Jakościowa charakterystyka SH często jest wykonywana przy zastosowaniu metod spektroskopowych. Do oceny budowy wewnętrznej cząsteczki SH powszechnie stosowana jest analiza absorpcyjna w zakresie nadfioletu (UV: 200-400 nm) i światła widzialnego (VIS: 400-800 nm) oraz promieniowania podczerwonego z transformatą Fourier’a FTIR [Uyguner i Bekbolet 2005, Amir i in. 2008]. W analizie UV-VIS wykorzystuje się wskaźniki obliczane na podstawie wartości absorbancji przy określonych długościach fal. Do najczęściej stosowanych należą ilorazy A_4/A_6 oraz A_2/A_3 , pierwszy z nich pozwala na ocenę kondensacji i aromatyzacji cząsteczek oraz może służyć do porównywania kwasów pochodzących z tych samych źródeł, natomiast stosunek A_2/A_3 odpowiada za rozmiar i aromatyczność cząsteczek [Pempkowiak i in. 2008]. Wartość ilorazu A_{250}/A_{350} jest wskaźnikiem ilości substancji organicznej w początkowym stadium rozkładu, a A_{250}/A_{665} informuje o obecności substancji opornych na biodegradację, takich jak na przykład ligniny [Anielak 2019]. W literaturze wyróżnia się ilorazy obliczane na podstawie następujących długości fal: 254 i 300 nm (A_2/A_3), 250 i 350 nm (A_2/A_3), 425 i 625 nm (A_4/A_6), 465 i 665 nm (A_4/A_6) oraz 250 i 665 nm (A_2/A_6) [Gonet i Dębska 1999, Enev i in. 2014, Li i in. 2017, Stevenson 1994]. Analiza absorpcyjna promieniowania podczerwonego FTIR stanowi narzędzie do identyfikacji elementów strukturalnych, w tym grup funkcyjnych występujących w cząsteczce SH. Szerokie pasmo absorpcyjne przy liczbie falowej 3300 – 2500 cm^{-1} odpowiada za obecność grup hydroksylowych i elementów alifatycznych, absorpcja w zakresie 1700 – 1650 cm^{-1} wskazuje na zawartość grup karboksylowych, pasmo przy 1200 – 1000 cm^{-1} przypisywane jest drganiom rozciągającym C–O, C–O–C, natomiast absorpcja w zakresie poniżej 1000 cm^{-1} może świadczyć o występowaniu drgań deformacyjnych związanych z obecnością związków azotu oraz drgań rozciągających S–S w dwusiarczkach [Anielak i Kłeczek i in. 2022ab].

Wyróżnia się trzy główne frakcje SH, klasyfikowane na podstawie ich rozpuszczalności, są to kwasy fulwowe (KF), kwasy huminowe (KH) oraz huminy (Hu). W

wyniku ekstrakcji etanolem kwasów huminowych, można otrzymać dwie frakcje: kwasy hymatomelanowe (KHym) i kwasy huminowe alfa (KH α) [Tan 2014].

Zgodnie z International Humic Substances Society (IHSS), KF cechują się rozpuszczalnością w całym zakresie pH i stanowią materiał, który adsorbuje się na niejonowej żywicy. KF można odróżnić od frakcji materii organicznej (*ang. Natural organic matter NOM*), gdyż jest ona bardzo hydrofilowa nawet przy niskim pH i nie adsorbuje się na żywicy [Olk i in. 2019]. Wartości literaturowe wskazują, że masa cząsteczkowa KF pochodzenia wodnego mieści się w zakresie od 500 do 2000 Da, natomiast pochodzenia glebowego 500 do 5000 Da [Drever i Vance 1994, Rodriguez 2011].

KH to frakcja rozpuszczalna w wodzie w środowisku alkalicznym. W warunkach przy pH < 2 ulega ona strąceniu. KH pochodzenia glebowego są na ogół starsze i cechują się większą masą cząsteczkową niż kwasy występujące w wodach powierzchniowych. Według literatury masa cząsteczkowa wodnych KH wynosi od 2000 do 5000 Da, natomiast glebowych 2000 – 50 000 Da [Thurman 1985, Chin 1994, Drever i Vance 1994, Rodríguez i Núñez 2011]. KH α stanowią pozostałość po rozpuszczaniu w alkoholach [Tan 2014].

KHym stanowią frakcję KH rozpuszczalną w etanolu. Według Packham 1964 KHym są produktem pośrednim pomiędzy KF i KH, a ich masa cząsteczkowa jest równa 800 Da. Ishiwari 1969 podaje zakres masy cząsteczkowej dla KHym od 400 do 1000 Da, natomiast Ziechmann 1993 od 5 do 10 kDa. Mal'tseva i in. 2017 definiują KHym jako naturalne polimery alifatyczne o nieregularnej strukturze, wykazujące właściwości surfaktantów. Według Dmitrievy i in. 2017 KHym stanowią główny składnik reaktywny SH. KHym mogą służyć jako wyznacznik etapu przekształcania wyjściowych biomateriałów, ponieważ stanowi ostatni etap przekształcania pozostałości organicznych w SH [Dmitrieva i in. 2017]. KHym wykazują aktywność antyutleniającą i przeciwrodnikową [Avvakumova i in. 2011, Efimova i in. 2013]. W badaniu przeprowadzonym przez Avvakumovą i in. 2011 zaobserwowano, że ekstrakt KHym cechował się 8 razy większą skutecznością pod względem zahamowania procesu utleniania niż KH. Wysoka aktywność biologiczna KHym względem KH może wynikać z większej zawartości grup karboksylowych i fenolowych [Efimova i in. 2013]. Również duża liczba grup polarnych oraz mniejsza masa cząsteczkowa KHym mogą przyczynić się do łatwiejszego przenikania cząsteczek przez błony komórkowe, powodując zwiększoną wartość odżywczą w porównaniu z KH [Platonov i in. 2010]. KHym mogą znaleźć zastosowanie techniczne i biomedyczne, między innymi jako środek przeciwgorączkowy i wspomagający odporność [Efimova i in. 2013]. W swoich

pracach Dmitrieva i in. 2017 i Perelomov i in. 2018 przedstawili wyniki badań, w których wykazali wiążące właściwości KHym w stosunku do jonów Pb (II) i Zn (II).

Huminy to frakcja SH nierozpuszczalna w wodzie zarówno w warunkach kwasowych i alkalicznych. Huminy cechują się stosunkowo dużą masą cząsteczkową i wysokim stopniem polimeryzacji, często nie mają jonizowanych grup funkcyjnych [Gao i in. 2019, Simpson i in. 2007].

Na właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne gleby w dużym stopniu wpływa zawartość materii organicznej, głównie SH [Malik i in. 2021]. Związki te wykazują zdolności do buforowania odczynu oraz do poprawy struktury gleby [Weber i in. 2018, Rose i in. 2014]. Formowanie stabilnych agregatów przy udziale SH, zwłaszcza w obecności wapnia, korzystnie wpływa na pojemność wodną, przewietrzanie, porowatość i przepuszczalność gleby. Powstające agregaty cechują się porowatością oraz trwałością, która wynika ze zwiększonej odporności na rozmywające działanie wody [Yang i in. 2021]. Stabilna struktura agregatów glebowych, wynika z kompleksu SH, węglowodanów, cząstek mineralnych gleby (m.in. gliną) oraz wapnia [Kobierski i in. 2018, Spohn i Giani 2010]. Uzyskana struktura gleby przyczynia się do zmniejszenia jej erozji oraz zapobiega wymywaniu węgla i azotu [Nardi i in. 2021].

KHu cechują się ujemnym ładunkiem powierzchniowym, który wynika z ich zdolności do dysocjacji jonów wodorowych z różnych grup funkcyjnych (głównie karboksylowych i fenolowych). Obecność ujemnych ładunków jest kluczowa dla właściwości sorpcyjnych SH, które z kolei przyczyniają się do zwiększenia zdolności wymiany kationowej gleby. W zależności od stężenia kationów oraz od pH, SH mogą sorbować lub desorbować wybrane kationy, odpowiadając w ten sposób za ich uwalnianie lub usuwanie ze środowiska. Cecha ta ma także znaczenie w zmniejszaniu toksyczności metali ciężkich obecnych w glebach oraz zwiększaniu biodostępności składników odżywczych dla gleby i roślin [Spark i in. 1997, Rose i in. 2014]. Pojemność sorpcyjna jest bardzo istotna zwłaszcza w przypadku gleb piaszczystych i piaszczysto-gliniastych [Weber i in. 2018, Nardi i in. 2021]. Zdolność cząsteczek humusowych do wiązania się z kationami ma fundamentalne znaczenie dla ich zdolności do chelatowania mikroelementów i metali ciężkich [Stevenson 1994]. Badanie opisane przez Dmitrievą i in. 2017a wskazuje na niską pojemność sorpcyjną KHym w stosunku do modelowych WWA, co wiąże się z przewagą w ich strukturze fragmentów hydrofilowych (grup karboksylowych i hydroksylowych). Może to wynikać z obecności struktur polarnych zlokalizowanych na powierzchni „wydłużonych”

cząsteczek KHym, co osłabia wiązania naftalenu ze skondensowanymi pierścieniami benzenowymi frakcji. Dmitrieva i in. 2017c przedstawili wyniki badań, w których wykazali wiążące właściwości KHym w stosunku do jonów Pb (II) i Zn (II). W przypadku jonów Pb (II) sorpcja zachodziła w fazie osadu, gdzie powstawały nierozpuszczalne kompleksy. Dla jonów Zn (II) sorpcja miała miejsce w roztworze, w jej wyniku tworzyły się związki rozpuszczalne. W pracy Perelomova i in. 2018 przeprowadzono eksperyment, w którym analizowano wpływ KHym na toksyczność Pb i Zn wobec różnych szczepów drobnoustrojów (*Pseudomonas* i *Rhodococcus*). Badanie wykazało zmniejszenie toksyczności dzięki skompleksowaniu metali z KHym (dawka 200 mg/L). Kompleksy metal-organiczne cechowały się wysoką stabilnością, niską rozpuszczalnością i biodostępnością. Jednak przy niższych stężeniach KHym obserwowano powstawanie niestabilnych lub małocząsteczkowych kompleksów Zn, zdolnych do przenikania przez błonę komórkową.

Amfifilowy charakter SH wpływa na to, że substancje te mogą wiązać nie tylko kationy metali, ale także sorbować związki organiczne. Z kolei aromatyczność cząsteczek SH sprawia, że są one skutecznymi środkami wiążącymi niektóre trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO), na przykład wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Niektóre pestycydy stanowią kolejną grupę związków organicznych, które mogą być wiązane przez KH [Chianese i in. 2020]. Badania wykazały, że KF przenoszą farmaceutyki do wód powierzchniowych poprzez sorpcję alifatyczno-aromatyczną. Taką zależność uzyskano dla dwóch badanych farmaceutyków, Diklofenaku i Estronu, których sorpcja do roztworu KF o stężeniu 10 mg/L wyniosła 50% dla Diklofenaku i 90% dla Estronu, przy stężeniu 1 µg/L [Anielak i Kłeczek i in. 2022ab].

SH działają na rośliny w sposób pośredni lub bezpośredni. Oddziaływanie pośrednie polega na modyfikowaniu właściwości gleby, głównie jest to poprawa dostępności mikroelementów poprzez kompleksowanie (chelatowanie) składników odżywczych [Aguirre i in. 2009, Zanin i in. 2019], buforowanie odczynu gleby, zwiększenie retencji wody [Pukalchik i in. 2019] oraz wpływ na ryzosferę, zmieniając interakcję pomiędzy glebą, rośliną a mikroorganizmami [Canellas i Olivares 2014, Silva Lima i in. 2014].

Przykładem makroelementu potrzebnego do rozwoju roślin, którego przyswajanie poprawia obecność SH jest fosfor, który występuje głównie w formie niedostępnej dla roślin, z powodu niskiej rozpuszczalności [Hou i in. 2018]. SH zawierają tlenowe grupy funkcyjne, które sprawiają, że środowisko glebowe jest stosunkowo kwaśne, a cząstki zawierające

fosfor, cechują się wyższą rozpuszczalnością właśnie w warunkach kwaśnych, dzięki czemu stają się bardziej dostępne dla roślin [Lee i in. 2019, Nardi i in. 2002, Jung i in. 2021, Yoon i in. 2020]. SH tworzą w roztworze glebowym kompleksy z żelazem oraz glinem, tak powstałe kompleksy humus-metal mają zdolność wiązania fosforu [Filius i in. 2003, Gerke 2021, Gu i in. 1995, Yang i in. 2021]. SH mogą również desorbować fosfor związany z tlenkami żelaza lub glinu poprzez wiązanie się z miejscami sorpcji fosforu w tlenkach [Gerke 2021]. Poprawa dostępności danego pierwiastka polega także na zakłóceniu procesu wytrącania się nierozpuszczalnego fosforanu wapnia [Gerke 2021, Roupael i Colla 2018]. Mechanizm zwiększający dostępność fosforu obejmuje także pozytywny wpływ SH na pojemność wody, a tym samym zdolność rozpuszczania w glebie oraz pionową migrację dostępnych form fosforu [Guppy i in. 2005, Yang i in. 2021]. SH odgrywa ważną rolę w przemianie formy żelaza w glebie, które występuje najczęściej jako Fe (III), natomiast rośliny są w stanie pobierać żelazo Fe (II). SH dzięki właściwościom fotokatalitycznym uczestniczą w bezpośredniej redukcji żelaza oraz odgrywają rolę mediatorów redoks w procesie redukcji Fe (III) przez mikroorganizmy [Lovley i in. 1996, Yang i in. 2021].

Drugi sposób to bezpośrednie działanie SH na fizyczne i metaboliczne procesy roślinne, przejawiające się we wprowadzaniu anatomicznych i biochemicznych zmian w roślinach [Jindo i in. 2020, Canellas i in. 2015, Vaccaro i in. 2015]. Bezpośredni wpływ przejawia się między innymi poprzez zwiększanie aktywności hormonów wzrostu, produkcję przeciwutleniaczy, które redukują wolne rodniki oraz poprawę syntezy chlorofilu [Pereira i in. 2019, Rose i in. 2014]. Substancje te wykazują zdolność do bezpośredniej stymulacji roślin w wyniku modulowania ekspresji genów i białek funkcjonalnych [Jung i in. 2021, Lee i in. 2019, Nardi i in. 2002]. KH powodują wzrost przepuszczalności błony komórkowej, przyczyniając się w ten sposób do bardziej skutecznego transportu związków mineralnych do miejsc aktywnych metabolicznie [Chen i in. 2004, Rutkowska 2016]. Cząsteczki SH przejawiają aktywność hormonalną, dzięki czemu oddziałują bezpośrednio na korzeń, są one także odpowiedzialne za aktywację wybranych procesów fizjologicznych w roślinach [Pukalchik i in. 2019], w tym kiełkowanie nasion, genęzę korzeni i odporność na stres abiotyczny [Jung i in. 2021, Lee i in. 2019, Khaleda i in. 2017, Nardi i in. 2002, Shah i in. 2018]. Wykazano, że pod wpływem dodatku SH do roślin, aktywowane zostały enzymatyczne systemy obronne, które złagodziły skutki stresu [Merwad 2018, Pukalchik i in. 2019, Qin i Leskovar 2020]. Czynniki odpowiedzialnymi za działanie minimalizujące wpływu stresu abiotycznego i biotycznego (m.in. susza, nadmierne ciepło i zasolenie) oraz

regulację fitohormonalną są interakcja z hormonami suszy i zasolenia (auksyna, kwas jasmonowy i kwas abscysynowy), poprawa odporności roślin na stres solny dzięki organicznym grupom funkcyjnym (fenole i kwasy karboksylowe), zdolność do regulacji potencjału osmotycznego poprzez utrzymywanie stanu napięcia ściany komórek i absorpcji wody w warunkach zasolenia oraz stymulowanie mechanizmów obrony termicznej na poziomie molekularnym [Ali i in. 2021, Cha i in. 2017, De Hita i in. 2019, Qin i Leskovar 2020]. Wpływ SH na rośliny wynika także z obecności grup fenolowych i karboksylowych, stymulacji komórek oraz aktywacji enzymu H^+ -ATPazy błony komórkowej [Kłeczek 2022a]. Obecność grup fenolowych i karboksylowych przyspiesza proces kiełkowania nasion oraz rozwoju korzenia [Bento i in. 2020, Cha i in. 2017]. Stymulacja komórek, działających jako przekaźniki, które wywołujące efekty fizjologiczne oraz pozytywny wpływ na produkcję chlorofilu A, B oraz zawartości karotenoidów [Nardi i in. 2002, Pereira i in. 2019]. Aktywacja enzymu H^+ -ATPazy błony komórkowej, zwiększenie akumulacji auksyn w korzeniu oraz powstawanie tlenku azotu, a w efekcie wydłużanie korzenia i rozwój korzeni bocznych [Canellas i in. 2002, Tahiri i in. 2016, Elmongy i in. 2020].

Rozmiar cząsteczek omawianych substancji również wpływa na sposób ich działania w roślinach. Frakcja cechująca się małym rozmiarem cząsteczkowym jest zdolna do wnikania wewnątrz komórek korzenia, gdzie działa bezpośrednio wywołując sygnały wewnątrzkomórkowe. Natomiast frakcja o dużej wielkości cząsteczek tworzy wiązania z zewnętrznymi receptorami komórkowymi, celem wywołania odpowiedzi molekularnych rośliny [Muscolo i in. 1998, Nardi i in. 2021, Pizzeghello i in. 2020, Zandonadi i in. 2010].

2.2.Substancje humusowe a gospodarka komunalna i inżynieria środowiska

SH stanowią do 70% materii organicznej gleby SOM (ang. *Soil organic matter*), 50-80% rozpuszczonej materii organicznej DOM (ang. *Dissolved organic matter*) w wodach powierzchniowych, 25% DOM w wodach podziemnych oraz 0,7 -2,4% DOM w oceanach. W środowisku naturalnym rozpuszczone SH ze względu na strukturę oraz zawartość określonych grup funkcyjnych, odgrywają ważną rolę w procesach środowiskowych. SH wpływają na właściwości fizykochemiczne wód, uczestniczą w reakcjach oksydacyjno-redukcyjnych, procesach sorpcji, kompleksowania, stanowią źródło organicznych składników odżywczych, mogą stymulować biotransformację ksenobiotyków, regulować biokoncentrację i transport innych zanieczyszczeń organicznych oraz metali ciężkich [Lipczyńska-Kochany 2018]. Obecność materii organicznej w wodzie, zwłaszcza SH, może

wpływać na zmianę właściwości mikrozanieczyszczeń i przyczyniać się do ich migracji na znaczne odległości. Z tego względu, naturalna materia organiczna, do której należą SH, jest jednym z zanieczyszczeń występujących w ściekach [Zhu i in. 2022]. Obecny stan wiedzy o SH, poparty zaleceniami WHO (*World Health Organization*) oraz wytycznymi EPA (*Environmental Protection Agency*) wskazuje na konieczność usuwania substancji organicznych z wody przed procesem jej dezynfekcji. SH powodują wzrost barwy i utlenialności wody, wpływają negatywnie na procesy uzdatniania wody. W wodach podziemnych tworzą się trudne do usunięcia stabilne i rozpuszczalne kompleksy pomiędzy kwasami humusowymi a metalami, między innymi żelazem (II) i manganem (II).

Rozpuszczone SH mogą być także nośnikami zanieczyszczeń organicznych oraz przyczyniać się do rozwoju mikroorganizmów w sieci dystrybucji wody [Krupińska 2012, Nowak 2013]. Wiązanie związków hydrofobowych odbywa się głównie na drodze oddziaływań si van der Waalsa, rzadziej wiązań kowalencyjnych lub wodorowych. SH mogą powodować hydrolizę niektórych pestycydów, zwiększać rozpuszczalność w wodzie związków niepolarnych, powodować fotodegradację substancji organicznych i ograniczać bioprzyswajalność przez organizmy wodne [Dojlido 1995]. Asocjacja lub wiązanie niepolarnych, hydrofobowych związków z SH zwiększa rozpuszczalność, a tym samym ruchliwość różnych zanieczyszczeń [Lipczyńska-Kochany 2018]. Wymienione właściwości istotnie zależą od formy występowania mikrozanieczyszczeń organicznych, które mogą być w stanie wolnym lub być zaadsorbowane na innych substancjach [Bodzek 2013].

Do zanieczyszczeń, które mogą być sorbowane przez SH należą CEC (ang. *Contaminants of Emerging Concern*). CEC stanowią grupę nowo pojawiających się zanieczyszczeń, które przedostają się do systemów wodnych z różnych źródeł antropogenicznych, zwłaszcza ze ścieków. Stężenie CEC w środowisku kształtuje się na niskim poziomie, w zakresie od pg/L do µg/L. Związki te cechują się aktywnością biologiczną i mogą powodować potencjalne efekty ekotoksykologiczne u organizmów żywych, dlatego obecność CEC w środowisku wymaga szczególnego zainteresowania. Do grupy CEC zaliczane są między innymi wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, pozostałości farmaceutyczne, produkty higieny osobistej, związki endokrynnie czynne, biomarkery, narkotyki, środki związane ze stylem życia oraz ich metabolity. Należy także zwrócić uwagę na fakt, że CEC nie występują w postaci pojedynczych związków, tylko stanowią złożoną mieszaninę [Styszko i in. 2021, Pullagurala i in. 2018, Anielak i in. 2023].

Przeprowadzono analizę zawartości 68 substancji z grupy CEC w próbkach: ścieków dopływających do oczyszczalni ścieków, ścieków oczyszczonych oraz wód powierzchniowych stanowiących odbiornik. Badania zostały wykonane dla dwóch krakowskich oczyszczalni ścieków – Płaszów i Kujawy [Styszko i in. 2021]. Stężenie CEC w dopływie do oczyszczalni było wyższe niż 400 µg/L, natomiast dla ścieków odpływających była to wartość 8 µg/L. W ściekach dopływających dominowały środki związane ze stylem życia i ich metabolity, w przypadku ścieków oczyszczonych największy udział stanowiły leki na nadciśnienie. Skuteczność usuwania CEC była ogólnie zadowalająca i wynosiła powyżej 95%, jednak niektóre zanieczyszczenia nie były usuwane, a nawet ich stężenie było wyższe na wylocie z oczyszczalni niż na dopływie. Porównano także wpływ ścieków oczyszczonych wprowadzanych do wód powierzchniowych, dla oczyszczalni Płaszów odbiornik stanowi rzeka Drwina, natomiast dla oczyszczalni Kujawy jest to Wisła. Większym wpływem na środowisko charakteryzowała się rzeka Drwina, która cechuje się niewielkimi rozmiarami, a jednocześnie odbiera ścieki z dużej oczyszczalni, obserwuje się tutaj wysokie stężenia zanieczyszczeń w dole rzeki. W przypadku Wisły, wpływ ścieków odpływających z oczyszczalni jest znacznie mniejszy, ze względu na wysokie współczynniki rozcieńczenia ścieków [Styszko i in. 2021].

Zawartość związków humusowych może być wyznacznikiem retencji CEC w glebie, na przykład takich jak WWA [Khan i in. 2008]. Kwasy humusowe mogą adsorbować polichlorowane bifenyle (PCBs), zanieczyszczenia z grupy produktów farmaceutycznych i higieny osobistej (PPCP) i substancje zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego (EDC) [Yu i Bi 2015, Pullagurala i in. 2018, Kim i in. 2018]. W pracy Wenzel i in. 2002 stwierdzono wskazując, że zawartość PCBs jest wyższa w glebach wzbogaconych warstwą próchnicy. Przeprowadzono badania dotyczące skuteczności usuwania EDC ze ścieków oczyszczonych, SH wybrano jako modelowe substancje organiczne do symulacji ścieków oczyszczonych. Podczas procesów ultrafiltracji SH i kationy wapnia Ca^{2+} są głównymi czynnikami przyczyniającymi się do zanieczyszczenia membran, wywołując zjawisko *foulingu*. Związki EDC mogą adsorbować się na cząsteczkach humusu, tworząc matrycę na powierzchni membrany. SH powodowały retencję bisfenolu A (BPA), który wykazywał się ładunkiem dodatnim, co prowadziło do ścisłego wiązania z cząstkami humusowymi [Hu i in. 2014]. Powstawanie kompleksów pomiędzy kwasami humusowymi a cząsteczkami pestycydów przyczynia się do zwiększenia retencji tych związków. Wzrost siły jonowej roztworu wywołuje spadek efektywności usuwania pestycydów na skutek rozbicia

kompleksów z kwasami humusowymi, a w konsekwencji uwolnienie mikrozanieczyszczenia [Bodzek 2013].

SH pomimo wysokiej reaktywności chemicznej są odporne na biodegradację, w naturze czas połowicznego rozpadu może sięgać tysięcy lat [Grinhut i in. 2007, Lipczyńska-Kochany 2018, IHSS 2023]. W związku z opornością na rozkład biologiczny, SH nie są całkowicie usuwane w procesach oczyszczania ścieków i są odprowadzane do wód powierzchniowych [Anielak, **Kłeczek**, Łuszczek 2023]. Badania pokazują, że możliwa jest sorpcja wielkocząsteczkowych K_{Hu} na osadzie czynnym. Usuwanie SH podczas procesów oczyszczania ścieków zachodzi na skutek biosorpcji, a nie biodegradacji [Feng i in. 2008]. Wykazano, że na biosorpcję K_{Hu} na osadzie czynnym duży wpływ miało pH, obecność kationów dwuwartościowych oraz hydrofobowy charakter powierzchni. Najlepsze efekty uzyskano w warunkach kwaśnych, w obecności kationów dwuwartościowych oraz przy wysokiej sile jonowej. Obserwuje się zależność, że im wyższa wartość siły jonowej tym mniejsza grubość podwójnej warstwy elektrycznej, która staje się bardziej zwarta w wyniku kompensacji ładunku powierzchniowego. Przekłada się to na większą powierzchnię kontaktu K_{Hu} z osadem czynnym, co zwiększa zdolność adsorpcyjną biomasy. Wyższe zdolności adsorpcyjne przy wyższej sile jonowej są możliwe dzięki zmniejszeniu całkowitych sił interakcji, ponieważ siły odpychania warstwy podwójnej zmniejszają się przy wyższych siłach jonowych, a siły przyciągania van der Waalsa pozostają niezależne od siły jonowej roztworu [Esparza-Soto i Westerhoff 2003]. Większą efektywnością biosorpcji cechują się K_H, ponieważ w przeciwieństwie do K_F, są bardziej hydrofobowe i rozpuszczalne w kwasowych warunkach. Mostkowanie przez dwuwartościowe kationy miało silniejszy wpływ na zwiększenie biosorpcji K_F niż K_H, ponieważ K_F zawiera więcej kwaśnych grup funkcyjnych, z którymi mogą oddziaływać kationy [Esparza-Soto i Westerhoff 2003].

W wodach powierzchniowych obecne są naturalne związki organiczne NOM (ang. *Natural organic matter*), do których należą SH. Podczas uzdatniania wody i oczyszczania ścieków związki humusowe mogą być wykorzystywane jako środek wspomagający te procesy, jednak z drugiej strony stanowią one substancje zanieczyszczające. Kwasy humusowe jako substancje koloidalne powodujących mętność i barwę wody. SH stanowią prekursorów ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji, które mogą generować toksyczne dla ludzi związki o właściwościach mutagennych, rakotwórczych i teratogennych [Anielak, **Kłeczek**, Łuszczek 2023, Zhu i in. 2022]. Problem dotyczy głównie procesów chlorowania

i ozonowania, w których powstają związki chloroorganiczne i nie do końca utlenione. [Włodarczyk-Makuła i Wiśniowska 2019]. Do grupy ubocznych produktów zalicza się głównie związki chlorowcopochodne, halogenoorganiczne, w tym trihalometany i kwasy haloctowe, acetonitryle, halogenoketony, hydroksyfurany, trichlorobenzeny, chloroform, trichlorofenol, aldehydy, kwasy karboksylowe i inne [Nawrocki 2005]. Ilość powstających produktów ubocznych zależy od składu uzdatnianej wody i rodzaju zastosowanego utleniacza i środka dezynfekującego.

W badaniach Anielak i in. 2008 wykazano, że podczas utleniania KF H_2O_2 w obecności chlorków powstają substancje chloroorganiczne, w tym trichlorometany. Janhom i in. 2009 w pracy przedstawili wyniki badań, które miały na celu scharakteryzowanie i wykrycie DOM w procesie oczyszczania ścieków browarniczych. Zarówno we wpływach, jak i odciekach potwierdzono obecność SH. Pozostałości DOM w ściekach oczyszczonych, mogą powodować powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji przy ponownym wykorzystaniu wody [Janhom i in. 2009]. W pracy Włodarczyk-Makuła i Wiśniowska 2019 przedstawiły problem obecności halogenowych związków organicznych w wodzie oraz w ściekach komunalnych i przemysłowych. Obecność tych substancji potwierdzono między innymi w środkach ochrony roślin, detergentach, rozpuszczalnikach organicznych, dodatkach do farb i płynach chłodzących i innych. Nośnikami chlorowanych związków organicznych mogą być ocieki ze składowisk odpadów, ścieki celulozowo-papiernicze oraz ścieki szpitalne.

Literatura wskazuje na to, że gospodarka komunalna jest istotnym źródłem SH. Potwierdzono obecność SH w ściekach surowych i oczyszczonych, w osadzie czynnym i nadmiernym oraz w odciekach składowiskowych [Pempkowiak i in. 2008, Li i in. 2017, Łomińska-Płatek i Anielak 2021, Orliński i Anielak 2021].

W pracy Łomińska-Płatek i Anielak 2021 przedstawiono wyniki badań dotyczące zawartości KF w ściekach oczyszczonych mechanicznie, ściekach oczyszczonych biologicznie oraz ścieków i osadów z poszczególnych komór reaktora biologicznego (predenitryfikacji, defosfatacji, denitryfikacji, nitryfikacji). Całkowity ładunek dobowy KF wprowadzanych na oczyszczalnię ścieków Płaszów wyniósł 846,45 kg/d, natomiast sumaryczny ładunek (ścieki i osady) KF na wylocie z reaktora biologicznego był równy 663,97 kg/d. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że część KF adsorbowana jest na osadzie czynnym (215,99 kg/d), natomiast lżejsze frakcje pozostały w ściekach oczyszczonych (447,98 kg/d). Ładunek wprowadzanych KF był o 182,48 kg/d większy od

ładunku odprowadzanego z oczyszczalni. Zmniejszenie ładunku KF może być wynikiem adsorpcji na osadzie czynnym oraz humifikacji KF do nierozpuszczalnych KH, które nie były analizowane w przytoczonej pracy. Stężenie KF w ściekach oczyszczonych biologicznie wynosiło $2,78 \text{ g/m}^3$, co stanowi wartość znamioną dla tych substancji w wodach powierzchniowych. W osadzie czynnym stężenie KF było znacznie większe niż w ściekach ($1,93$ do $5,92 \text{ g/m}^3$) i zawierało się w granicach $132,68 - 203,6 \text{ g sm/m}^3$. Bardzo ważny rezultat badań stanowi analiza mikrozanieczyszczeń omawianych substancji, w KF wyekstrahowanych ze ścieków mechanicznie i biologicznie oczyszczonych oraz we wszystkich KF wyekstrahowanych z osadów ściekowych wykryto obecność metali ciężkich (Cu, Cr, Zn, Ni, Pb, Ba oraz Fe) [Łomińska-Płatek i Anielak 2021].

Usuwanie NOM jest jedną z najważniejszych operacji w technologii oczyszczania wody. Oporność na biodegradację, powodowanie mętności wody, zdolności sorpcyjne wobec związków nieorganicznych i organicznych, niecałkowite usunięcie w procesach oczyszczania ścieków i dalsze odprowadzane do wód powierzchniowych, to czynniki wskazujące na silną potrzebę usuwania SH z wody. Z punktu widzenia ochrony wód istotne jest zapobieganie powstawaniu produktów ubocznych utleniania i dezynfekcji oraz usuwanie ich prekursorów przed odprowadzeniem oczyszczonych ścieków do odbiornika. Zabiegi mające na celu usunięcie NOM z wody pozwalają zmniejszyć zapotrzebowanie na chlor do dezynfekcji i redukcję aktywności biologicznej w systemie dystrybucji wody. Zastosowanie pojedynczego procesu usuwania nie zawsze jest wystarczające, dlatego niektóre związki chloroorganiczne wykrywane są w wodzie [Włodarczyk-Makuła i Wiśniowska 2019]. Usunięcie związków organicznych, w tym SH, może odbywać się poprzez zastosowanie procesów koagulacji, filtracji, ciśnieniowych technik membranowych, adsorpcji na węglu aktywnym oraz innych procesów chemicznych i biologicznych. Jednym z najskuteczniejszych i najczęściej stosowanych sposobów usuwania związków organicznych z wody jest proces adsorpcji. Wykorzystywane adsorbenty to getyt, magnetyt oraz węgiel aktywny. Węgiel aktywny o ujemnym ładunku powierzchniowym, wzbogacić można solą żelaza, w wyniku zachodzącego mostkowania pomiędzy obdarzonymi ujemnym ładunkiem KF a adsorbentem zwiększa się efektywność procesu. Na wydajność adsorpcji SH na minerałach wpływa wartość pH. Im odczyn bardziej kwasowy tym większa adsorpcja, ponieważ wielowartościowe kationy występują wówczas w postaci wolnego jonu lub dodatnich hydrokompleksów [Anielak 2015].

Koagulacja jest procesem stosowanym do usuwania zanieczyszczeń koloidalnych (organicznych i nieorganicznych) oraz zawiesin trudno opadających w technologii uzdatniania wód powierzchniowych. Przykładem substancji koloidalnych powodujących mętność i barwę wody są KF i KH. Efektywna koagulacja wpływa na zmniejszenie zapotrzebowania na środki utleniające i dezynfekujące w dalszych etapach uzdatniania wody, co skutkuje ograniczeniem ilości powstających ubocznych produktów utleniania (UPU) lub dezynfekcji (UPD) [Nowacka i in. 2014, Nowacka i Włodarczyk-Makuła 2014]. Jednym z najczęściej stosowanych koagulantów jest niezhydrolizowany siarczan (VI) glinu $Al_2(SO_4)_3$. Autorzy [Tripathy i De 2006] wskazują na korzyści stosowania koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Według badaczy tego typu reagenty charakteryzują się większą efektywnością w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, destabilizacji koloidów o ujemnym ładunku elektrycznym oraz zanieczyszczeń wywołujących mętność wody [Tripathy i De 2006, Nowacka i Włodarczyk-Makuła 2014]. Redukcja węgla organicznego wyniosła 20,0-41,5% dla koagulantów hydrolizowanych oraz 37,2-59,4% przy zastosowaniu koagulantów wstępnie hydrolizowanych. Usuwanie SH z wody, przy użyciu tej samej dawki koagulantu, było bardziej efektywne dla koagulantów wstępnie hydrolizowanych. Skuteczność procesu wzrastała wraz ze wzrostem dawki koagulantu, początkowego całkowitego stężenia węgla organicznego oraz wzrostem masy cząsteczkowej SH obecnych w wodzie. Zaobserwowano proporcjonalną zależność pomiędzy zawartością substancji aromatycznych absorbujących światło UV a ilością rozpuszczonego węgla organicznego [Rucka i in. 2019].

Ultrafiltracja jest jedną z metod stosowanych do oczyszczania ścieków zawierających wysokie stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) [Smol i Włodarczyk-Makuła 2012]. W badaniach dotyczących wykorzystania membran ultrafiltracyjnych do usuwania WWA, jeden z analizowanych roztworów zawierał SH. Wyniki wykazały redukcję zawartości antracenu na poziomie 40%, natomiast obecność SH zwiększała skuteczność metody do 97% [Kabsch-Korbutowicz i Majewska-Nowak 1998].

Systemy hybrydowe przeznaczone do usuwania SH z wody stanowią połączenie ciśnieniowych technik membranowych (UF lub MF) z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, a nawet utlenieniem (ozonowanie, fotokataliza) [Bodzek 2013]. Dudziak i Bodzek 2009 przedstawili wyniki badań usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych przy zastosowaniu wysokociśnieniowych procesów

filtracji membranowych (odwrócona osmoza i nanofiltracja). Jeden z badanych roztwórow stanowiła woda wodociągowa z dodatkiem kwasu humusowego. Wykazano, że obecność KHu sprzyjała usuwaniu związków o aktywności estrogenicznej. Podczas procesu nanofiltracji, KHu blokowały pory membrany (*ang. Fouling*). Zmodyfikowana powierzchnia membrany, cechowała się większą hydrofobowością, co wpłynęło pozytywnie na usuwanie związków estrogenicznych [Dudziak i Bodzek 2009, Xu i in. 2006]. Wysoki współczynnik retencji wskazuje na zwiększenie stopnia usuwania mikrozanieczyszczeń estrogenicznych także w wyniku tworzenia kompleksów kwas humusowy–małocząsteczkowy związek organiczny. Dudziak 2012a podkreślił, że retencja skompleksowanych cząsteczek podczas procesu nanofiltracji jest tym większa, im większy jest ich rozmiar, co skutkuje zatrzymaniem większej ilości mikrozanieczyszczeń.

W pracy Dudziaka 2012b zaprezentowano wyniki oceny skuteczności zintegrowanego systemu uzdatniania wody, składającego się z procesów ozonowania i nanofiltracji do usuwania zearalenonu (metabolit estrogenowy). Obserwacje wskazują na mniejszy stopień usuwania mikrozanieczyszczeń z roztworu wodnego zawierającego związki nieorganiczne, wielkocząsteczkowe substancje organiczne (KH) lub jako skutek podwyższenia pH wody.

Dudziak 2013 zaproponował dwuetapowy proces usuwania mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z roztworów wodnych, w tym z wody wodociągowej z dodatkiem KHu. Pierwszy etap polega na sorpcji na węglu aktywnym wspomaganą fotokatalizą, natomiast drugi etap to filtracja roztworu na membranie nanofiltracyjnej. Kwasy humusowe zastosowano jako modelowe wielkocząsteczkowe substancje organiczne występujące w wodach powierzchniowych. Uzyskane wyniki wskazują na negatywny wpływ obecności KHu na proces fotokatalizy, prawdopodobnie ze względu na wzrost mętności oczyszczanej wody i ograniczenie dostępu promieniowania UV. Badanie pokazuje jak ważne jest wstępne oczyszczanie wody przed procesem membranowym, kwasy humusowe akumulują się na powierzchni membrany, co wywołuje zjawisko foulingu zachodzące przy współdziałaniu polaryzacji stężeniowej.

Zintegrowane procesy oczyszczania są bardziej znaczącymi opcjami skutecznego usuwania KH ze ścieków. Ponadto KHu cechują bogate walory użytkowe, można je zastosować w celu poprawy właściwości gleby, zwiększenia plonów i do procesów usuwania zanieczyszczeń [Zhu i in. 2022].

W wodzie oraz glebie, SH uczestniczą w interakcjach mikrobiologicznych i wpływają na przemiany biologiczne zanieczyszczeń organicznych, mogą służyć jako dodatki stymulujące aktywność biologiczną i usuwające toksyczne inhibitory procesów biologicznych. Wyniki badań laboratoryjnych potwierdziły, że aplikacja SH do gleby wpłynęła na zwiększenie aktywności tlenowej badanych mikroorganizmów. Stymulujący wpływ SH na badane drobnoustroje zależał od ich stężenia, przy dawce większej niż 2000 mg/L, obserwowano zmniejszenie aktywności tlenowej mikroorganizmów. SH stanowi niedrogi i naturalnie występujący materiał, który ma potencjał do zastosowania w tlenowym i beztlenowym oczyszczaniu ścieków przemysłowych i wód podziemnych, silnie zanieczyszczonych różnymi związkami organicznymi, substancjami biogennymi i metalami ciężkimi. Dodatek SH do gleby jest uważany za ważny czynnik biostymulujący przyspieszający bioremediację gleby zanieczyszczonej WWA, PCBs i pestycydami [Lipczyńska-Kochany 2018].

Obecność SH może zwiększać szybkość i stopień biodegradacji zanieczyszczeń, jednak wpływ SH na procesy oczyszczania ścieków i bioremediacji jest bardzo złożony. Interakcje między SH, zanieczyszczeniami i drobnoustrojami zależą od wielu czynników, takich jak: budowa chemiczna zanieczyszczeń, pochodzenie SH, warunki środowiskowe, społeczność drobnoustrojów, pH oraz temperatura. Stosowanie SH może skutkować pozytywnym wpływem na dany proces, brakiem efektu lub nawet zahamowaniem biodegradacji [Lipczyńska-Kochany 2018].

Zanieczyszczenie metalami ciężkimi stanowi globalny problemem wynikający z transferu do środowiska metali pochodzących ze spalania paliw kopalnych, z górnictwa, z odpadów, ze ścieków komunalnych i przemysłowych oraz z innych źródeł [Song i in. 2023, Bahemmat i in. 2016]. Metale ciężkie akumulują się w osadach dennych, co stanowi duże zagrożenie ekologiczne i dla zdrowia ludności. Rekultywacja osadów zanieczyszczonych metalami jest konieczna, ponieważ w przypadku wzburzenia osadów dennych dochodzi do uwolnienia zanieczyszczeń do wód powierzchniowych [Song i in. 2023]. Toksyczność zależy głównie od specjacji metali ciężkich w wodzie, a nie od ich całkowitej zawartości. Swobodnie rozpuszczone (uwodnione) jony metali uważane są za najbardziej toksyczne [Linnik i Vasilchuk 2005]. Obecność SH w wodzie prowadzi do tworzenia się stabilnych i trudno degradowanych kompleksów pomiędzy nimi a metalami ciężkimi, pestycydami czy innymi związkami. Kompleksowanie metali ciężkich z DOM jest dominującym czynnikiem

detoksykacji skutkującym zanikiem wolnych jonów metali, które są najbardziej toksycznymi formami.

Obserwuje się rosnące zainteresowanie zastosowaniem SH w rekultywacji gleb oraz oczyszczaniu ścieków zanieczyszczonych związkami organicznymi i metalami [Kłeczek 2022b]. Potencjał SH w rekultywacji środowiska wynika z faktu, że jest to tani i naturalny materiał, który odgrywa decydującą rolę w kontrolowaniu geochemicznego zachowania metali w środowisku, wpływa na zachowanie zanieczyszczeń metalami w środowisku poprzez kompleksowanie, wymianę jonową i adsorpcję fizyczną oraz działa jako środek redukujący lub utleniający, biorąc udział w reakcjach redoks zanieczyszczeń metalicznych, co ma znaczący wpływ na odbudowę środowiska. W środowisku wodnym KF może wytrącać zanieczyszczenia metaliczne w wyniku procesu adsorpcji. Natomiast w środowisku glebowym zmniejszenie mobilności zanieczyszczeń KF obejmuje adsorpcję metali oraz ich związanie z minerałami glebowymi lub promowanie wzrostu roślin [Lipczyńska-Kochany 2018, Song i in. 2023].

Podstawowy mechanizm, za pomocą którego SH kontroluje zachowanie metali w środowisku, opiera się na molekularnych cechach strukturalnych SH. Głównymi grupami funkcyjnymi odpowiedzialnymi za kompleksowanie jonów metali są grupy karboksylowe i fenolowe. Przyciąganie elektrostatyczne odgrywa ważną rolę w procesie adsorpcji, ujemnie naładowane grupy funkcyjne po deprotonowaniu mogą przyciągać kationy metali [Li i in. 2018]. Na ogół KF ma więcej grup funkcyjnych zawierających tlen (alifatyczne, karboksylowe, fenolowe, hydroksylowe, alkoholowe, amidowe, chinonowe, ketonowe, karbonylowe, metoksyłowe) niż KH i huminy. KF wiążą jony metali łatwiej niż inne składniki SH i mają znaczący wpływ na przemiany migracyjne, toksyczność i biodostępność metali. Zdolności adsorpcyjne KF wobec metali mogą być około 20 razy większe niż w przypadku KH [Song i in. 2023]. Kluczowe grupy funkcyjne odpowiadające za aktywności redoks SH to grupy chinonowe [Peng i in. 2022]. Do czynników decydujących o zdolności remediacyjnej SH należą głównie masa cząsteczkowa oraz źródło, należy także wyróżnić pH otoczenia, potencjał dzeta, temperaturę, stężenie i rodzaj jonów metali. Praktyczne zastosowanie na dużą skalę wymaga poszukiwań odpowiednich i stabilnych źródeł SH oraz zapobiegania wtórnemu zanieczyszczeniu środowiska [Song i in. 2023].

Adsorpcja metali, wpływ na transformację i biodegradację oraz kontrolowanie biotoksyczności i zdolności migracji metali przy zastosowaniu KF może odbywać się poprzez remediację fizykochemiczną i bioremediację. Podczas remediacji fizykochemicznej

wykorzystuje się połączenie metod fizycznych i chemicznych celem oddzielania, unieruchamiania i zmniejszenia zawartości metali. KF może być stosowany jako środek chelatujący w celu poprawy wydajności remediacji elektrokinetycznej, jako fotosensibilizator w celu poprawy szybkości fotodegradacji oraz może być wykorzystywany do tworzenia kompleksów z nanomateriałami w celu adsorpcji lub pasywacji zanieczyszczeń metalami. W przypadku remediacji elektrokinetycznej nadmiar KF może powodować zmianę wartości pH, co wpływa na potencjał dzeta (ζ), a w konsekwencji może dojść do niekorzystnej zmiany kierunku przepływu elektroosmotycznego podczas elektromigracji metalu. Bioremediacja wykorzystuje głównie mikroorganizmy (mikroalgi, bakterie i grzyby), rośliny i inne naturalne metody łagodzenia miejsc skażonych metalami. Są to metody mniej szkodliwe dla środowiska, jednak są obarczone powolnym wzrostem biologiczny i dużym wpływem sezonowości. Wyróżnia się remediację mikrobiologiczną oraz fitoremediację. SH cechują się silnym działaniem wspomagającym procesy biologiczne. W bioremediacji KF może być stosowany jako adsorbent, środek mostkujący, nośnik elektronów, może tworzyć kompleksy z metalami i mikroorganizmami w celu stabilizacji oraz wpływa na regulację ekspresję genów i promować wzrostu roślin. Chelatujące zdolności KF wobec metali oraz wspomaganie wzrostu roślin poprzez regulację metabolizmu roślin, to właściwości KF wykorzystywane do poprawy tolerancji roślin na zanieczyszczenia metalami w procesach fitoremediacji [Song i in. 2023].

W badaniach Linnik i Vasilchuk 2005 została określana rola SH w kompleksowaniu i detoksykacji metali ciężkich w zbiornikach Dniepru. SH, głównie KF, preferencyjnie wiążą metale ciężkie. Zawartość metali (Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd) związanych w kompleksy z DOM zależy od pory roku i sięga 70-100% sumy form rozpuszczonych. Maksymalną zawartość SH notuje się zazwyczaj wiosną, ze względu na sezon wezbraniowy. Wysoka zawartość SH nie przekłada się jednak na zwiększoną zdolność do kompleksowania metali, ponieważ wiosną w DOM przeważają cząsteczki SH o wysokiej masie cząsteczkowej (KH). KF cechujące się na ogół mniejszą masą cząsteczkową niż KH, wykazują wyższą zdolność do kompleksowania. Kompleksy metali ciężkich i SH o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej (1–10 kDa) dysocjują bardzo wolno i mają obojętny charakter. Detoksykacja może być również spowodowana tworzeniem kompleksów o wysokiej masie cząsteczkowej, co uniemożliwia przenikanie przez błonę komórkową [Linnik i Vasilchuk 2005].

Bahemmat i in. Przedstawili w pracy badanie dotyczące wpływu wykorzystania KH i KF jako czynników chelatujących w procesie remediacji elektrokinetycznej gleby silnie zanieczyszczonej metalami ciężkimi. Uzyskane wyniki wykazały, że stosowanie SH poprawiło skuteczność remediacji gleby. Stwierdzono, że usuwanie Cd, Co, Mn, Ni, Pb i Zn zostało wzmocnione poprzez dodatek KH i KF oraz kontrolowanie pH roztworu. Efektywność remediacji była około 2,0–3,0 razy większa niż w próbie kontrolnej, bez zastosowania SH. Rekultywacja elektrokinetyczna okazała się skuteczną i tanią metodą oczyszczania gleby, osadów i wód gruntowych zanieczyszczonych metalami ciężkimi [Bahemmat i in. 2016].

Klavins i Purnalis zaprezentowali badania dotyczące oceny właściwości SH jako środka powierzchniowo czynnego (surfaktantu) [Klavins i Purnalis 2010]. Analizowano KHu wyekstrahowane z wody, gleby, torfu i osadów ściekowych oraz kwasy produkowane przemysłowo. Próbkę kwasów poddane zostały modyfikacjom, polegającym na wzbogaceniu ich w hydrofilowe grupy sulfonowe, hydroksylowe lub trimetyloamoniowe. Jako miejsca możliwych modyfikacji SH uznawane są pierwszy pierścień benzenowy w strukturach fenolowych oraz grupy hydroksylowe. Wyniki badań wykazały, że SH ze środowisk naturalnych zachowują się jak surfaktanty, napięcie powierzchniowe roztworu zmniejszało się wraz ze wzrostem stężenia KHu. W przypadku materiałów humusowych produkowanych przemysłowo wpływ ten był niewielki lub nie występował. Zaobserwowano, że właściwości powierzchniowo czynne oraz powstawanie pseudomiceli zależą od właściwości analizowanych kwasów, takich jak pochodzenie, stężenie, amfifilowy charakter, skłonność do gromadzenia się na granicy faz woda-powietrze oraz stężenia jonów metali w roztworach i odczynie roztworu. Wyniki wskazują, że modyfikacja SH może umożliwić ich wykorzystanie jako surfaktantów. Ponadto na przykładzie antrachinonu, wykazano, że SH mogą zwiększać rozpuszczalność związków organicznych, stanowią więc potencjalny środek do rekultywacji skażonych środowisk [Klavins i Purnalis 2010].

Badania Conte i in. Dotyczyły poszukiwania innowacyjnej i przyjaznej ekologicznie metody remediacji silnie zanieczyszczonej gleby z obszaru w pobliżu byłych zakładów chemicznych [Conte i in. 2005]. Analizowano skuteczność usuwania z gleby związków takich jak WWA, tiofeny, sulfony, bifenyle monoaromatyczne związki chlorowcowane i azotowane. Do przemywania gleby zastosowano syntetyczne oraz naturalne (KHu) środki. Efektywność usuwania zanieczyszczeń była porównywalna dla syntetycznych i naturalnych środków powierzchniowo czynnych i wynosiła do 90% [Conte i in. 2005]. Zaletą stosowania

roztworów naturalnych K_{Hu} jest zdolność do promowania aktywności mikrobiologicznej, wzrostu roślin i dalszego polepszania stanu gleby.

Kochany i Smith 2001 przeprowadzili badania pod kątem zastosowania materiałów humusowych do procesów remediacji. Określono możliwości SH do łagodzenia toksycznego wpływu wybranych zanieczyszczeń organicznych i metali ciężkich na aktywność biologiczną osadu czynnego oraz oceniono ich przydatność do detoksykacji i immobilizacji metali ciężkich w środowisku wodnym i glebowym. Materiał humusowy stanowił produkt handlowy będący mieszaniną KH i KF. Trzy rodzaje próbek zostały poddane respirometrycznym testom biochemicznym i testom chemicznym, były to: ścieki syntetyczne, ścieki przemysłowe zanieczyszczone formaldehydem, fenolami, amoniakiem i metalami ciężkimi oraz wody podziemne zanieczyszczone metalami ciężkimi, amoniakiem i związkami fenolowymi. Dawki SH dla testów biochemicznych wynosiły 0-2000 mg/L, natomiast dla testów chemicznych 0-5000 mg/L. Wyniki badań wskazują, że dodatek SH do układu biologicznego jest korzystny dla usunięcia związków organicznych i nieorganicznych, stanowiących inhibitory procesów biologicznych. Przedstawiono rezultaty wskazujące na wyraźne zwiększenie biodegradacji fenoli i formaldehydu oraz potwierdziły, że SH można stosować do usuwania oleju mineralnego, fosforu, żelaza, manganu i miedzi. Obecność fenolowych grup funkcyjnych w SH prawdopodobnie sprzyja przyłączaniu związków fenolowych do ich struktury. Równoczesne występowanie wielu związków w ściekach może wpływać na kolejność adsorpcji różnych zanieczyszczeń na cząsteczkach SH. Ponadto materiał humusowy stymuluje aktywność biologiczną biomasy (wyrażonej jako zapotrzebowanie na tlen) narażonej na działanie tych inhibitorów [Kochany i Smith 2001].

Badania przedstawione w pracy Mielnik i in. 2021 miały na celu określenie wpływu wyłączenia gruntów z użytkowania na właściwości środowiska glebowego, w tym na SH. Do analiz wykorzystano próbki gleb piaszczystych pochodzących z miejsc o różnych kategoriach użytkowania, były to: gleba wyłączona z użytkowania rolniczego, a następnie samoistnie zalesiona oraz gleba orna nadal ekstensywnie wykorzystywana do uprawy zbóż. Autorzy pracy zwrócili uwagę na fakt, że wyłączenie gruntów z użytkowania rolniczego zwiększa zawartość materii organicznej, natomiast hydrofobowość gleby ulega zwiększeniu. Niska wilgotność gleby może przyczynić się do zmniejszenia ilości wody dostępnej dla roślin, zwiększenia spływu powierzchniowego, wypłukiwania składników odżywczych, erozji gleby oraz wystąpienia przepływu preferencyjnego, który może powodować zanieczyszczenia wód gruntowych [Mielnik i in. 2021]. Prezentowane rezultaty wskazują,

że zmiana reżimu wodnego wpłynęła na kierunek przemian materii organicznej w glebie (wzrost hydrofobowości), jednak okres 30 lat nie był wystarczająco długi, aby spowodować zmiany w składzie pierwiastkowym i/lub frakcyjnym SH. Badania UV-VIS obydwu próbek gleby wykazały wyraźne różnice tylko w zakresie molowej absorpcji przy 280 nm i 600 nm. KH z gleby wyłączonej z użytkowania cechowały się niższymi wartościami absorpcji przy 280 nm, co wskazuje na niższy stopień humifikacji i kondensacji struktur aromatycznych w porównaniu z kwasami wyekstrahowanymi z gleby uprawnej. Badania fluorescencyjne wykazały, że w KH z gleby wyłączonej z użytkowania, dominują prostsze struktury humusowe, co wskazywało na stosunkowo niską masę cząsteczkową lub mniejszą liczbę chromoforów ze sprzężonymi wiązaniami podwójnymi oraz niższy stopień humifikacji niż w przypadku kwasów z gleby uprawnej.

Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, definiuje pojęcie komunalnych osadów ściekowych jako „pochodzący z oczyszczalni ścieków osad z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji służących do oczyszczania ścieków komunalnych oraz innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych”. Podczas procesu oczyszczania ścieków, osady ściekowe stanowią główny produkt uboczny [Kłeczek 2021]. Zgodnie z danymi z Banku Danych Lokalnych GUS W Polsce w roku 2021 wytworzono 584 754 t sm komunalnych osadów ściekowych, z roku na rok obserwuje się trend wzrostowy ilości osadów.

Komunalne osady ściekowe cechują się wysoką kalorycznością oraz zawartością substancji organicznych i biogennych. Technologia termicznej utylizacji osadów pozwala na produkcję energii elektrycznej i cieplnej. Odzysk związków azotu i fosforu z osadów wpływa na zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń odprowadzanych na początek układu technologicznego oraz pozwala uzyskać surowiec do produkcji nawozu. Ponadto, odzysk N i P ogranicza powstawanie struwitu (fosforanu amonowo-magnezowego) i wiwianitu (uwodnionego fosforanu żelaza). Wysoka zawartość substancji organicznych w osadach ściekowych wpływa korzystnie na proces fermentacji, w wyniku którego wytwarzany jest biogaz, wykorzystywany do produkcji energii. Stężenie zanieczyszczeń w osadach ściekowych może być wyższe niż w ściekach surowych, w wyniku akumulacji potencjalnie szkodliwych związków ze ścieków surowych lub powstających podczas procesów fizykochemicznych zachodzących w oczyszczaniu ścieków oraz zagospodarowywaniu i przetwarzaniu osadów ściekowych. W pracy Östman i in. 2017, oznaczono około pięciokrotnie wyższe stężenia antybiotyków, czwartorzędowych związków amoniowych

(QAC) oraz metali ciężkich w przefermentowanych osadach ściekowych niż w ściekach surowych. Warunkiem zastosowania osadów ściekowych jest przeprowadzenie procesu stabilizacji oraz dalsze oczyszczanie celem uzyskania bezpiecznego bioproduktu.

Główne cele przyjęte w zakresie gospodarki komunalnymi osadami ściekowymi to całkowite zaniechanie ich składowania, zapobieganie powstawaniu i zmniejszanie ilości powstających osadów stanowiących odpady, zwiększenie ilości osadów przetwarzanych przed wprowadzeniem do środowiska i poddawanych termicznemu przekształcaniu, dążenie do maksymalnego wykorzystania substancji biogenych zawartych w osadach przy jednoczesnym spełnieniu wszystkich wymogów dotyczących bezpieczeństwa sanitarnego, chemicznego i środowiskowego. Kierunki działań w zakresie zapobiegania powstawaniu odpadów oraz kształtowania systemu gospodarki odpadami to między innymi wykorzystanie substancji odżywczych zawartych w ustabilizowanych osadach ściekowych poprzez ich przetwarzanie i zagospodarowanie do wytwarzania produktów nawozowych, polepszających parametry gleb i substytutów gleb oraz precyzyjne określenie kierunku ostatecznego zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych i projektowanie instalacji do ich przeróbki na etapie planowania, a także w pozwoleniu wodnoprawnym [Projekt Krajowego planu gospodarki odpadami 2028].

W Rozporządzeniu Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów, komunalne osady ściekowe, powstające w oczyszczalniach ścieków w procesie oczyszczania ścieków komunalnych, są klasyfikowane jako odpady o kodzie 19 08 05 – ustabilizowane komunalne osady ściekowe. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (KOŚ), dokładnie określa zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych, wyznaczając wartości dla poszczególnych pierwiastków. Zgodnie z Rozporządzeniem KOŚ, możliwe jest stosowanie osadów komunalnych w rolnictwie i do rekultywacji gruntów, które przeszły badania laboratoryjne, są stabilne biologicznie i nie zawierają jaj pasożytów jelitowych (*Ascaris* sp., *Trichuris* sp., *Toxocara* sp.) i bakterii z rodzaju *Salmonella*. Wykorzystanie ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych do produkcji nawozu lub środka wspomagającego wzrost roślin jest regulowane przez ustawę z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu [Dz.U. 2007, nr 147, poz. 1033 z późn. zm.], ustawę z dnia 29 września 2022 r. o zmianie ustawy o nawozach i nawożeniu. [Dz.U. 2022 poz. 2364] oraz rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz.U. 2008, nr 119, poz. 765].

Stabilizacja osadów ściekowych może być realizowana z wykorzystaniem metod biologicznych, chemicznych i termicznych. Najbardziej rozpowszechnione są metody biologiczne, do których zaliczamy fermentację metanową i stabilizację tlenową (kompostowanie) [Kłeczek 2021]. W oczyszczalniach ścieków fermentacji metanowej poddaje się zagęszczone osady wstępne i nadmierne, korzystna jest także ich uprzednia dezintegracja. Zwiększenie wydajności produkcji biogazu oraz wyższy udział procentowy metanu można uzyskać poprzez kofermentację osadów ściekowych z innymi odpadami ulegającymi biodegradacji (m.in. przemysłu rolno-spożywczego). Fermentacja metanowa osadów ściekowych jest to złożony proces biochemiczny prowadzony w warunkach beztlenowych w wydzielonych zamkniętych komorach fermentacyjnych (wyposażonych w mieszadła). Podczas stabilizacji beztlenowej wielkocząsteczkowe substancje organiczne łatwo ulegające biodegradacji (białka, polisacharydy i tłuszcze) przekształcane są w biogaz (biometan). Fermentację metanową prowadzi się do technicznej granicy stabilizacji, która następuje w momencie uzyskania 40-50% redukcji substancji organicznej. Produktami procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych jest ustabilizowany osad oraz biogaz – źródło energii odnawialnej. Główny składnik osadu przefermentowanego to SH i inne substancje odporne na biodegradację. Substancje organiczne podczas fermentacji są degradowane i ulegają humifikacji, w związku z czym przefermentowany osad ma stosunkowo wyższą zawartość SH niż surowy. Odzysk SH z osadów ściekowych może być technologią ekonomicznie opłacalną, przyjazną dla środowiska i wydajną inżyniersko. Technologia fermentacji beztlenowej wpływa na obniżenie poziomu mikroorganizmów chorobotwórczych zawartych w osadach ściekowych oraz redukcję zapachów zmniejszając tym samym zagrożenia dla środowiska [Cao i Pawłowski 2012]. W zależności od temperatury realizowanego procesu można wyróżnić następujące rodzaje fermentacji metanowej: psychrofilową ($\leq 20^{\circ}\text{C}$), mezofilową ($30-38^{\circ}\text{C}$), termofilową ($45-58^{\circ}\text{C}$). Główne czynniki, które wpływają na przebieg procesu fermentacji to: mieszanie, odczyn, temperatura procesu, zawartość substancji toksycznych, ilość i częstotliwość doprowadzania osadów ściekowych.

Fazy fermentacji metanowej są następujące: hydroliza, acetogeneza i metanogeneza. Z perspektywy techniczno-inżynierskiej wyróżniamy fazę kwasową (powstawanie LKT i innych produktów kwasowych) oraz fazę produkcji biogazu. Wytworzony gaz składa się głównie z metanu (40-75%) i dwutlenku węgla (15-60%) oraz składników śladowych (woda, siarkowodór, siloksany, chlorowcowane węglowodory, amoniak, tlen, tlenek węgla, azot)

[Andriani i in. 2014]. Produkcja energii z odnawialnych źródeł energii, do jakich należy zaliczyć biogaz charakteryzuje się niewielką lub zerową emisją zanieczyszczeń do środowiska. Zgodnie z danymi Urzędu Regulacji Energetyki w roku 2021 (stan 30.06.2021 r.) funkcjonowały 343 biogazownie, w tym ponad 100 z oczyszczalni ścieków. W roku 2018 (stan na 31.12.2018 r.) biogaz z oczyszczalni ścieków wytwarzano w 109 instalacjach, całkowita liczba biogazowni była wówczas równa 303. Najwięcej instalacji produkujących biogaz ze ścieków jest zlokalizowanych w województwie śląskim (tab. 2.1.). Suma mocy zainstalowanej w 18 biogazowniach w śląskim wynosi 10,74 MW, podczas gdy dla całego kraju jest to 64,82 MW (tab. 2.1.).

Podczas fermentacji azot jest redukowany do amoniaku, który w dużych ilościach występuje w odciekach odprowadzanych w procesie odwadniania osadów przefermentowanych. Ocieki cechuje wysokie stężenie amoniaku, azotu i zawiesin stałych oraz wysoka alkaliczność. Większość procesów oczyszczania odcieków ma na celu denitryfikację. SH wyekstrahowane z osadów ściekowych cechuje wyższa zawartość azotu i wodoru w strukturze niż związki humusowe wyizolowane z torfu, gleby czy węgla brunatnego [Jerzykiewicz 2012, Yu i Bi 2015, Enev i in. 2014, Unsal i Ok 2001]. Na podstawie badań widm magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) wykazano, że SH pochodzące z osadów ściekowych charakteryzują się niższą aromatycznością cząsteczek, w porównaniu ze związkami humusowymi wyekstrahowanymi z gleby lub kompostu [Li i in. 2013]. Wysoka zawartość azotu, magnezu i fosforu w osadach przefermentowanych wpływa na możliwość ich wykorzystania w rolnictwie do nawożenia gleb i roślin, rekultywacji gruntów i produkcji kompostu oraz do uprawy roślin na cele energetyczne [Piekarski i in. 2021].

Badania spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) wskazują na to, że humifikacja zachodzi podczas oczyszczania ścieków. Proces ma miejsce głównie w komorze fermentacyjnej, na tym etapie następuje aromatyzacja KH. Wyniki analizy elementarnej i obniżenie wartości H/C KH wyekstrahowanych z osadów z komory fermentacyjnej potwierdzają tę hipotezę [Pajączkowska i in. 2003]. Bartoszek i in. 2008 oraz Li i in. 2017 wykazali w swoich badaniach, że SH w wyniku procesu fermentacji beztlenowej są wzbogacane w tlenowe grupy funkcyjne i pierścienie aromatyczne w porównaniu z osadami surowymi [Bartoszek i in. 2008, Li i in. 2017]. W badaniach Li i in. 2014a, KH i KF zostały wyizolowane ze zmieszanego osadu nadmiernego i wstępnego, stanowiących substrat do fermentacji beztlenowej. Odzysk KHu przed procesem

fermentacji, poprawił wydajność produkcji biogazu i szybkość usuwania lotnych ciał stałych z osadu. Uzyskany retentat zawierał 4083 mg/L KHu, wskazano na możliwość dalszego przetwarzania (zateżania) produktu celem otrzymania nawozu humusowego [Li i in. 2014a]. Badania potwierdziły również, że obecność SH w osadach ściekowych może negatywnie wpływać na proces hydrolizy i metanogeneza, wpływając także na mniejszą wydajność produkcji metanu [Li i in. 2013, Li i in. 2019, Michalska i in. 2022].

Tab. 2.1. Biogaz z oczyszczalni ścieków [dane 31.12.2018 r.]

| Województwo | Ilość biogazowni | Moc zainstalowana [MW] |
|---------------------|------------------|------------------------|
| Mazowieckie | 14 | 10,74 |
| Śląskie | 18 | 7,30 |
| Pomorskie | 5 | 6,90 |
| Wielkopolskie | 7 | 6,37 |
| Kujawsko-Pomorskie | 5 | 4,25 |
| Łódzkie | 5 | 4,20 |
| Podlaskie | 5 | 4,11 |
| Dolnośląskie | 9 | 3,70 |
| Podkarpackie | 10 | 3,31 |
| Małopolskie | 10 | 3,30 |
| Warmińsko-Mazurskie | 6 | 3,09 |
| Lubelskie | 4 | 2,64 |
| Zachodniopomorskie | 4 | 1,48 |
| Opolskie | 3 | 1,25 |
| Lubuskie | 2 | 1,19 |
| Świętokrzyskie | 2 | 0,98 |
| SUMA | 109 | 64,82 |

KHu powstające podczas procesu oczyszczania ścieków, mogą być również odpowiedzialne za transport metali i zwiększenie ich biodostępności w środowisku [Pempkowiak i in. 2008]. W pracy [Anielak, Kłeczek i in. 2022] podjęto badania w celu zbadania roli i możliwości mobilnych KF w transporcie substancji organicznych (farmaceutycznych) i nieorganicznych, w tym metali ciężkich, w środowisku wodnym. KF izolowane były z próbek ścieków oczyszczonych, osadu czynnego, osadu przefermentowanego i odcieków składowiskowych. Analiza FTIR potwierdziła, że w strukturze wyekstrahowanych KF, obecne są elektroujemne grupy funkcyjne (hydroksylowe i karboksylowe), które wykazują powinowactwo do kationów, i dlatego powinny być dobrymi nośnikami metali i jonów elektrododatnich. Zaadsorbowane kationy mogą, poprzez mostkowanie, sorbować anionowe mikrozanieczyszczenia nieorganiczne i substancje organiczne. W procesie oczyszczania ścieków zanieczyszczenia nieorganiczne koaguluja

lub adsorbują się na kłaczkach osadu czynnego. W przypadku SH tworzą się kompleksy organiczne, które są adsorbowane na osadzie czynnym. Badania wykazały, że KF przenoszą farmaceutyki do wód powierzchniowych poprzez sorpcję alifatyczno-aromatyczną. Taką zależność uzyskano dla dwóch badanych farmaceutyków, Diklofenaku i Estronu, których sorpcja do KF z roztworu 10 mg/L KF wyniosła 50% dla Diklofenaku i 90% dla Estronu, przy stężeniu 1 µg/L. Na podstawie danych z badań wynika, że głównym źródłem mikrozanieczyszczeń wód powierzchniowych są oczyszczone ścieki komunalne, a KF stanowią czynniki przenoszące. SH są powszechnie spotykane w gospodarce komunalnej, ze względu na dużą mobilność i zdolność do tworzenia kompleksów organicznych i nieorganicznych przyczyniają się do zanieczyszczenia wód powierzchniowych substancjami, które powinny być usunięte w procesie oczyszczania ścieków. Usunięcie KF z oczyszczonych ścieków ograniczy migrację mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym [Anielak, **Kłeczek** i in. 2022].

Biodopady są perspektywnym źródłem cennych rolniczo i środowiskowo substancji, zwłaszcza SH. Unsal i Ok 2001 przebadali KH ekstrahowane z różnych odpadów organicznych: osady ściekowe, osady browarnicze, odpady herbaciane, kompostowane wyłoki z winogron, kompost z grzybów, kompostowana kora i pył tytoniowy. W porównaniu z KH wyizolowanym z gleby, materiały humusowe pochodzące z odpadów organicznych cechowały się wyższymi wartościami $A_{4/6}$ oraz dużą zawartością grup karboksylowych i fenolowo-OH, co wskazuje na niski stopień kondensacji i humifikacji. KH wyekstrahowane z osadów ściekowych charakteryzowały się znacznie wyższą zawartością azotu w strukturze niż w kwasach z pozostałych źródeł. Materiał humusowy pozyskiwany z odpadów kompostowanych miał bardziej ustabilizowaną strukturę materii organicznej niż z odpadów niekompostowanych. Stosowanie doglebowe kwasów z odpadów organicznych powinno być poprzedzone wstępnym zabiegiem, aby zminimalizować negatywny wpływ na właściwości gleby, ze względu na wykorzystywanie odpadów organicznych częściowo zhumifikowanych. Biodopady mogą znaleźć zastosowanie jako sorbenty do usuwania różnych substancji organicznych z wody lub powietrza. Taki sorbent powinien zawierać dużo węgla elementarnego, najczęściej stosuje się do tego celu węgiel, torf i drewno. Perspektywnym źródłem wytwarzania biowęglu (*ang. Biochar*) są organiczne materiały odpadowe, między innymi komunalne osady ściekowe, które zawierają SH. Biodopady, często modyfikowane, mogą stanowić tani i wydajny materiał sorpcyjny, konkurencyjny dla komercyjnych węgli aktywowanych [Piekarski i in. 2021].

Piekarski i in. 2021 w swojej pracy badali biowęgle produkowane z suszonych przefermentowanych osadów ściekowych oraz odpadów pszczelarskich. Biowęgle zostały wytworzone w procesie pirolizy, a następnie aktywowane związkiem $ZnCl_2$. Na podstawie wyników testów neutralizacji odorów, wskazano, że adsorbenty z badanych bioodpadów są wydajne i mogą być porównywane z produktem komercyjnym. Adsorbent z osadów ściekowych osiągnął 100% skuteczność przy wysokości złoża 43 mm [Piekarski i in. 2021].

W pracy Piekarskiego i in. 2022 przytoczono badania dotyczące skuteczności kompostów wyprodukowanych z materiałów organicznych jako sorbentów do usuwania metali ciężkich, barwników i środków ochrony roślin. Bioodpady organiczne, cechują się niejednorodnością, mogą różnić się budową oraz powinowactwem poszczególnych składników aktywnych do SH zawartych w kompostach. W części doświadczalnej pracy, dokonano oceny możliwości zastosowania kompostu z osadów ściekowych jako sorbentu zapobiegającego wypłukiwaniu pestycydów (migracji) do środowiska glebowego. Badany kompost nie wypłukuje żadnych substancji toksycznych ani metali ciężkich, został dopuszczony do stosowania w uprawach rolniczych i ogrodniczych pod nazwą „Kompost Sokólski”. Wyniki badań potwierdzają, że bariera z kompostu z osadów ściekowych może stanowić opłacalną alternatywę dla komercyjnych węgli aktywnych do budowy barier chroniących środowisko przed odciekami z mogilników pestycydowych. Na przykład, bariera o miąższości 10 cm może chronić środowisko przed aldryną przez około 200 lat [Piekarski i in. 2022].

Xu i Geelen 2018 przedstawili w publikacji przykłady SH pochodzącego z odpadów organicznych i produktów ubocznych, gdzie wskazali kompostowanie osadów ściekowych jako proces zwiększający dojrzałość materii organicznej, a tym samym zawartość SH. Omawiane SH ekstrahowane z wermikompostu mogą modyfikować fizjologię i metabolizm roślin [Xu i Geelen 2018]. Canellas i in. 2020 wykazali, że dodatek KH wyizolowanego z wermikompostu wpłynął na złagodzenie negatywnego wpływu abiotycznych czynników stresowych w siewkach kukurydzy zaprawianych KH [Canellas i in. 2020]. Badania Kulikowskiej i in. 2020 wykazały, że w stabilizowanej frakcji organicznej pozostałej po procesie autoklawowania występują wysokie stężenia SH [Kulikowska i in. 2020]. Badacze wskazują na możliwość wykorzystania SH otrzymanego ze stabilizowanych odpadów oraz kompostu z osadów ściekowych jako środka do remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi, ze względu na amfifilowy charakter SH oraz obecność w ich strukturze karboksylowych i fenolowych grup funkcyjnych biorących udział w tworzeniu kompleksów

SH i jonów metali [Kulikowska i in. 2020, Kulikowska i in. 2015]. Wyniki uzyskane przez Angelovą i in. 2013 wykazały, że zastosowanie kompostu i wermikompostu obniżyło poziom biodostępnych metali ciężkich w glebie, co wskazuje na ich immobilizację przez SH [Angelova i in. 2013]. Jindo i in. 2012 badali SH otrzymywane z odpadów komunalnych jako stymulatora wzrostu roślin, materiałem były kompostowane i niekompostowane osady ściekowe oraz stałe odpady komunalne. Próbkę KH wykazały działanie promujące wzrost korzeni i aktywność pompy protonowej w testowanych roślinach kukurydzy. Ponadto kwasy wyizolowane z kompostowanych próbek charakteryzowały się wyższą zawartością grup karboksylowych i hydrofobowością niż próbki niekompostowane [Jindo i in. 2012]. Odcieki składowiskowe stanowią kolejnym źródło SH pochodzących z odpadów komunalnych, charakterystykę kwasów huminowych otrzymywanych z odcieków przedstawiono w pracach Qi i in. 2012, Xiaoli i in. 2012 oraz Orlińskiego i Anielak 2021. Badania Ye i in. 2019 pokazują, że SH ekstrahowany z odcieków składowiskowych znacząco stymulował kiełkowanie nasion i wzrost roślin zielonej fasoli mung, co wskazuje testowane SH jako cenny składnik organicznych biostymulatorów [Ye i in. 2019].

SH, które można pozyskać z bioodpadów, stanowią tani i trwały materiał. Właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu humusowego zawsze powinny być szczegółowo scharakteryzowane, tak aby spełniały określone normy jakościowe. Główne możliwości wykorzystania SH to sorbenty (detoksykacja, usuwanie innych związków organicznych), organiczne modyfikacje w rolnictwie (opryski dolistne, rekultywacja gleby) oraz substytuty środków syntetycznych (środek myjący, odczynnik w procesach ługowania) [Kłeczek 2022a, Kłeczek 2022b, Kłeczek i Anielak 2021]. Jako źródło węgla, mogą przyczynić się do rozwiązania problemu emisji dwutlenku węgla, ponieważ mają ujemny ślad węglowy. Dodatek SH do gleb ogranicza potrzebę nawadniania i stosowania nawozów, przy jednoczesnym zachowaniu jakości gleby i roślin. Poprzez zmniejszenie zużycia wody i środków chemicznych stosowanie SH minimalizuje problemy środowiskowe, takie jak zanieczyszczenie środowiska i emisję gazów cieplarnianych, wpływa to także na obniżenie kosztów produkcji [Yang i Antonietti, 2020, Kłeczek i Anielak 2021]. Poprawiając struktury gleby oraz rozpuszczalność pierwiastków, dodatek SH ogranicza erozję gleby oraz zapobiega wypłukiwaniu składników odżywczych, zwłaszcza węgla i azotu [Nardi i in. 2021, Kłeczek 2022a]. Immobilizacja metali ciężkich przez SH zmniejsza biodostępność metali dla roślin – podobnie jest w procesie usuwania metali ciężkich ze ścieków, gdzie stosuje się KH [Yang i Antonietti 2020].

3. Cele, teza i zakres pracy badawczej

3.1. Cele pracy badawczej

1. Identyfikacja substancji ekstrahowanych z osadów prefermentowanych za pomocą charakterystyki jakościowej oraz na podstawie danych literaturowych.
2. Zbadanie możliwości wykorzystania otrzymanych substancji jako naturalnych biostymulatorów, mogących znaleźć zastosowanie jako produkt nawozowy lub do rekultywacji gruntów zdegradowanych.

3.2. Teza pracy badawczej

Odcieki osadów prefermentowanych zawierają duże ilości SH opornych na biodegradację i będących nośnikami mikrozanieczyszczeń. Ekstrakcja SH z prefermentowanych osadów ściekowych zmniejsza ładunek uciążliwych zanieczyszczeń recykulowanych do reaktora biologicznego, co wpływa korzystnie na proces oczyszczania ścieków i jednocześnie pozyskuje się produkt cenny dla gleby i roślin.

3.3. Zakres pracy badawczej:

- Ekstrakcja kwasów humusowych z osadów prefermentowanych pochodzących z Wydzielonych Komór Fermentacji (WKF) wybranych oczyszczalni ścieków metodą IHSS;
- Charakterystyka jakościowa otrzymanych kwasów obejmująca analizę: składu elementarnego, zawartości mikrozanieczyszczeń, widm absorpcyjnych w świetle widzialnym (VIS), nadfiolecie (UV) i podczerwieni (FTIR) oraz krzywych termogravimetrycznych TGA;
- Analiza ilościowa wyekstrahowanych kwasów humusowych;
- Ekstrakcja kwasów humusowych metodą autorską [Anielak, **Kłeczek**, Łuszczek 2022] i porównanie ich właściwości z K_{Hu} pozyskiwanymi metodą IHSS.
- Doświadczenie wieloczynnikowe przeprowadzone z zastosowaniem testu fitotoksyczności Phytotestkit, oceniające wpływ kwasów humusowych na wczesny rozwój wybranych gatunków roślin w porównaniu z nawożeniem chemicznym;

- Określenie efektów czynnikowych głównych, interakcji oraz ich statystycznej istotności za pomocą metody Yatesa dla wyników testu Phytotestkit;
- Określenie optymalnej dawki kwasów humusowych stosowanych w celach rolniczych dla danych gatunków roślin;
- Ocena przydatności rolniczego wykorzystania substancji humusowych na podstawie testów fitotoksyczności, zawartości metali ciężkich oraz patogenów, zgodnie z wymaganiami zawartymi w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 [Dz. Urz. UE L 170 z 25.06.2019, str. 1, z późn. zm.], Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz.U. 2008, nr 119, poz. 765], Ustawy z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu [Dz.U. 2007, nr 147, poz. 1033] oraz Obwieszczenia Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 24 stycznia 2024 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz.U. 2024 poz. 105].

4. Badania własne

4.1. Metodyka i zakres badań

Celem wykazania, że produkty wyekstrahowane z osadów ściekowych stanowią substancje humusowe określono ich skład elementarny, a na jego podstawie obliczono ilorazy atomowe. Przebadano również skład pierwiastkowy mikrozanieczyszczeń ($\mu\text{g/g}$ lub mg/kg) oraz widma w podczerwieni IR i w ultrafiolecie a także w świetle widzialnym UV-VIS.

4.1.1. Charakterystyka miejsc poboru próbek

Substratem do ekstrakcji SH były osady przefermentowane w wydzielonych komorach fermentacyjnych (WKF) dwóch oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w Krakowie – Zakład Oczyszczania Ścieków Płaszów oraz Zakład Oczyszczania Ścieków Kujawy. Na rys. 4.1. i 4.2. przedstawiono schematy technologiczne wymienionych oczyszczalni wraz z zaznaczeniem miejsca poboru próbek do badań.

Oczyszczalnia ścieków Płaszów

Zakład Oczyszczania Ścieków Płaszów to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, gdzie oczyszczane są ścieki od 780 tys. RLM, a średni przepływ ścieków wynosi 160 000 m^3/d . Do oczyszczalni dopływają ścieki z kolektora płaszowskiego i bieżanowskiego oraz ze stacji zlewczej.

W części mechanicznej na kratkach rzadkich i gęstych ze ścieków usuwane są większe zanieczyszczenia (skratki), w piaskownikach części mineralne i pływające, a w osadnikach wstępnych zawiesiny sedymentujące i flotujące. Osad wstępny i flotat kierowane są do zagęszczaczy grawitacyjnych. Następnie ścieki są tłoczone pompami do komory rozdzielczej, gdzie ma miejsce ich rozprowadzenie do pięciu równoległych ciągów oczyszczalnia biologicznego. W 3-fazowych reaktorach Bardenpho zachodzi wysokoefektywne usuwanie organicznych związków węgla, fosforu i azotu. Reaktor podzielony jest na komory: predenitryfikacji, defosfatacji, denitryfikacji, nitryfikacji, odtlenienia i pompownię. Ścieki z reaktora biologicznego kierowane są do osadników wtórnych, gdzie następuje oddzielenie nadmiernego osadu czynnego od oczyszczonych

ścieków. Ścieki oczyszczone trafiają do komory pomiarowej, a następnie do odbiornika, którym jest rzeka Drwina (dopływ Wisły).

Osad nadmierny częściowo jest recyrkulowany do reaktora biologicznego, pozostały osad doprowadzany jest do części osadowej, gdzie jest zagęszczany mechanicznie. Wody nadosadowe z zagęszczania osadów cechują się dużą zawartością LKT, są odprowadzane na początek części biologicznej. W zbiorniku pośrednim następuje wymieszanie osadu wstępnego zagęszczonego grawitacyjnie i osadu nadmiernego zagęszczonego mechanicznie. Osady ze zbiornika pośredniego włączane są do rurociągów przed wymiennikami ciepła, gdzie mieszają się (są zaszczipiane) z osadem recyrkulowanym znajdującym się w fazie fermentacji zasadowej. Następnie, zagęszczone osady (wstępny + wtórny) podawane są do czterech zamkniętych Wydzielonych Komór Fermentacyjnych (WKF), każda o pojemności 5000 m³ celem stabilizacji osadu. Proces beztlenowej fermentacji metanowej prowadzony jest w temperaturze 37°C (fermentacja mezofilowa), przy wartości pH 7-7,3. Minimalny czas fermentacji osadu to 21-23 dni. Osad po procesie fermentacji transportowany jest do zbiorników osadu przefermentowanego. Przed odwadnianiem na prasach, do osadu dozowany jest polielektrolit PIX. Osad odwodniony do zawartości ok. 20-24% suchej masy kierowany jest do spalania w Stacji Termicznej Utylizacji Osadów (STUO). Odciek z odwadniania osadu transportowane są na początek części biologicznej.

Wyprodukowany w WKF biogaz poddawany jest odsiarczaniu i magazynowany w zbiorniku biogazu. Biogaz wykorzystywany jest do wytwarzania ciepła i energii elektrycznej.

Do badań przefermentowany osad pobierano bezpośrednio z WKF. Pobrane próbki przechowywano w chłodziarce laboratoryjnej w temperaturze 7°C.

Oczyszczalnia ścieków Kujawy

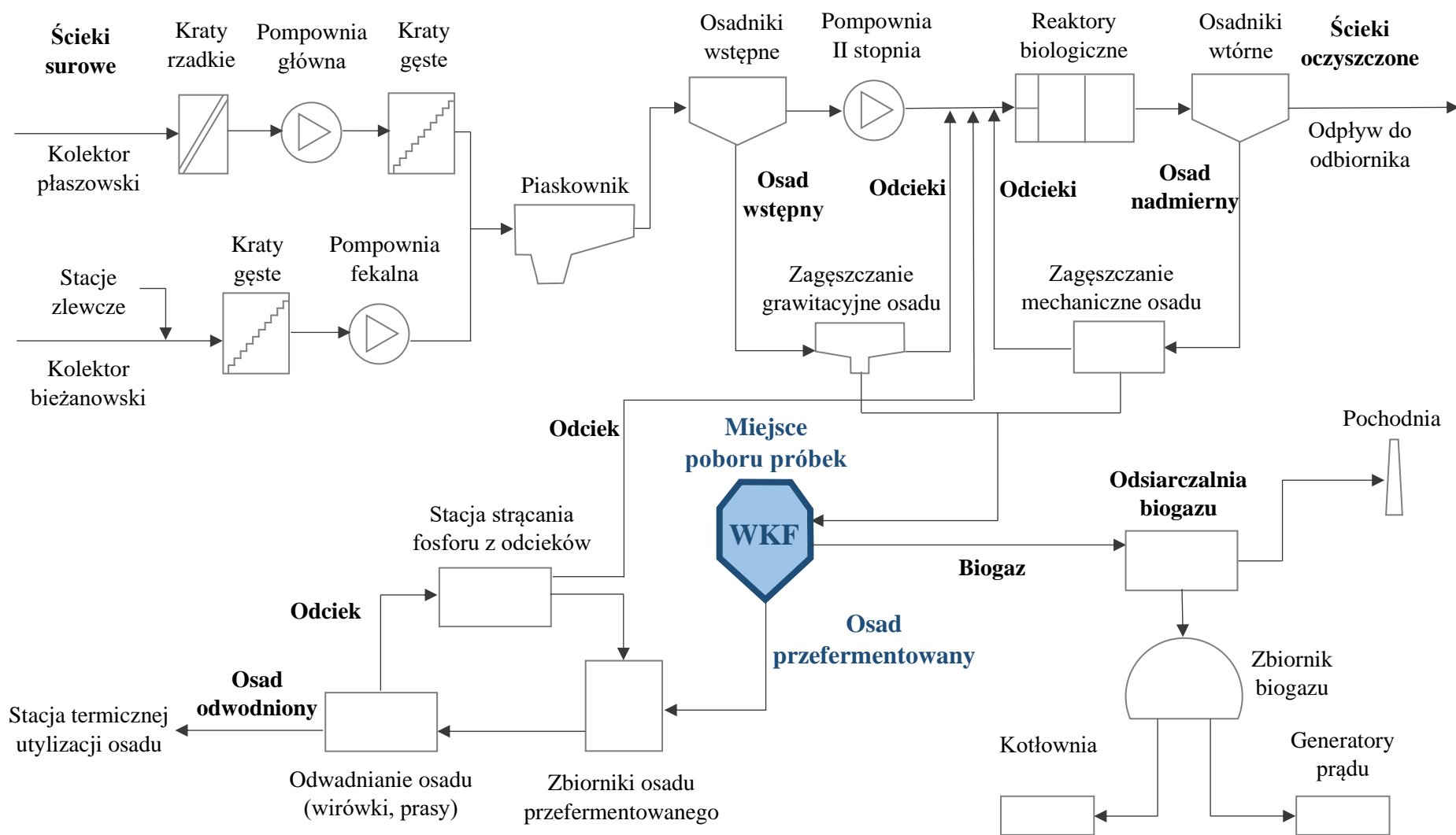
Zakład Oczyszczania Ścieków Kujawy to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, gdzie oczyszczane są ścieki od 250 tys. RLM, a średni przepływ ścieków wynosi 55 500 m³ na dobę. Do oczyszczalni dopływają ścieki z kolektora głównego oraz ze stacji zlewczej.

Na część mechaniczną oczyszczalni składają się żwirownik, kraty rzadkie, piaskownik, kraty gęste oraz cztery osadniki wstępne. W żwirowniku oraz na kratkach ze ścieków usuwane są większe zanieczyszczenia (skratki), w piaskownikach części mineralne i pływające, a w osadnikach wstępnych zawiesiny sedymentujące i flotujące. Tłuszcze ze studni z piaskowników i osadników wstępnych są transportowane do komory zagęszczania

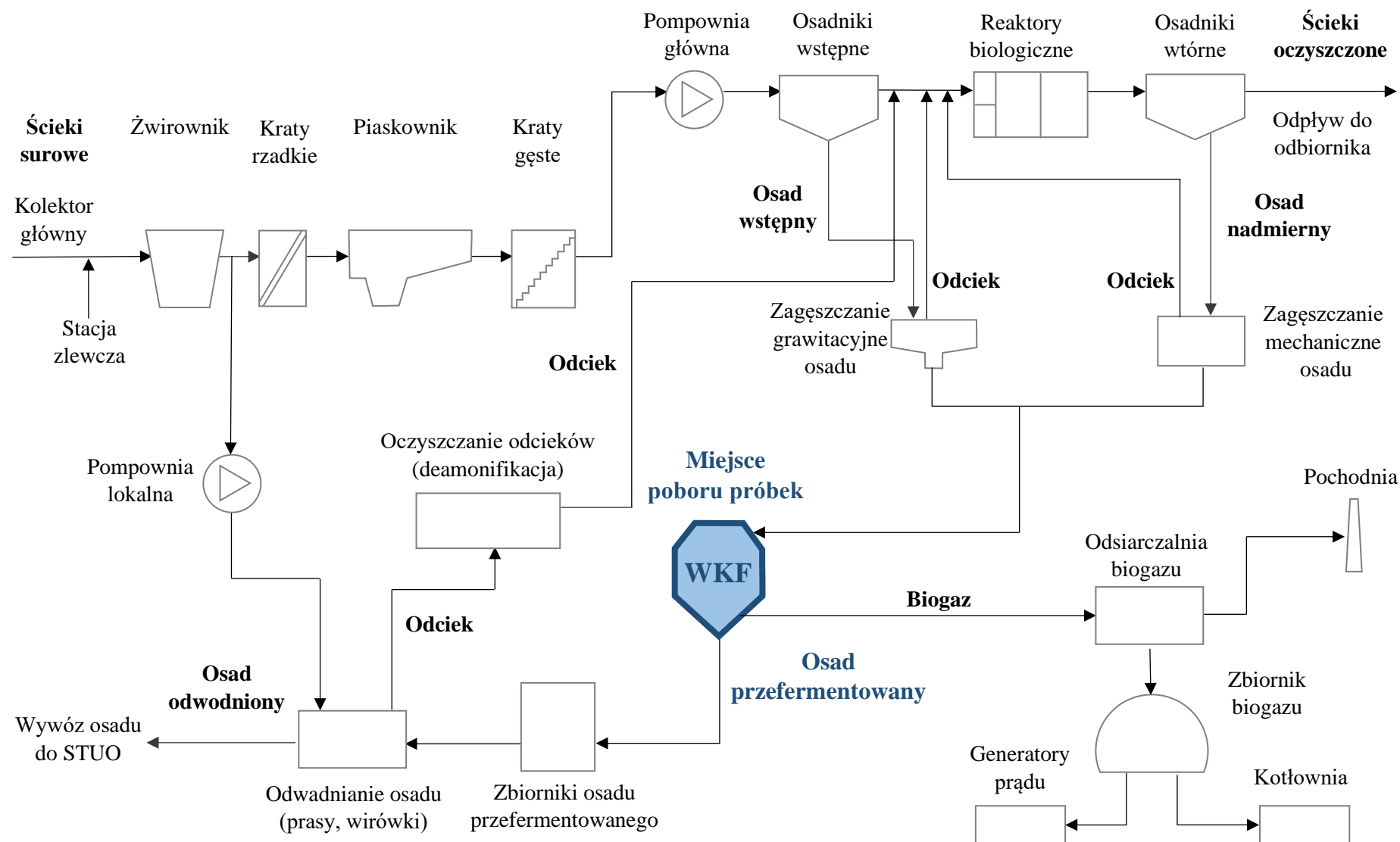
tluszczu. Osad wstępny zagęszczany jest grawitacyjnie, woda nadosadowa pompowana jest przed reaktory biologiczne. Następnie ścieki są tłoczone pompami do komory rozdzielczej, gdzie ma miejsce ich rozprowadzenie do czterech równoległych ciągów oczyszczania biologicznego. W 3-fazowych reaktorach zastosowany jest proces niskoobciążonego osadu czynnego według technologii Bardenpho, według której usuwane są związki węgla, fosforu i azotu. Ścieki z reaktora biologicznego kierowane są do ośmiu osadników wtórnych, gdzie następuje dekantacja oczyszczonych ścieków. Ścieki oczyszczone trafiają do komory pomiarowej, a następnie do odbiornika, którym jest rzeka Wisła.

Osad z osadników wtórnych jest częściowo recykulowany do komory predenitryfikacji, pozostały osad tzw. Nadmierny odprowadzany jest do części osadowej oczyszczalni. W budynku zagęszczania i odwadniania osadu odbywa się zagęszczanie mechaniczne osadu nadmiernego, dozowany jest także flokulant (5-6% sm). Zagęszczony osad wstępny, nadmierny oraz tłuszcz kierowane są do WKF niezależnymi rurociągami. Osad surowy włączany jest bezpośrednio do rurociągu osadu recykulowanego przed wymiennikami ciepła, gdzie następuje jego wymieszanie (zaszczepienie) i podgrzanie. Podgrzewany osad recykulowany (pobierany z góry WKFZ) zmieszany z osadem surowym, przetłaczany jest pompami wirowymi do rurowych wymienników ciepła i podawany z powrotem do WKF. Objętość czynna każdej z komór wynosi 2800 m³. Beztlenowa fermentacja metanowa prowadzona jest w temperaturze 37°C (fermentacja mezofilowa), minimalny czas fermentacji osadu to 28 dni. Wyprodukowany biogaz jest odsiarczany oraz usuwane są z niego siloksany. Biogaz magazynowany jest w zbiornikach, skąd jest odbierany do stacji kogeneratorów biogazowych wytwarzających energią elektryczną oraz ciepło. Osad przefermentowany gromadzony jest w dwóch zbiornikach retencyjnych, każdy o kubaturze 850 m³. Następnie osad jest transportowany do budynku zagęszczania i odwadniania, gdzie dozowany jest polielektrolit. Odwodniony osad przefermentowany zawierający około 24% sm jest wywożony do STUO, gdzie następuje jego spalanie. Odcieki powstające podczas odwadniania osadu na wirówce są kierowane do instalacji deamonifikacji DEMON. W zastosowanej technologii skrócona nityfikacja i proces Anammox zachodzą w jednym reaktorze. Oczyszczone odcieki odprowadzane są bezpośrednio na początek części biologicznej w głównym ciągu oczyszczania.

Osad przefermentowany do badań pobierano bezpośrednio z WKF. Pobrany do badań materiał przechowywano w chłodziarce laboratoryjnej w temperaturze 7°C.



Rys. 4.1. Uproszczony schemat technologiczny oczyszczalni ścieków Płaszów



Rys. 4. 2. Uproszczony schemat technologiczny oczyszczalni ścieków Kujawy

4.1.2. Charakterystyka badawczego stanowiska procesowego

Stanowisko badawcze do ekstrakcji KF

Stanowisko zbudowane było z kolumny filtracyjnej wykonanej z pleksiglasu o średnicy przekroju 2,5 cm i wysokości 210 cm. Warstwę podtrzymującą, stanowiły trzy podwarstwy szklanych kulek o średnicy 1 cm; 0,7 cm i 0,4 cm. Kolumna wyposażona była w układ płukania przeciwpądowego, regeneracji złoża i płukania współpądowego.

Złożem do sorpcji/desorpcji KF był jonit Amberlite XAD1180N (tab. 4.1.), natomiast do procesu wymiany jonowej Lewatit MonoPlus SP 112 (tab. 4.1.).

Złoże Amberlite XAD1180N

W przypadku prowadzonych badań przed użyciem żywicy, celem aktywacji, zalewano ją 96% alkoholem etylowym, a następnie płukano wodą dejonizowaną przed przystąpieniem do rozpoczęcia cyklu procesu sorpcji.

Wysokość złoża Amberlite XAD 1180N wynosiła 90 cm. Złoże przemywano roztworem 0,1n HCl i roztworem 0,1n NaOH, a następnie wodą dejonizowaną na początku, na końcu, a także pomiędzy dodawaniem roztworów kwasu i zasady. Prędkość przemywania reagentami wynosiła 1 BV/h (0,5 L/h), natomiast wodą destylowaną 1-2 BV/h (1 L/h). Do tak przygotowanego złoża sorpcyjnego wprowadzono przefiltrowany odsącz zawierający kwasy fulwowe. Charakterystykę XAD 1180N przedstawiono w tabeli 4.1.

Złoże Lewatit MonoPlus SP112

Wysokość złoża wynosiła 105 cm. Przygotowanie kationitu polegało na przepłukaniu ziaren wodą dejonizowaną, następnie z prędkością 1 L/h przemyto złożo objętością 2 L 5% roztworu HCl, złożo jeszcze raz poddano płukaniu wodą dejonizowaną. Charakterystykę jonitu przedstawiono w tabeli 4.1.

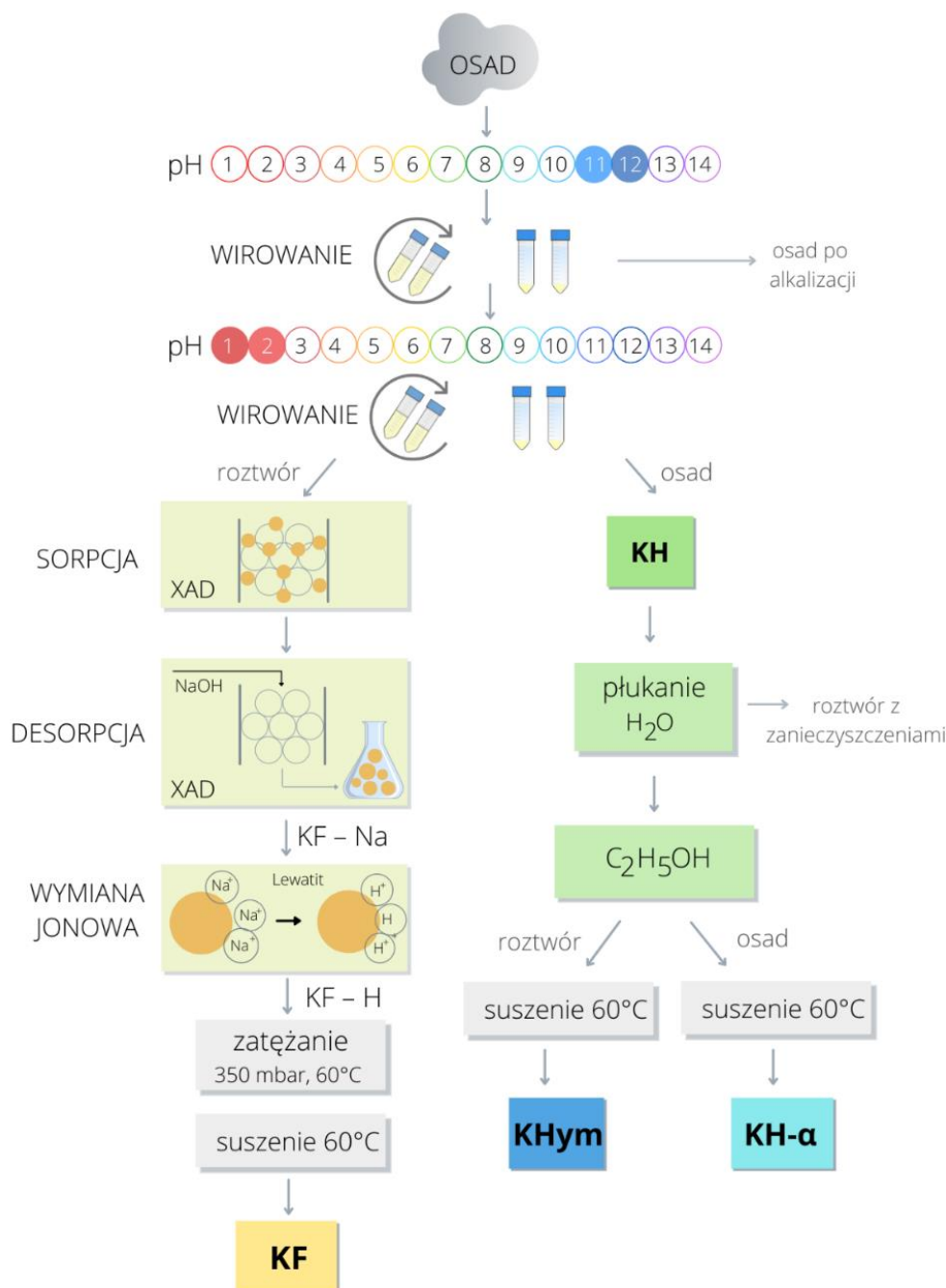
4.1.3. Ekstrakcja poszczególnych frakcji substancji humusowych

Z osadów przefermentowanych ekstrahowano 4 rodzaje kwasów humusowych (KHu): kwasy fulwowe KF, kwasy huminowe alfa $KH\alpha$, kwasy hmatomelanowe $KHym$ i kwasy huminowe KH ($KH = KH\alpha + KHym$). Substancje humusowe ekstrahowane były zgodnie z zaleceniami Międzynarodowego Stowarzyszenia Substancji Humusowych (IHSS) z modyfikacją [Anielak i Świdorska 2001]. Metodykę ekstrakcji przedstawiono na rys. 4.3.

Tab. 4.1. Wybrane właściwości oraz zalecane warunki pracy jonitu Amberlite XAD1180N oraz kationitu Lewatit MonoPlus SP 112 [Karta charakterystyki jonitu Amberlite XAD1180N, Karta charakterystyki kationitu Lewatit MonoPlus SP112]

| Amberlite XAD 1180N | |
|--|--|
| Matryca | Kopolimer diwinylobenzenu |
| Postać | Białe ziarna |
| Zdolność zatrzymywania wilgoci | 61 – 67 % |
| Średnia harmoniczna wielkość ziaren | 0,350 – 0,600 mm |
| Współczynnik jednorodności ziaren | ≤ 1,8 |
| Powierzchnia właściwa | ≥ 450 m ² /g |
| Gęstość | ≥ 1,4 g/cm ³ |
| Zakres pH | 0 – 14 |
| Maksymalna temperatura | 150 °C |
| Minimalna wysokość złoża | 750 mm |
| Lewatit MonoPlus SP 112 | |
| Matryca | Usieciowany styrenodiwinylobenzen |
| Struktura | Makroporowata |
| Postać | Beżowo-szare nieprzejrzyste ziarna |
| Grupa funkcyjna | sulfonowa – SO ₃ ⁻ |
| Zdolność zatrzymywania wilgoci | 52 – 57% |
| Średnia wielkość ziaren | 0,65 mm (+/- 0,05) |
| Współczynnik jednorodności ziaren | ≤ 1,1 [-] |
| Gęstość | 1,24 g/cm ³ |
| Całkowita pojemność jonowymienna val/L | 1,7 |
| Zakres pH | 0 – 14 |
| Maksymalna temperatura | 120 °C |
| Minimalna wysokość złoża | 800 mm |

Objętość próbki osadu wynosiła 2 L. Osady były alkalizowane roztworem 0,2M NaOH do uzyskania pH > 11. Po upływie 24 godzin osad był wirowany w wirówce firmy THERMO Scientific typ Sorvall Legend X1R z prędkością 15 000 obr./min, w celu oddzielenia odsącza z rozpuszczonymi substancjami humusowymi (KF + KH). Odwirowany osad był ponownie alkalizowany i po upływie 24 godzin wirowany. Osad, stanowiący KH, podzielono na dwie równe części wagowe i poddawano dalszej obróbce, celem wyodrębnienia kolejnych frakcji.



Rys. 4.3. Schemat ekstrakcji poszczególnych frakcji SH z osadów przefermentowanych [oprac. własne]

1. $\frac{1}{2}$ ilości KH wysuszyłam w temperaturze 60°C i poddałam analizie jakościowej, były to KH α + KHym
2. $\frac{1}{2}$ ilości wagowej KH przepłukałam wodą dejonizowaną i zalałam 96% alkoholem etylowym. Przez 1 godzinę próbka była mieszana na mieszadle magnetycznym, następnie zostawiona pod przykryciem na 24 godziny. Po upływie tego czasu osad był wirowany w wyżej wymienionych warunkach. Oddzielony od roztworu osad był ponownie zalewany alkoholem etylowym i ponownie poddany wyżej opisanej procedurze.

- a. Otrzymany osad wysuszyłam w temperaturze 60°C, celem uzyskania suchej masy kwasów huminowych alfa (KH α);
- b. Odsącz poddałam filtracji przez membranę 0,45 μ m (pozostałość na sączku była dodana do masy KH α), a następnie był suszony w temperaturze 60°C, celem uzyskania suchej masy kwasów hymatomelanowych (KHym).

Klarowny roztwór skierowałam do kolumny sorpcyjnej wypełnionej niejonową (hydrofobową) żywicą polimerową Amberlite XAD 1180N. Adsorpcję prowadzono z prędkością 0,5-0,6 L/h. Filtrat stanowił odpad w rozumieniu bieżącego toku badań. Desorpcję KF prowadzono roztworem 0,1M NaOH. Otrzymany roztwór (filtrat z desorpcji) stanowił KF w formie sodowej.

Kolejnym etapem był proces wymiany jonowej w celu otrzymania KF w formie wodorowej, również prowadzony w wyżej opisanych kolumnach. Wypełnienie stanowiła silnie kwasowa żywica kationowymienna Lewatit MonoPlus 112 w formie wodorowej. Wymianę jonową prowadzono przyjmując prędkość przepływu roztworu przez złożę jonitu 0,5-0,6 L/h. Reakcja wymiany jonowej zachodziła zgodnie z równaniem 4.1.:



Wyciek z kolumny kationitowej stanowił roztwór KF w formie wodorowej, który był poddany zateżaniu w wyparce próżniowej. Warunki pracy wyparki były następujące: temperatura 60°C, podciśnienie 300 mbar, liczba obrotów kolby próżniowej 20 obr./min. Następnie próbka była suszona w temperaturze 60°C. Otrzymany osad stanowił kwasy fulwowe.

4.1.4. Analizy jakościowe substancji humusowych

Analiza elementarna

Przeprowadzenie analizy określającej skład pierwiastkowy wyekstrahowanych próbek pozwala na identyfikację substancji humusowych [Rice i MacCarthy 1991]. Analiza elementarna daje informacje o procentowym udziale C, H, N i O w związku organicznym. Zawartość wymienionych pierwiastków określono przy użyciu techniki spalania z detekcją chromatograficzną. Do badania użyto 5-10 mg próbki. Pierwszym etapem badania zawartości C, H i N jest wysokotemperaturowemu spalaniu próbki, natomiast dla O jest to piroliza próbki. Następnie rozdziela się gazowe produkty spalania na kolumnie

chromatograficznej i przy użyciu detektora termo-przewodnościowego wykrywa się poszczególne składniki.

Zawartość pierwiastków elementarnych podano w przeliczeniu na masę bezpopielną. Na podstawie wyników analizy można wyznaczyć wzór empiryczny związku oraz obliczyć stosunki atomowe, mówiące o jego budowie.

Oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych

Zawartość pierwiastków śladowych w próbkach wyekstrahowanego materiału wykonano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES oraz fluorescencji rentgenowskiej XRF. Określenie zawartości poszczególnych pierwiastków metodą rentgenowskiej fluorescencji polega na poddaniu próbki naświetlaniu promieniowaniem rentgenowskim, a następnie rejestracji linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla danego pierwiastka. Natężenie linii jest proporcjonalne do stężenia danego pierwiastka [Braziewicz i in. 1994]. Metodą XRF zgodnie z normą PN-EN 15309:2010 analizowano zawartość Cl, S, P, Si, Br i B. Analizę przeprowadzono w naczyniu do analizy proszków na folii Prolen o grubości 4 μm . W metodzie ICP-OES następuje rozpad badanych związków na atomy, które następnie ulegają wzbudzeniu poprzez plazmę. Atomy emitują pochłoniętą energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego, które jest charakterystyczne dla danego pierwiastka. Wyemitowane promieniowanie jest rozszczepiane i rozdzielane na poszczególne linie, na tej podstawie określa się stężenie pierwiastków [Cygański 2017]. Metodą ICP-OES zgodnie z normą PN-EN ISO 11885:2009 analizowano zawartość Al, K, Zn, Mn, Cr, Mg, Ba, Sr, Cu, Ni, Ag, Pb. Zawartość Na, Fe, Ca określana była zgodnie z normą PN-EN 15309:2010 lub PN-EN ISO 11885:2009. Pierwiastki o gęstości powyżej 4,5 g/cm^3 zaliczono do metali ciężkich.

Spektroskopia w nadfiolecie oraz świetle widzialnym UV/VIS

Spektroskopia w zakresie UV-VIS pozwala zbadać właściwości optyczne badanego związku, które dają informacje dotyczące budowy strukturalnej. Absorpcja promieniowania z zakresu UV-VIS jest możliwa dla związków organicznych zawierających grupy chromoforowe (najczęściej układy aromatyczne). Zostały zbadane roztwory K_Hu o różnych stężeniach. Próbkę K_F rozcieńczano wodą dejonizowaną, K_H i K_H α roztworem 0,2 NaOH, a K_Hy_m roztworem alkoholu etylowego. Pomiar wykonano w spektrofotometrze

WTW photoLab 7600 UV-VIS w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego, przy użyciu kuwet kwarcowych o długości drogi optycznej 10 mm.

Analiza termogravimetryczna

Termogravimetria jest jedną z metod analizy termicznej, która pozwala na pomiar zmiany masy próbki. Zmiana masy jest wywołana procesami chemicznymi zachodzącymi wskutek stopniowego podgrzewania lub ochładzania próbki. Spadek masy próbki może być spowodowany między innymi parowaniem, utratą wody krystalicznej, rozkładem termicznym oraz reakcjami, w których wydziela się produkt gazowy (m.in. dekarboksylacja). Wynikiem pomiaru jest krzywa TG, przedstawiająca zależność pomiędzy masą próbki a temperaturą lub czasem. Na podstawie kształtu krzywej można wskazać zakres temperatur, w których zachodzą dane reakcje termiczne [Kučerík 2017]. W pracy analiza termogravimetryczna posłużyła do oznaczenia zawartości popiołu w badanych próbkach. Wyjściowa masa badanej próbki zawierała się w zakresie 5 – 10 mg. Oznaczenie wykonano z wykorzystaniem termogravimetru SDT Q600 firmy TA Instruments. Szybkość wzrostu temperatury wynosiła 10°C/min, próbkę podgrzewano do 800°C w przepływie powietrza 100 mL/min.

Spektroskopia w podczerwieni FTIR

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR pozwala na badanie struktury związków organicznych. W wyniku analizy otrzymuje się widmo, czyli wykres zależności absorpcji od energii promieniowania, wyrażonej za pomocą liczby falowej. Na podstawie uzyskanego widma można zidentyfikować grupy funkcyjne oraz konfigurację wiązań w badanej próbce. Wysuszone próbki wyekstrahowanych substancji były badane za pomocą FTIR z przystawką ATR. Zakres spektralny wynosił: 450–4000 cm⁻¹ przy rozdzielczości 1 cm⁻¹. Wykonano 32 skany. Wykorzystano spektrofotometr Spectrum Two firmy Perkin Elmer.

4.1.5. Ekstrakcja substancji humusowych – według metody autorskiej

Substancje humusowe ekstrahowane były zgodnie z metodą autorską przedstawioną w zgłoszeniu patentowym nr P.441242 [Anielak, Kłeczek, Łuszczek 2022].

4.1.6. Test fitotoksyczności – Phytotestkit

Test Phytotestkit jest odmianą mikrobiotestu Phytotoxkit. Test ten przeprowadza się w celu określenia bezpośrednich efektów działania substancji chemicznych na kiełkujące nasiona i rośliny we wczesnej fazie wzrostu. Może on być wykorzystywany nie tylko do oceny wpływu związków toksycznych na kiełkowanie nasion i wczesny wzrost roślin, ale także do analizy (pozytywnych lub negatywnych) efektów stosowania nawozów, chemicznych związków rolniczych i biocydów. Phytotestkit test końcowy dostarczany jest z 3 gatunkami roślin: jednoliścienne sorgo (*Sorghum saccharatum*), dwuliścienne rzeżucha (*Lepidium sativum*) oraz dwuliścienne gorczyca (*Sinapis alba*).

Przeprowadzenie testu Phytotestkit polegało na przygotowaniu płytki testowej, umieszczeniu filtra i nasion, inkubacji płytek testowych oraz analizie i pomiarze kiełkowania nasion. Przygotowanie płytki testowej obejmuje umieszczenie w dolnej przestrzeni płytki wkładki piankowej, kartki parafilmu oraz jednego białego filtra. Na powierzchni białego filtra należy równomiernie rozprowadzić wybraną substancję (badany czynnik lub wodę dejonizowaną jako kontrola) w objętości 20 cm³. Po całkowitym nasączeniu białego filtra należy nałożyć na jego wierzchu czarny filtr i poczekać aż nasiąknie. Następnie na powierzchni czarnego filtra umieszcza się 10 nasion roślin w równych odstępach, zgodnie z oznaczeniem na płytce. Kolejnym krokiem jest delikatne zamknięcie płytki testowej oraz odwrócenie jej nasionami do blatu na kilka godzin, celem nawilżenia nasion. Po upływie określonego czasu płytki testowe należy umieścić pionowo w stabilizatorze i wstawić do inkubatora, gdzie będą inkubowane przez 3 dni w temperaturze 25°C (+/- 1°C). Kolejny etap testu obejmuje rejestrację wyglądu płytki testowej przy użyciu aparatu fotograficznego, celem określenia ilości kiełkujących nasion oraz pomiaru długości części korzennej rośliny. Do pomiaru długości korzeni kiełkujących nasion posłużono się programem ImageJ (rys. 4.4.).



Rys. 4.4. Przygotowanie płytek testowych [A. Kłeczek]

4.1.7. Analiza statystyczna

Analiza statystyczna została przeprowadzona na podstawie uzyskanych wyników, dla których obliczono następujące charakterystyki w próbie:

Średnia arytmetyczna:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.1)$$

Mediana:

ustawiamy próbę $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ w ciąg rosnący $\{x_{(1)}, x_{(2)}, \dots, x_{(n)}\}$: $x_{(1)} \leq x_{(2)} \leq \dots, x_{(n)}$, obliczamy ze wzoru:

$$m_e = \begin{cases} x_{\left(\frac{n+1}{2}\right)} & \text{gdy } n \text{ jest nieparzyste} \\ \frac{1}{2} \left(x_{\left(\frac{n}{2}\right)} + x_{\left(\frac{n}{2}+1\right)} \right) & \text{gdy } n \text{ jest parzyste} \end{cases} \quad (4.2)$$

Odchylenie standardowe:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^k (\bar{x}_i - \bar{x})^2 n_i} \quad (4.3)$$

gdzie:

n – liczba pomiarów (przypadków),

x_i – wynik z pomiarów,

\bar{x} - wartość średnia.

Ocenę wpływu SH na wzrost wybranych roślin prowadzono w blokach całkowicie zrandomizowanych w układzie doświadczenia czynnikowego 2x2x2. W metodzie tej przyjęto trzy czynniki:

- czynnik A – dawka substancji humusowych,
- czynnik B – dawka nawozu azotowego
- czynnik C – dawka nawozu fosforowego,

których wartości były na dwóch poziomach odniesienia:

- a_0 – 0,0 kg/ha
- a_1 – 4,9 kg/ha
- b_0 – 0,0 kg/ha
- b_1 – 50,0 kg/ha
- c_0 – 0,0 kg/ha
- c_1 – 50,0 kg/ha

Dawki zostały przyjęte według zaleceń producentów nawozów mineralnych. Tę samą zasadę zastosowano dla SH.

Analizę wieloczynnikową polegającą na obliczeniu istotności efektów prostych, głównych i interakcji przeprowadzono metodą Yatesa [Oktaba 1976].

Przez **efekt prosty** czynnika A przy kombinacji b_0c_0 rozumiemy różnicę postaci:

$$A(b_0c_0) = a_1b_0c_0 - a_0b_0c_0 = a - 1 \quad (4.4)$$

Dla pozostałych kombinacji obliczamy:

$$A(b_1c_0) = a_1b_1c_0 - a_0b_1c_0 = ab - b \quad (4.5)$$

$$A(b_0c_1) = a_1b_0c_1 - a_0b_0c_1 = ac - c \quad (4.6)$$

$$A(b_1c_1) = a_1b_1c_1 - a_0b_1c_1 = abc - bc \quad (4.7)$$

Analogicznie obliczano efekty proste dla pozostałych czynników.

Efekt główny A jest sumą efektów prostych czynnika A przy wszelkich kombinacjach poziomów pozostałych czynników

$$\begin{aligned} A &= A(b_0c_0) + A(b_1c_0) + A(b_0c_1) + A(b_1c_1) = \\ &= (a - 1) + (ab - b) + (ac - c) + (abc - bc) = \\ &= A (a - 1) (b + 1) (c + 1) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Analogicznie obliczano efekty główne dla pozostałych czynników.

Ogólne wzory na **interakcje dwuczynnikowe**

Przeciętny poziom czynnika C

$$AB = (a - 1) (b - 1) (c + 1) = (1 + ab + c + abc) - (a + b + ac + bc) \quad (4.9)$$

Przeciętny poziom czynnika B

$$AC = (a - 1) (b + 1) (c - 1) = (1 + b + ac + abc) - (a + ab + c + bc) \quad (4.10)$$

Przeciętny poziom czynnika A

$$BC = (a + 1) (b - 1) (c - 1) = (1 + a + ab + abc) - (b + ab + c + ac) \quad (4.11)$$

Interakcja trzyczynnikowa ABC między czynnikami A, B i C określamy ze wzoru:

$$ABC = AB (c_1) - AB (c_0) \quad (4.12)$$

albo

$$ABC = (a - 1) (b - 1) (c - 1) = (a + b + c + abc) - (1 + ab + ac + bc) \quad (4.13)$$

Do obliczeń istotności efektów głównych i interakcji obliczono następujące wskaźniki statystyczne:

Poprawka (4.14)

$$C_y = \frac{(\sum y)^n}{n}$$

Suma kwadratów dla n wyników (4.15)

$$nS_y^2 = \sum^n y^2 - C_y$$

Suma kwadratów odchyłeń dla bloków (4.16)

$$nS_{bl}^2 = \frac{\sum^k B^2}{L} - C_y$$

Suma kwadratów odchyłeń dla kombinacji (4.17)

$$nS_{komb}^2 = \frac{\sum^L Y^2}{k} - C_y$$

Suma kwadratów dla błędu (4.18)

$$nS_e^2 = nS_y^2 - nS_{bl}^2 - nS_{komb}^2$$

Średni kwadrat dla błędu (4.19)

$$V_e = \frac{nS_e^2}{v_e}$$

Wartość funkcji testowej (4.20)

$$F^0 = \frac{V}{V_e}$$

Wymagana wartość funkcji granicznej była odczytana z tabeli Snedecora.

Gdzie:

n – ilość wszystkich obserwacji w doświadczeniu

$\sum y$ – sumy pojedynczych wyników

$\sum B$ – sumy blokowe

$\sum Y$ – sumy poszczególnych kombinacji

k – liczba bloków

L – liczba kombinacji

v_e – reszta (błąd)

V – średni kwadrat

Efekt działania danej substancji nawożącej na kiełkowanie nasion, wzrost korzeni i pędów obliczono również według wzoru:

$$E = - \frac{X - Y}{X} * 100 \quad (4.21)$$

E – procent efektu [%];

X – średnia liczba nasion kiełkujących / długość części korzennej / długość części zielonej w próbce kontrolnej [mm];

Y – średnia liczba nasion kiełkujących / długość części korzennej / długość części zielonej w próbce badanej [mm].

Średnie efekty czynnikowe główne obliczono według wzorów:

$$\bar{A} = \frac{A}{4k} \quad (4.22)$$

$$\bar{B} = \frac{B}{4k} \quad (4.23)$$

$$\bar{C} = \frac{C}{4k} \quad (4.25)$$

Średnie interakcje obliczono zgodnie z równaniami:

$$\overline{AB} = \frac{AB}{4k} \quad (4.26)$$

$$\overline{AC} = \frac{AC}{4k} \quad (4.27)$$

$$\overline{BC} = \frac{BC}{4k} \quad (4.28)$$

$$\overline{ABC} = \frac{ABC}{4k} \quad (4.29)$$

4.2. Analiza osadów przefermentowanych

4.2.1. Charakterystyka osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków Płaszów

W tabeli 4.2. jest przedstawiona charakterystyka osadu przefermentowanego pochodzącego z oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów zlokalizowanej w Krakowie. Zostały zestawione wyniki analizy trzech próbek osadów, dla których obliczyłam także średnią arytmetyczną, medianę oraz odchylenie standardowe.

Osady przefermentowane pobrane z WKF oczyszczalni ścieków Płaszów zostały poddane analizie fizyko-chemicznej. Dla osadów wyznaczyłam chemiczne zapotrzebowanie na tlen, azot Kjeldahla, azot amonowy, azot azotanowy, azot azotynowy, suchą masę objętościową oraz suchą masę wagową.

Tab. 4.2. Analiza jakościowa osadu przefermentowanego – OŚ Płaszów

| OŚ Płaszów | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| Parametr | Jednostka | Osad przefermentowany | | | | | |
| | | I | II | III | \bar{x} | m_e | S |
| ChZT | [mgO ₂ /L] | 25 992,0 | 22 880,0 | 31 980,0 | 26 950,6 | 25 992,0 | 3 776,40 |
| N _{og} Kjeldahla | [mgN/L] | 3 304,0 | 3 304,0 | 3 920,0 | 3 509,3 | 3 304,0 | 290,39 |
| N-NH ₄ | [mgN/L] | 1 008,0 | 1 052,8 | 1 332,8 | 1 131,2 | 1 052,0 | 143,72 |
| N-NO ₃ | [mgN/L] | 1,25 | 1,85 | 1,95 | 1,68 | 1,85 | 0,31 |
| N-NO ₂ | [mgN/L] | 0,275 | 0,25 | 0,30 | 0,28 | 0,28 | 0,02 |
| sm | [g/L] | 29,83 | 30,18 | 38,07 | 32,69 | 30,18 | 3,80 |
| smo | [g/L] | 18,41 | 18,45 | 22,85 | 19,90 | 18,45 | 2,08 |
| smm | [g/L] | 11,42 | 11,73 | 15,22 | 12,79 | 11,73 | 1,72 |
| % sm | [%] | 3,02 | 3,09 | 3,88 | 3,33 | 3,09 | 0,39 |
| % smo w sm | [%] | 61,26 | 61,28 | 59,82 | 60,79 | 61,26 | 0,68 |
| % smm w sm | [%] | 38,74 | 38,72 | 40,18 | 39,21 | 38,74 | 0,68 |

Sucha pozostałość wyniosła 32,69 g/L, sucha pozostałość mineralna i strata przy prażeniu były równe odpowiednio 12,79 g/L oraz 19,90 g/L. Procentowa zawartość suchej masy to 3,33%. Zawartość ChZT wynosiła średnio 26 950,6 mg O₂/L, najniższa odnotowana wartość to 22 880,0 mg O₂/L, natomiast najwyższa 31 980,0 mg O₂/L.

Zawartość azotu ogólnego Kjeldahla kształtowała się na poziomie 3 509,3 mgN/L, z kolei azotu amonowego było 1 131,2 mgN/L. Ilość azotu azotanowego i azotynowego była stosunkowo stabilna, o czym świadczy wartość odchylenia standardowego, równego 0,31 dla N-NO₃ oraz 0,02 dla N-NO₂. Stężenie azotu azotanowego wynosiło średnio 1,68 mgN/L, natomiast azotu azotynowego 0,28 mgN/L.

4.2.2. Charakterystyka osadów prefermentowanych oczyszczalni ścieków Kujawy

W tabeli 4.3. została przedstawiona charakterystyka osadu prefermentowanego pochodzącego z oczyszczalni ścieków komunalnych Kujawy zlokalizowanej w Krakowie.

Tab. 4.3. Analiza jakościowa osadu prefermentowanego – OŚ Kujawy

| OŚ Kujawy | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------|----------------------|----------|----------|-----------|----------|---------|
| Parametr | Jednostka | Osad prefermentowany | | | | | |
| | | I | II | III | \bar{x} | m_e | S |
| ChZT | [mgO ₂ /L] | 21 290,0 | 24 380,0 | 21 156,0 | 22 275,3 | 21 290,0 | 1489,23 |
| N _{og} Kjeldahla | [mgN/L] | 2 800,0 | 3 472,0 | 3 348,0 | 3 206,6 | 3 348,0 | 291,98 |
| N-NH ₄ | [mgN/L] | 1052,8 | 1 030,0 | 918,4 | 1 000,4 | 985,6 | 67,20 |
| N-NO ₃ | [mgN/L] | 1,55 | 1,60 | 2,05 | 1,73 | 1,60 | 0,22 |
| N-NO ₂ | [mgN/L] | 0,275 | 0,43 | 0,25 | 0,32 | 0,28 | 0,08 |
| sm | [g/L] | 27,50 | 28,57 | 28,75 | 28,27 | 28,66 | 0,09 |
| s _{mo} | [g/L] | 17,10 | 17,57 | 17,54 | 17,40 | 17,54 | 0,21 |
| s _{mm} | [g/L] | 10,40 | 11,00 | 11,21 | 10,87 | 11,00 | 0,34 |
| % sm | [%] | 2,82 | 2,98 | 2,93 | 2,91 | 2,93 | 0,07 |
| % s _{mo} w sm | [%] | 62,07 | 61,33 | 60,23 | 61,21 | 61,33 | 0,76 |
| % s _{mm} w sm | [%] | 37,93 | 38,67 | 39,77 | 38,79 | 38,67 | 0,76 |

Analiza fizyczno-chemiczna wykonana dla osadu prefermentowanego z WKF oczyszczalni Kujawy obejmowała oznaczenie następujących parametrów: ChZT, N_{og} Kjeldahla, N-NH₄, N-NO₃, N-NO₂, sucha masa objętościowa i wagowa. Badania osadów przeprowadziłam celem scharakteryzowania materiału wyjściowego, z którego następnie ekstrahowałam poszczególne frakcje SH.

Sucha pozostałość wyniosła 28,27 g/L, sucha pozostałość mineralna i strata przy prażeniu były równe odpowiednio 10,87 g/L oraz 17,40 g/L. Procentowa zawartość suchej masy to 2,91%. Zawartość ChZT wynosiła średnio 22 275,3 mg O₂/L.

Stężenie azotu Kjeldahla było równe 3 206,6 mgN/L, natomiast dla azotu amonowego była to wartość 1 000,4 mgN/L. Zawartość azotu azotanowego i azotynowego w osadach była stosunkowo stabilna, o czym świadczy wartość odchylenia standardowego, wynoszą 0,22 dla N-NO₃ oraz 0,08 dla N-NO₂. Średnie stężenie azotu azotanowego kształtowało się na poziomie 1,73 mgN/L, z kolei dla azotu azotynowego była to wartość 0,32 mgN/L.

4.3. Opis i charakterystyka substancji humusowych wyekstrahowanych metodą IHSS z osadów prefermentowanych

SH składają się głównie z pierwiastków węgla, wodoru, azotu i tlenu. Stosunki atomowe tych pierwiastków pozwalają w przybliżeniu określić strukturę cząsteczek SH, poprzez ocenę stopnia kondensacji i aromatyzacji oraz stopnia dojrzałości.

4.3.1. Ekstrakcja SH z osadów prefermentowanych z WKF Płaszów

Kwasy zostały wyekstrahowane metodą opisaną w punkcie 3.3. Wyizolowane substancje zostały poddane analizie: składu elementarnego, zawartości mikrozanieczyszczeń, widma w podczerwieni z transformatą Fourier'a IR, widma w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego UV-VIS oraz termogravimetrii (TGA).

4.3.1.1. Kwasy fulwowe

Wyniki składu elementarnego i ilorazy atomowe obliczone na podstawie procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków zestawiałam w tabeli 4.4, ponadto wyznaczyłam empiryczny wzór chemiczny dla KF.

Tab. 4.4. Skład elementarny i ilorazy atomowe KF pochodzących z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów

| KF – OŚ Płaszów | | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|-------|---------------------|------|-------|------|-----------------------|--|
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | | | | Ilorazy atomowe [-] | | | | Zawartość popiołu [%] | Wzór chemiczny |
| C | H | N | O | O/C | H/C | C/N | O/H | | |
| 44,83 | 6,47 | 5,23 | 43,47 | 0,73 | 1,73 | 10,11 | 0,42 | 14,66 | C _{10,1} H _{17,5} O _{7,4} N |

KF charakteryzowały się zbliżonymi zawartościami węgla i tlenu, odpowiednio 44,83% i 43,47% w masie bezpopielnej. Spośród pierwiastków elementarnych, w strukturze kwasów najmniej było azotu 5,23%. Zawartość wodoru była równa 6,47%. Zawartość zanieczyszczeń nieorganicznych w KF wynosiła 14,66%.

Iloraz O/C związany jest z zawartością węglowodanów i kwasów karboksylowych oraz stopniem utlenienia i humifikacji SH [Rigobello i in. 2017, Boguta i Sokołowska 2014]. Dla KF iloraz ten jest równy 0,73, oznacza to, że charakteryzują się one stosunkowo dużą zawartością tlenowych grup funkcyjnych oraz niskim stopniem humifikacji. Wartość O/C dla KF z Płaszowa jest zbliżona dla KF ekstrahowanych z osadów prefermentowanych przez Li i in. 2017 (O/C = 0,60) i Yang i in. 2014 (O/C = 0,64), co wskazuje na podobny

stopień utlenienia i humifikacji tych kwasów. W zestawieniu z KF pozyskiwanymi z osadów reaktora biologicznego (komora predenitryfikacji, defosfatacji, denitryfikacji i nitryfikacji), dla których $O/C = 0,42-0,50$ [Łomińska-Płatek i Anielak 2021] KF z osadów przefermentowanych zawierają więcej tlenowych grup funkcyjnych [Rigobello i in. 2017].

KF zawierają stosunkowo dużo tlenu i wodoru, co wskazuje na alifatyczny ich charakter. Potwierdza to wysoka wartość ilorazu H/C równa 1,73, świadcząca o obecności rozbudowanych alifatycznych łańcuchów bocznych w strukturze badanych kwasów [Anielak i Kłeczek 2022a]. Wartości ilorazu H/C także są zbliżone dla KF z Płaszowa i KF pozyskanych z osadów przefermentowanych przez Li i in. 2017 i Yang i in. 2014, które wynoszą kolejno 1,80 i 1,94. Dla KF ekstrahowanych z osadów reaktora biologicznego, obserwuje się niższe wartości ilorazu H/C (1,30 – 1,45) [Łomińska-Płatek i Anielak 2021]. Powyższe dane mogą świadczyć o mniejszej zawartości węgla aromatycznego w KF z osadu przefermentowanego niż w KF z osadów reaktora biologicznego.

Współczynnik C/N pozwala określić stopień dojrzałości kwasów [Li i in. 2017], dla omawianych KF jego wartość wynosi 10,08. W badaniach Yang i in. 2014, dla KF ekstrahowanych z osadów przefermentowanych, iloraz ten wynosi 12,23. Wysoka wartość tego ilorazu wynika z obecności dużej ilości węgla i niewielkich ilości azotu, może także świadczyć o mniejszym udziale aminokwasów w strukturze KF. Dla KF otrzymanych z osadów reaktora biologicznego iloraz C/N przyjmuje wartości 8,53-8,92 [Łomińska-Płatek i Anielak 2021], wskazuje to na większą dojrzałość KF z osadów przefermentowanych niż tych z reaktora biologicznego.

Na podstawie stosunku atomowego O/H można ocenić stopień humifikacji [Boguta i Sokołowska 2014]. Dla KF wartość O/H jest równa 0,42. Wskazuje to na stosunkowo wysoki udział tlenowych grup funkcyjnych i niski stopień humifikacji.

W tabeli 4.5 przedstawiono mikrozanieczyszczenia wyekstrahowanych KF, w tym zawartość metali ciężkich. Termin „metale ciężkie” określa grupę metali i półmetali o gęstości powyżej $4,5 \text{ g/cm}^3$.

Omawiane KF cechują się wysoką zawartością Cl (60 800 $\mu\text{g/g}$), S (26 400 $\mu\text{g/g}$), Na (18 400 $\mu\text{g/g}$), P (16 300 $\mu\text{g/g}$) oraz Fe (4 300 $\mu\text{g/g}$).

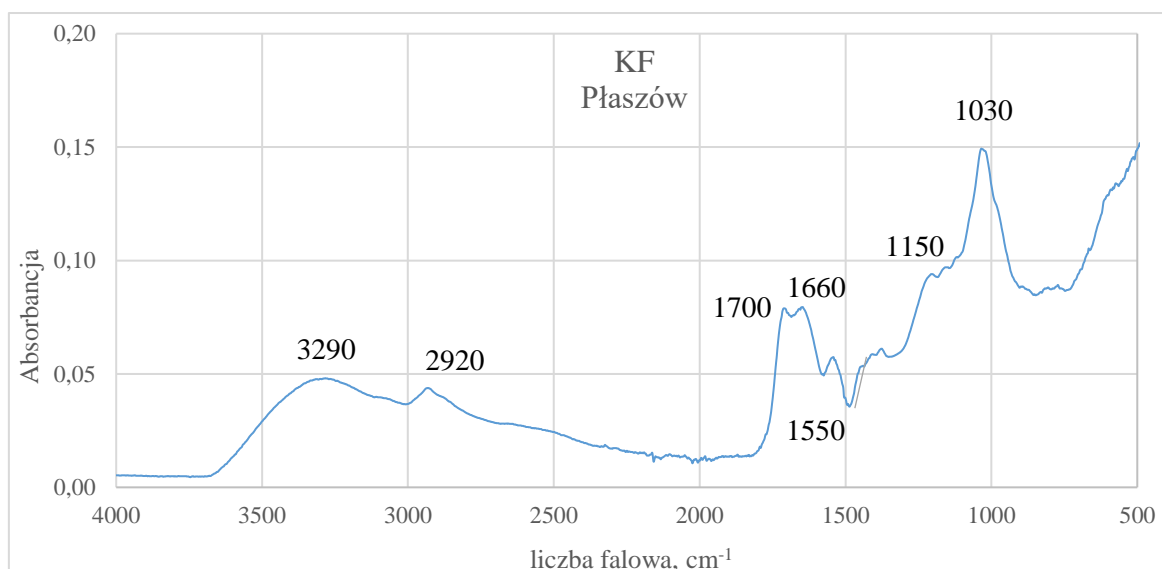
Zawartość takich pierwiastków jak Ca, Br, Al zawiera się w przedziale 100 – 1000 $\mu\text{g/g}$. K, Zn, Mn oraz Cr występują w ilościach poniżej 100 $\mu\text{g/g}$. Natomiast obecność Mg, Ba i Sr w KF kształtuje się na poziomie poniżej 10 $\mu\text{g/g}$. Zawartość w KF metali ciężkich takich jak Zn (79 $\mu\text{g/g}$), Mn (39 $\mu\text{g/g}$) i Cr (21 $\mu\text{g/g}$) jest stosunkowo niewielka.

Tab. 4.5. Mikrozanieczyszczenia KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

| Symbol | Gęstość [g/cm ³] | Stężenie [μg/g _{sm}] |
|----------------|------------------------------|--------------------------------|
| Cl | 0,0032 | 60 800 |
| K | 0,89 | 84 |
| Na | 0,97 | 18 400 |
| Ca | 1,55 | 800 |
| Mg | 1,74 | 5 |
| P | 1,82 | 16 300 |
| S | 2,07 | 26 400 |
| Sr | 2,64 | 2 |
| Al | 2,70 | 400 |
| Br | 3,12 | 500 |
| Ba | 3,51 | 4 |
| Metale ciężkie | | |
| Zn | 7,14 | 79 |
| Cr | 7,15 | 21 |
| Mn | 7,21 | 39 |
| Fe | 7,87 | 4 300 |

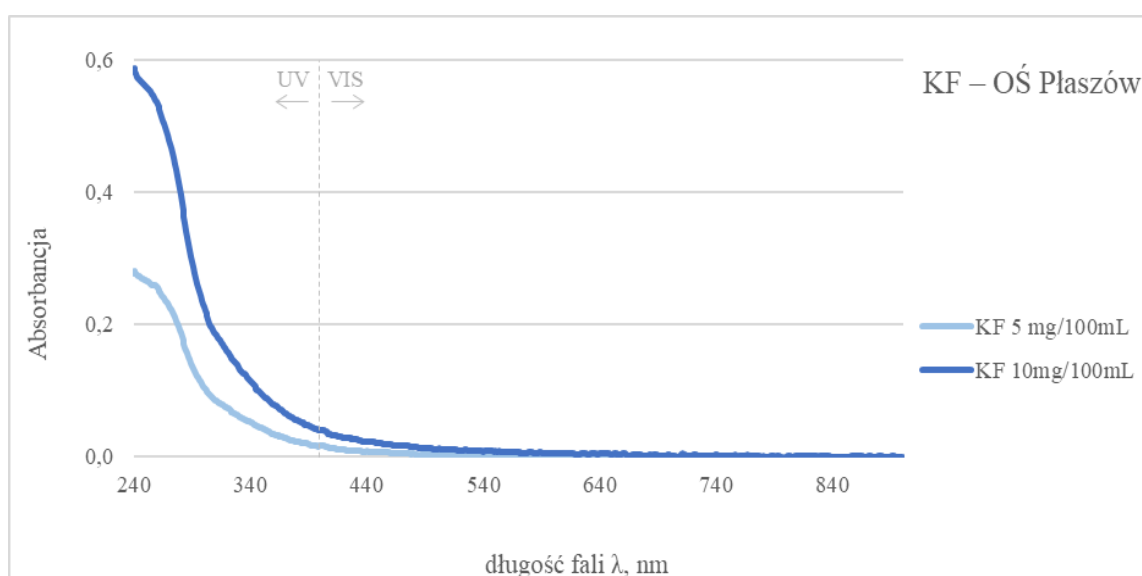
Na podstawie rys. 4.5, na którym przedstawiono widmo IR, dla KF wyróżnia się główne pasma absorpcyjne ze szczytami o następujących liczbach falowych:

- 3290 cm⁻¹ – rozciąganie O–H grup alkoholi, fenoli, kwasów organicznych oraz grup N–H [Yang i in. 2014],
- 2920 cm⁻¹ – wiązania symetryczne i asymetryczne rozciągające C–H w -CH₂ i -CH₃ łańcuchów alifatycznych [Calace i in. 2006],
- 1700, 1660, 1550 cm⁻¹ – drgania rozciągające C=O pochodzące od kwasów karboksylowych, ketonów i grup amidowych [Pasiczna-Patkowska 2019] oraz obecność struktur aromatycznych, powodujących drgania C=C [Boguta i in. 2017],
- 1150 cm⁻¹ – drgania rozciągające C=O eterów i fenoli,
- 1030 cm⁻¹ – pasmo charakterystyczne dla materiału pochodzącego z osadów ściekowych; związane z drganiami deformacyjnymi OH oraz wiązaniami rozciągającymi C – O pochodzącymi od grup OCH₃, COH i COC różnych struktur organicznych (m.in. grupy eterowe) [Grube i in. 2006, Enev i in. 2014],
- Poniżej 1100 cm⁻¹ – zakres daktyloskopowy.



Rys. 4.5. Widmo IR dla KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów

W przypadku KF (rys. 4.6.) zauważa się typowy dla KHu przebieg krzywych absorbancji KF [Pempkowiak i in. 2008]. Wraz ze zmniejszaniem długości fali następuje monotoniczny wzrost wartości absorbancji światła. Absorbancja w zakresie UV (240-400 nm) może świadczyć o obecności struktur aromatycznych lub polifenolowych w badanych kwasach [Chen i in. 2002, Schnitzer and Khan, 1972, Traina i in., 1990, Gu i in., 1995, 1996]. Widmo KF cechowało się stosunkowo niskimi wartościami absorbancji – przy długości fali 240 nm i stężeniu próbki KF równym 10 mg/100mL, absorbancja wyniosła 0,587, może to być spowodowane niskim stężeniem badanej próbki.



Rys. 4.6. Widma UV-VIS KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów

Charakterystyka jakościowa KHu na podstawie widm w zakresie UV-VIS często wykonywana jest z wykorzystaniem ilorazów wartości absorpcji przy określonych długościach fal [Pempkowiak i in. 2008]. Do takich współczynników należy między innymi stosunek $A_{2/3}$ (tab. 4.6.).

Tab. 4.6. Ilorazy wartości absorpcji UV-VIS dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

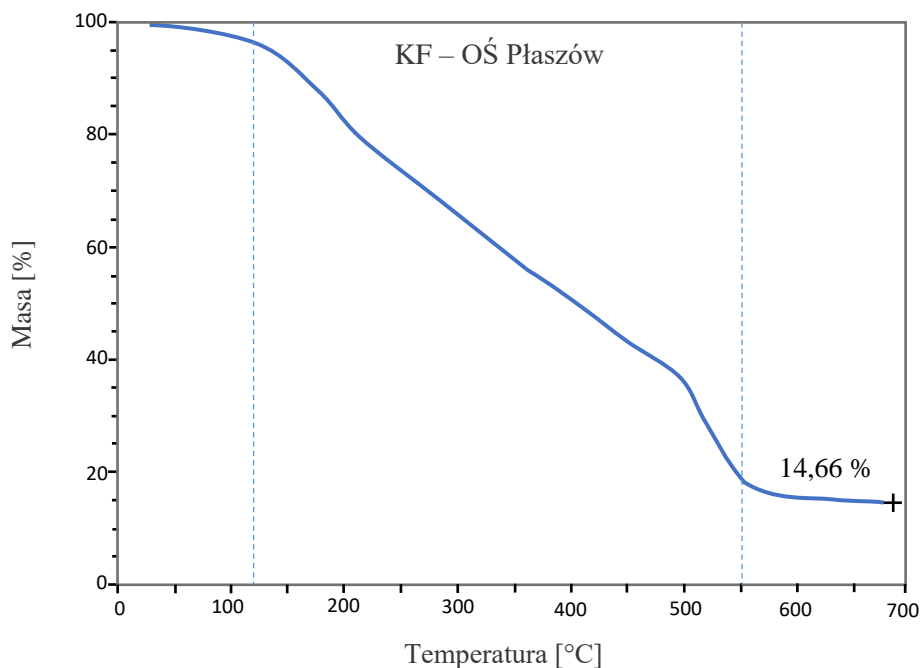
| KF – OŚ Płaszów | | | |
|-----------------------------|--|------|----------------|
| Iloraz długość fali [nm] | Stężenie próbki KF [mg/100ml H ₂ O] | | średnia [-] |
| | 5mg | 10mg | |
| $A_{2/3}$ 254/300 | 2,53 | 2,45 | 2,49 |
| $A_{2/3}$ 250/350 | 6,21 | 5,91 | 6,06 |
| $A_{4/6}$ 465/665 | - | 8,50 | 8,50 |
| $A_{4/6}$ 425/625 | - | 7,00 | 7,00 |

Iloraz $A_{2/3}$, czyli stosunek absorpcji przy długościach fal 254 i 300 nm lub 250 i 350 nm, stanowi wskaźnik humifikacji i masy cząsteczkowej substancji humusowych [Enev i in. 2014]. KF cechują się wysokimi wartościami stosunku $A_{2/3}$, równymi 2,49 ($A_{254/300}$) i 6,06 ($A_{250/350}$). Wskazuje to na niski stopień kondensacji aromatycznej oraz obecność stosunkowo dużej ilości struktur alifatycznych [Yang i in. 2014], co jest zgodne z analizą elementarną, zwłaszcza wartościami stosunku atomowego H/C i O/C.

Dla KF pozyskanych ze ścieków oczyszczonych, współczynnik $A_{250/350}$ był równy 1,71 – OŚ Płaszów [Anielak i in. 2018] oraz 1,70 – OŚ Jamno i OŚ Unieście [Pempkowiak i in. 2008]. Na podstawie wartości $A_{250/350}$ można wnioskować, że KF ekstrahowane z osadów przefermentowanych z OŚ Płaszów cechowały się wyższym stopniem kondensacji aromatycznych składników humusowych niż KF ze ścieków oczyszczonych.

Li i in. 2017 i Yang i in. 2014 analizowali właściwości KF pozyskanych z osadów przefermentowanych, otrzymane wartości $A_{250/350}$ kolejno wyniosły 3,39 i 9,94. KF o OŚ Płaszów cechują się wyższym stopniem humifikacji od KF ekstrahowanych przez Li i in. 2017, natomiast niższym niż KF pozyskane przez Yang i in. 2014.

Wartość ilorazu $A_{4/6}$ wynoszą dla KF z OŚ Płaszów odpowiednio 8,50 i 7,00. Wielkości te zawierają się w zakresach wartości $A_{4/6}$ dla KF zaproponowanych przez Kononová1968, tj. pomiędzy 6,0 a 18,5.



Rys. 4.7. Krzywa TGA dla KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów

Na rysunku 4.7 przedstawiono krzywą TGA (termogram) dla KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów. Na podstawie termogramu można wyróżnić trzy zakresy temperatur, w których występuje utrata masy w próbce KF. W pierwszym zakresie (do temperatury 120°C), następuje ubytek masy wynoszący 5%. Ubytek masy występujący do temperatury 200°C związany z parowaniem wody fizycznie zaadsorbowanej w budowanej w cząsteczki organiczne [Boguta i in. 2017, Santos i in. 2018]. Największy ubytek masy, równy 78% wyróżnia się w drugim zakresie temperaturowym (120°C – 550°C). Zgodnie z literaturą [Campanella i in. 1990, Kuerik i in. 2006, Zhang i in. 2011], od 120 do 400°C ma miejsce termiczna degradacja składników organicznych, w tym grup funkcyjnych, wiązań polisacharydowych C–O, węglowodanów oraz prostych struktur aromatycznych. W zakresie temperatur do 350°C następuje termiczne odwodnienie struktur alifatycznych [Esteves i Duarte 1999, Dell’Abate i in. 2002, 2003, Boguta i in. 2017, Zhang i in. 2011]. Pomiędzy 350 a 600°C dochodzi do spalania struktur aromatycznych oraz rozerwania wiązań C–C, wzrasta także stabilność termiczna próbki. Powyżej 550°C występuje trzecia strefa, utrata masy wynosi tutaj 2%, związana jest z degradacją związków azotu [Peuravuori i in. 1999, Dell’Abate i in. 2002, 2003, Kuerik i in. 2006, Zhang i in. 2011,]. Pozostałość nieorganiczna w próbce KF wyniosła 14,66%.

4.3.1.2. Kwasy huminowe alfa

W tabeli 4.7. zestawiono wyniki badań składu elementarnego $\text{KH}\alpha$, ilorazy atomowe obliczone na podstawie procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków oraz empiryczny wzór chemiczny dla $\text{KH}\alpha$.

Tab. 4.7. Skład elementarny i ilorazy atomowe $\text{KH}\alpha$ pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

| KH α – OŚ Płaszów | | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|-------|---------------------|------|------|------|-----------------------|---|
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | | | | Ilorazy atomowe [-] | | | | Zawartość popiołu [%] | Wzór chemiczny |
| C | H | N | O | O/C | H/C | C/N | O/H | | |
| 48,06 | 7,13 | 8,35 | 36,46 | 0,57 | 1,78 | 6,68 | 0,32 | 7,32 | $\text{C}_{6,7}\text{H}_{12}\text{O}_{3,8}\text{N}$ |

$\text{KH}\alpha$ cechowały się stosunkowo wysoką zawartością węgla równą 48,06% w masie bezpopielnej. Drugim pierwiastkiem pod względem procentowej zawartości był tlen, którego zawartość wynosiła 36,46%. Zawartość azotu w badanej próbce wyniosła 8,35%. Pierwiastkiem o najniższym procentowym udziale równym 7,13% był wodór. Ilość popiołu w $\text{KH}\alpha$ była stosunkowo niska, równa 7,32%. Dla KH ogólnie przyjmuje się, że pierwiastki elementarne zawierają się w granicach 48–62% dla węgla, 29,4–40,7% dla tlenu, 2,9–5,3% dla wodoru i 1,3–5,4% dla azotu. Obserwuje się dużą zbieżność składu elementarnego $\text{KH}\alpha$ z OŚ Kujawy oraz typowego KH , co świadczy o zbliżonym charakterze kwasów. Ekstrakcja kwasów ze ściekowych osadów przefermentowanych wpłynęła na zwiększoną ilość wodoru i azotu w strukturze $\text{KH}\alpha$. Iloraz H/C wyniósł 1,78, jego stosunkowo wysoka wartość wynika z dużej zawartości wodoru w omawianych kwasach. Dla $\text{KH}\alpha$ obserwuje się stosunkowo niską wartość O/C równą 0,57. Niskie O/C może świadczyć o obecności struktur aromatycznych oraz o wysokiej hydrofobowości związków humusowych [Anielak i in. 2018]. Niska wartość O/C może wskazywać na wyższy stopień humifikacji ze względu na zmniejszenie zawartości węglowodanów i tlenowych grup funkcyjnych [Rigobello i in. 2017, Anielak i in. 2018]. Podobnym charakterem cechowały się KH ekstrahowane z osadów przefermentowanych [Li i in. 2017, Yang i in. 2014], gdzie H/C = 1,7 – 1,77 oraz O/C = 0,38 – 0,41.

Dla gleby obserwuje się H/C na poziomie 1,2 – 1,4 [Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Enev i in. 2014], dla kompostu i wermikompostu H/C = 0,76 – 1,3 [Klavins i in. 2021, Canellas i in. 2020, Jerzykiewicz 2012], dla torfu H/C = 0,89 – 1,3 [Jerzykiewicz 2012, Rybachuk i in. 2016, Platonov i in. 2010] oraz dla węgla brunatnego H/C = 0,89 [Yu i in.

2014]. Na podstawie wartości ilorazu H/C, można wnioskować, że KH α z OŚ Płaszów cechują się niższą aromatycznością i kondensacją niż kwasy pozyskiwane z innych źródeł, takich jak kompost, wermikompostu, torf i węgiel brunatny.

Wartość stosunku O/C dla KH α z osadów przefermentowanych jest równa 0,57. Iloraz O/C dla KH z torfu przyjmuje wartość 0,45, a dla węgla brunatnego 0,89 [Rybachuk i in. 2016, Yu i in. 2014, Canellas i in. 2020, Enev i in. 2014].

Stosunek atomowy C/N wynosi 6,68. Zbliżone wartości tego ilorazu (C/N = 6,4 – 8,76) otrzymali Li i in. 2017, Hernandez i in. 1988, Sułkowski i in. 2006 dla KH z osadów przefermentowanych, co świadczy o podobnym stopniu dojrzałości danych kwasów. Również dla KH ekstrahowanych z osadów reaktora biologicznego [komora nityfikacji, defosfatacji i denityfikacji], uzyskano zbliżone wartości (C/N = 7,76 – 8, 14) jak dla KH α z osadów przefermentowanych [Polak i in. 2006]. Ponadto, wzrost zawartości azotu może wynikać z metody ekstrakcji lub zanieczyszczeń. Dla KH z gleby wartość ilorazu C/N wynosi od 12 do 16 [Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Enev i in. 2014], dla kompostu i wermikompostu C/N = 9 – 15 [Canellas i in. 2020, Klavins i in. 2021], dla torfu C/N = 16 – 40 [Jerzykiewicz 2012, Rybachuk i in. 2016] i dla węgla brunatnego C/N = 34 [Yu i in. 2014].

Tab. 4.8. Mikrozanieczyszczenia w KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

| Symbol | Gęstość [g/cm ³] | Stężenie [μg/g _{sm}] |
|----------------|------------------------------|--------------------------------|
| Cl | 0,0032 | 31 900 |
| K | 0,89 | 2 500 |
| Na | 0,97 | 16 100 |
| Ca | 1,55 | 6 000 |
| Mg | 1,74 | 161 |
| P | 1,82 | 8 500 |
| S | 2,07 | 21 000 |
| Si | 2,33 | 2 100 |
| Sr | 2,64 | 13 |
| Al | 2,70 | 5 700 |
| Ba | 3,51 | 17 |
| Metale ciężkie | | |
| Zn | 7,14 | 400 |
| Cr | 7,15 | 31 |
| Mn | 7,21 | 3 |
| Fe | 7,87 | 10 500 |
| Cu | 8,96 | 242 |

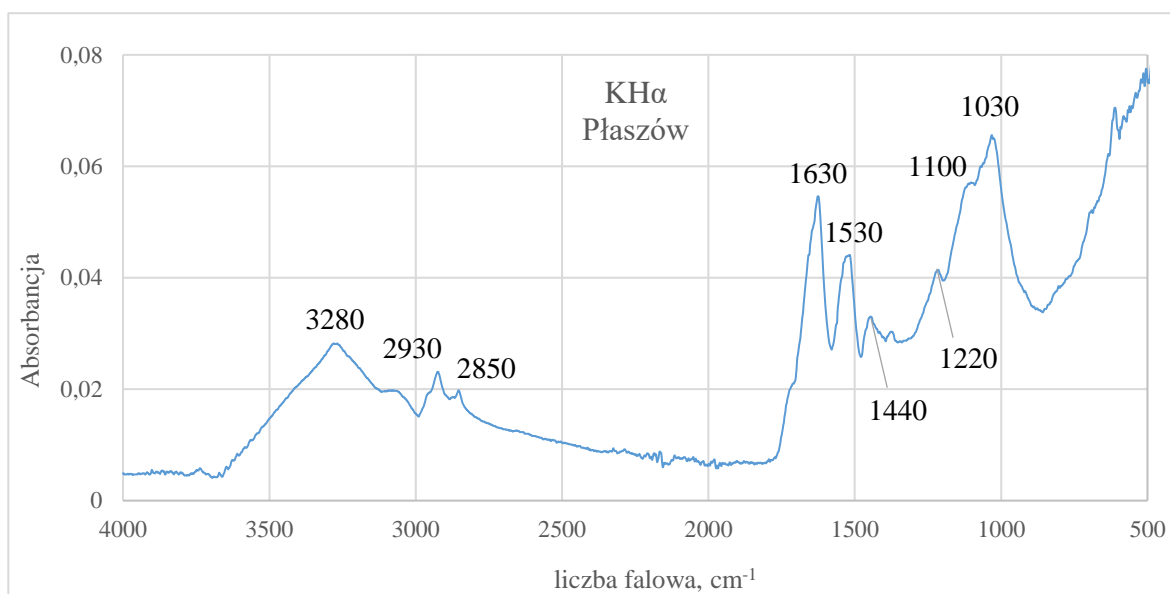
W porównaniu z innymi źródłami kwasów, $\text{KH}\alpha$ uzyskane z osadów prefermentowanych cechują się niższymi wartościami ilorazu C/N. W tym przypadku, niższa wartość C/N wynika z obecności zanieczyszczeń zawierających azot, nie świadczy więc o mniejszej dojrzałości omawianych $\text{KH}\alpha$ w porównaniu z kwasami opisanymi w literaturze.

Wartość ilorazu O/H równa 0,32 potwierdza niską zawartość tlenowych grup funkcyjnych oraz wysoki stopień humifikacji $\text{KH}\alpha$ [Boguta i Sokołowska 2014].

Zawartość poszczególnych mikrozanieczyszczeń, w tym metali ciężkich ($\rho > 4,5 \text{ g/cm}^3$), których obecność stwierdzono w $\text{KH}\alpha$, zestawiono w tabeli 4.8.

Analiza składu pierwiastkowego wykazała, że frakcja $\text{KH}\alpha$ zawierała znaczne ilości Cl (31 900 $\mu\text{g/g}$), S (21 000 $\mu\text{g/g}$), Na (16 100 $\mu\text{g/g}$), Fe (10 500 $\mu\text{g/g}$), P (8 500 $\mu\text{g/g}$), Ca (6 000 $\mu\text{g/g}$), Al (5 700 $\mu\text{g/g}$), K (2 500 $\mu\text{g/g}$) oraz Si (2 100 $\mu\text{g/g}$).

Zawartości Zn, Mg i Cu kształtowały się w zakresie od 100-1000 $\mu\text{g/g}$. Stężenie Cr, Ba i Sr osiągało wartości poniżej 100 $\mu\text{g/g}$, a Mn poniżej 10 $\mu\text{g/g}$.

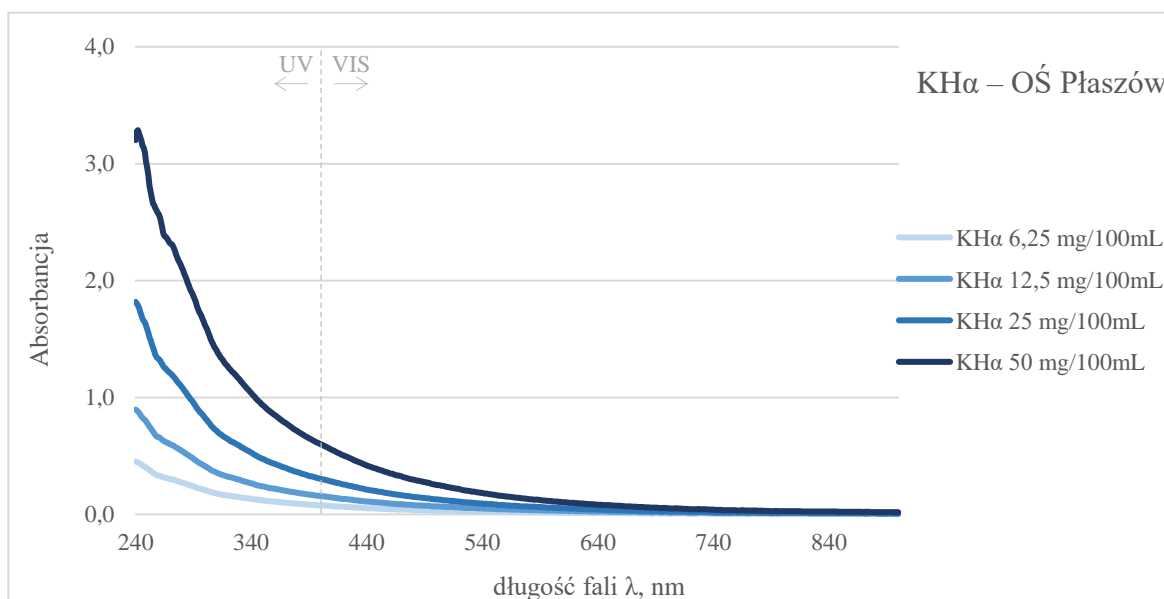


Rys. 4.8. Widmo IR dla $\text{KH}\alpha$ wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z OS Płaszów

Zgodnie z widmem w podczerwieni dla $\text{KH}\alpha$ (rys. 4.8.) stwierdzono pasma absorpcyjne ze szczytami o liczbach falowych:

- 3280 cm^{-1} – rozciąganie O–H grup alkoholi, fenoli, kwasów organicznych oraz grupom N–H [Yang i in. 2014],
- 2930 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} – wiązania rozciągające C–H w CH_2 i CH_3 łańcuchów alifatycznych

- 1630 cm^{-1} i 1530 cm^{-1} – obecność struktur aromatycznych, w których występują szkieletowe drgania C=C oraz obecność karbonylowych, chinonowych i amidowych grup funkcyjnych, wpływających na powstawanie drgań rozciągających C=O [Enev i in. 2014],
- 1440 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} i 1220 cm^{-1} – obecność drgań deformacyjnych O-H, zginających C-H grup $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, rozciągających C-O fenolowego OH i antysymetrycznych drgań rozciągających COO^- [Enev i in. 2014, Yang i in. 2014, Boguta i in. 2017, Zhang i in. 2011],
- 1100 cm^{-1} – rozciąganie C–O drugorzędowych alkoholi i/lub eterów [Enev i in. 2014],
- 1030 cm^{-1} – wiązania rozciągające C – O pochodzącymi od polisacharydów, grup OCH_3 , COH i COC różnych struktur organicznych (m.in. grupy eterowe), pasmo może wskazywać na obecność materiału ligninowego [Calace i in. 2006, Grube i in. 2006, Yang i in. 2014, Anielak 2019],
- Poniżej 1100 cm^{-1} – zakres daktyloskopowy.



Rys. 4.9. Widma UV-VIS KHa wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

KHa wykazują przebieg krzywej absorbancji charakterystyczny dla KHu (rys. 4.9.). Zgodnie z literaturą [Pempkowiak i in. 2008], wartość absorbancji wzrasta wraz ze wzrostem zawartości węgla, zwiększaniem masy cząsteczkowej, postępującą kondensacją pierścieni aromatycznych oraz wzrostem ilorazu zawartości węgla aromatycznego do zawartości węgla alifatycznego.

Tab. 4.9. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

| KH α – OŚ Płaszów | | | | | | |
|-----------------------------|--|--------|-------|-------|-------|-------------|
| Iloraz długości fali [nm] | Stężenie próbki KH α [mg/100 ml NaOH] | | | | | średnia [-] |
| | 6,25mg | 12,5mg | 25mg | 50mg | 100mg | |
| A _{2/3} 254/300 | 1,79 | 1,79 | 1,80 | 1,70 | 1,05 | 1,62 |
| A _{2/3} 250/350 | 3,29 | 3,27 | 3,34 | 3,17 | - | 3,27 |
| A _{2/6} 250/665 | 39,50 | 37,24 | 46,56 | 42,33 | - | 41,41 |
| A _{4/6} 465/665 | 4,30 | 4,24 | 5,03 | 4,83 | 4,89 | 4,66 |
| A _{4/6} 425/625 | 5,17 | 4,10 | 5,21 | 5,14 | 5,12 | 4,95 |

Badanie widm SH w zakresie UV-VIS pozwala na ich charakterystykę jakościową [Chen i in. 2002]. W tabeli 4.9 przedstawiono ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KH, na podstawie których można wnioskować o masie cząsteczkowej, aromatyzacji, stopniu humifikacji oraz o ilości substancji opornych na biodegradację badanych kwasów.

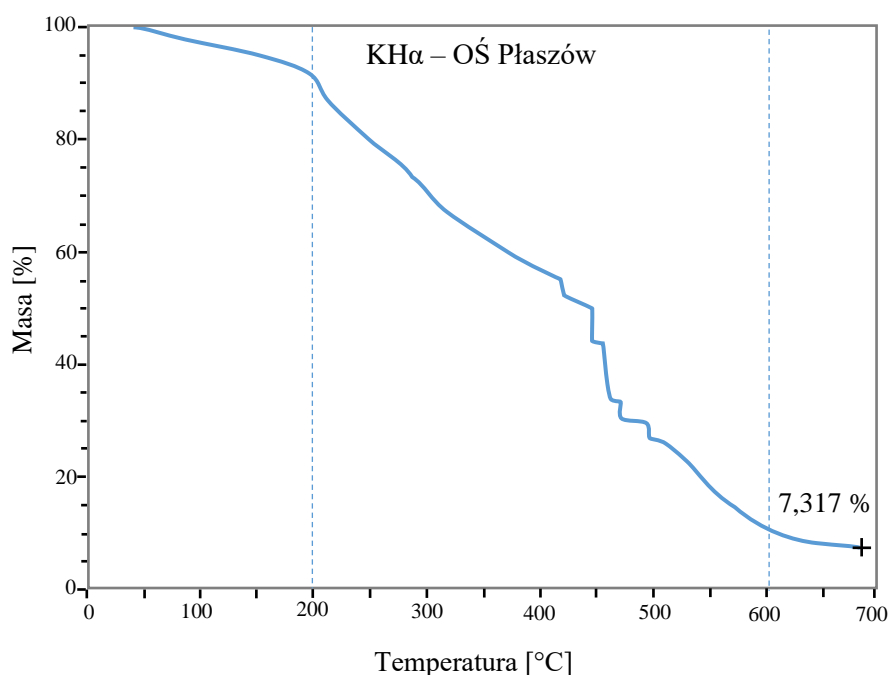
Wartość ilorazu A_{2/3} dla KH α wynosi 1,62 przy stosunku długości fal 254/300 nm i 3,27 przy 250/350 nm. KH α cechują się stosunkowo niskimi wartościami ilorazu A_{2/3}, co sugeruje obecność struktur aromatycznych, o dużej masie cząsteczkowej oraz o wysokim stopniu humifikacji [Enev i in. 2014, Yang i in. 2014]. Podobne wartości ilorazu A_{250/350} otrzymano dla KH ekstrahowanych z osadów przefermentowanych, były to wartości równe 3,22 [Li i in. 2017] i 4,49 [Yang i in. 2014]. Zbieżna wielkość danego współczynnika może świadczyć o zbliżonej wielkości i aromatyczności cząstek humusowych [Trubetskaya i in. 2013, Anielak i Kłeczek 2022a]. Na podstawie wartości A_{2/3} wyznaczone dla opisanych w literaturze KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oraz KH α z OŚ Kujawy, można wnioskować o zbieżnym charakterze tych różnych frakcji.

Iloraz A_{2/6} informuje o obecności substancji opornych na biodegradację (m.in. ligniny) w stosunku do substancji w zaawansowanym stopniu humifikacji [Gonet i Dębska 1999]. Dla omawianych KH α iloraz A_{2/6} dla jest równy 41,41.

Niskie wartości stosunku A_{4/6}, wynoszące od 4,66 do 4,95 potwierdzają wysoki stopień humifikacji i kondensacji KH α [Chen i in. 1977, Stevenson 1994]. Współczynnik A_{4/6} nie zależy od zastosowanego stężenia, wiąże się on z budową chemiczną cząsteczek i może służyć do porównywania kwasów pochodzących z tych samych źródeł [Pempkowiak i in. 2008].

Według Kononovej [Kononova 1968] wartości ilorazu $A_{465/665}$ dla KH pochodzenia lądowego powinny wynosić <6 . Schnitzer i Khan [Schnitzer i Khan 1972] oraz Stevenson [Stevenson 1994], podają zakres od 3 do 5,8. $A_{465/665}$ dla KH α pozyskanych z osadów prefermentowanych, zawierają się w obydwu wymienionych zakresach wartości. Wartości ilorazów dla KH α z OŚ Płaszów są zbliżone do wartości uzyskanych dla KH z sapropelu, gdzie $A_{4/6}$ był równy 4,06 – 4,78 [Gurova i in. 2020]. Zbliżony charakter KH α oraz KH pozwala porównywać wartości wyznaczonych wskaźników. Należy jednak pamiętać, że najbardziej reprezentatywne jest stosowanie wielkości współczynnik $A_{4/6}$ w celu porównania KHu wyizolowanych z tych samych środowisk [Pempkowiak i in. 2008].

Na termogramie dla KH α (rys. 4.10.) wyróżnia się trzy zakresy temperatur ubytku masy. Do temperatury 200°C występuje ubytek masy równy 9%, wynikający z utraty wody. W drugiej strefie, od 200 do 600°C obserwuje się największy ubytek masy wynoszący 80%, związany z termiczną degradacją grup funkcyjnych oraz struktur alifatycznych i aromatycznych. Powyżej temperatury 550°C, ubytek masy wynosi 3%, następuje tutaj rozkład wybranych związków azotu. Zawartość popiołu w próbce KH α wyniosła 7,317%.



Rys. 4.10. Krzywa TGA dla KH α wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów

4.3.1.3. Kwasy hymatomelanowe

W tabeli 4.10 przedstawiono wyniki analizy elementarnej KHym oraz wartości parametrów bezpośrednio związanych z zawartością podstawowych pierwiastków tworzących KHu.

Tab. 4.10. Skład elementarny i ilorazy atomowe KHym pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

| KHym – OŚ Płaszów | | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|-------|-------|---------------------|------|------|------|-----------------------|---|
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | | | | Ilorazy atomowe [-] | | | | Zawartość popiołu [%] | Wzór chemiczny |
| C | H | N | O | O/C | H/C | C/N | O/H | | |
| 45,42 | 9,49 | 11,01 | 34,08 | 0,56 | 2,50 | 4,80 | 0,22 | 41,32 | C _{4,8} H _{12,1} O _{2,7} N |

Największym udziałem w składzie elementarnym KHym cechował się węgiel, jego zawartość wynosiła 45,42% w masie bezpopielnej. Jest to wartość niższa niż w literaturze, gdzie w KHym pochodzących z różnych rodzajów torfu obserwuje się obecność węgla na poziomie 56 – 71% [Planonov i in. 2010, Rybachuk i in. 2016], dla gleby 50 – 62% [Glebova 1985, Grimalt i Saiz-Jimenez 1989] czy kompostu 51,4% [Jerzykiewicz 2012]. Zbliżone zawartości węgla w KHym, choć także wyższe od przedstawionych w tabeli 4.10. otrzymano dla torfu niskiego 47,74% [Jerzykiewicz 2012] i węgla brunatnego 45,80 % [Yu i in. 2014].

Drugim pierwiastkiem pod względem ilościowym był tlen, którego procentowy udział wynosi 34,08%. Na podstawie danych literaturowych, zawartość tlenu w KHym ekstrahowanych z osadów przefermentowanych jest wyższa niż w KHym pozyskiwanych z torfu (19 – 30%) [Rybachuk i in. 2016] i gleby (29 – 31%) [Glebova 1985], natomiast niższa niż z kompostu (40 %) [Jerzykiewicz 2012] i węgla brunatnego (48%) [Yu i in. 2014].

W KHym najmniej było wodoru – 9,49%. Zawartość wodoru w badanych kwasach była stosunkowo wyższa niż w literaturze, gdzie utrzymuje się ona na poziomie od 5 – 8% w KHym pozyskiwanych z gleby, torfu, węgla brunatnego oraz kompostu [Jerzykiewicz 2012, Glebova 1985, Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Planonov i in. 2010, Yu i in. 2014]. Jedynie w KHym ekstrahowanych przez z różnych rodzajów torfu przez Rybachuk i in. 2016, zawartości wodoru wynoszące od 7,60 do 9,50%, pokrywają się z KHym otrzymanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów.

Zawartość azotu wynosiła 11,01% i była to wartość znacznie przewyższająca dane literaturowe. W KHym ekstrahowanych z kompostu, torfu i węgla brunatnego zawartość azotu utrzymywała się na poziomie < 3% [Jerzykiewicz 2012, Rybachuk i in. 2016, Yu i in.

2014]. Najwyższa wartość literaturowa azotu w KHym obserwuje się dla gleby, wynosi ona 5% [Glebova 1985].

Iloraz O/C informuje o obecności grup funkcyjnych zawierających tlen, stopniu humifikacji oraz właściwościach hydrofobowych i rozpuszczalności [Li i in. 2017, Anielak i in. 2018]. Iloraz O/C dla KHym równy 0,56, wskazuje na obecność w ich cząsteczce dwóch atomów węgla na jeden atom tlenu [Orlov 1985, Tan 2014].

Wartość O/C dla KHym z osadu prefermentowanego jest zbliżona do wartości tego ilorazu dla KHym z kompostu (O/C = 0,58) i torfu niskiego (O/C = 0,46 – 0,71) [Platonov i in. 2010, Jerzykiewicz 2012], świadczy to o podobnej zawartości tlenowych grup funkcyjnych, a co za tym idzie stopniu humifikacji. KHym z gleby (O/C = 0,37) [Glebova 1985] cechuje się wyższym stopniem humifikacji, natomiast KHym z węgla brunatnego (O/C = 0,78) [Yu i in. 2014] niższym niż KHym z osadu prefermentowanego z OŚ Płaszów.

Współczynnik H/C dla KHym przyjmuje wysoką wartość, równą 2,50. Wysokie H/C może wskazywać na zawartość znacznych ilości łańcuchów alifatycznych w strukturze badanych kwasów [Traina i in. 1990]. Wartość H/C zależy od warunków, w jakich powstawały KHu [Dergacheva i in. 2012]. KHym wyekstrahowane ze ściekowych osadów prefermentowanych cechują się wysoką zawartością wodoru. Charakter alifatyczny kwasów przekłada się na możliwość adsorpcji większej ilości zanieczyszczeń nieorganicznych [Anielak i in. 2020]. Iloraz H/C dla KHym z Płaszowa cechuje się znacznie wyższymi wartościami niż literaturowe, które zawierają się w zakresie od 1,21 dla kwasów pozyskiwanych z węgla brunatnego [Yu i in. 2014] do 1,7 dla KHym ekstrahowanych z gleby i z różnych rodzajów torfu [Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Rybachuk i in. 2016]. Wysoka wartość H/C dla KHym z osadu prefermentowanego wynika z większej zawartości wodoru w stosunku do węgla w porównaniu z danymi literaturowymi, świadczy także o niższej zawartości węgla aromatycznego w strukturze KHym z Płaszowa.

Iloraz C/N wynosi 4,80 dla KHym, niska wartość C/N wiąże się z niższą zawartością azotu w strukturze. Wartości literaturowe znacznie przewyższają te dla KHym z Płaszowa, zawierają się one w zakresie od 20,38 dla kwasów pozyskiwanych z kompostu [Jerzykiewicz 2012] do 73,71 dla KHym z gleby i torfu [Glebova 1985, Rybachuk i in. 2016].

Wartość współczynnika O/H jest równa 0,22. Im niższa wartość tego ilorazu tym mniejsza ilość tlenowych grup funkcyjnych i wyższy stopień humifikacji. Niższe zawartości tlenu oraz popiołu wskazują na większą dojrzałość badanych kwasów [Anielak i Kłeczek 2022a].

KHym zawierały znaczą ilość zanieczyszczeń nieorganicznych, oznaczonych jako popiół, aż 41,32%. W tabeli 4.11 zamieszczono wyniki analizy mikrozanieczyszczeń obecnych w wyekstrahowanych KHym. W KHym stwierdzono wysokie stężenia Cl (90 800 $\mu\text{g/g}$), S (29 600 $\mu\text{g/g}$), P (13 100 $\mu\text{g/g}$), Na (4 400 $\mu\text{g/g}$) oraz K (2 700 $\mu\text{g/g}$).

Tab. 4.11. Mikrozanieczyszczenia w KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

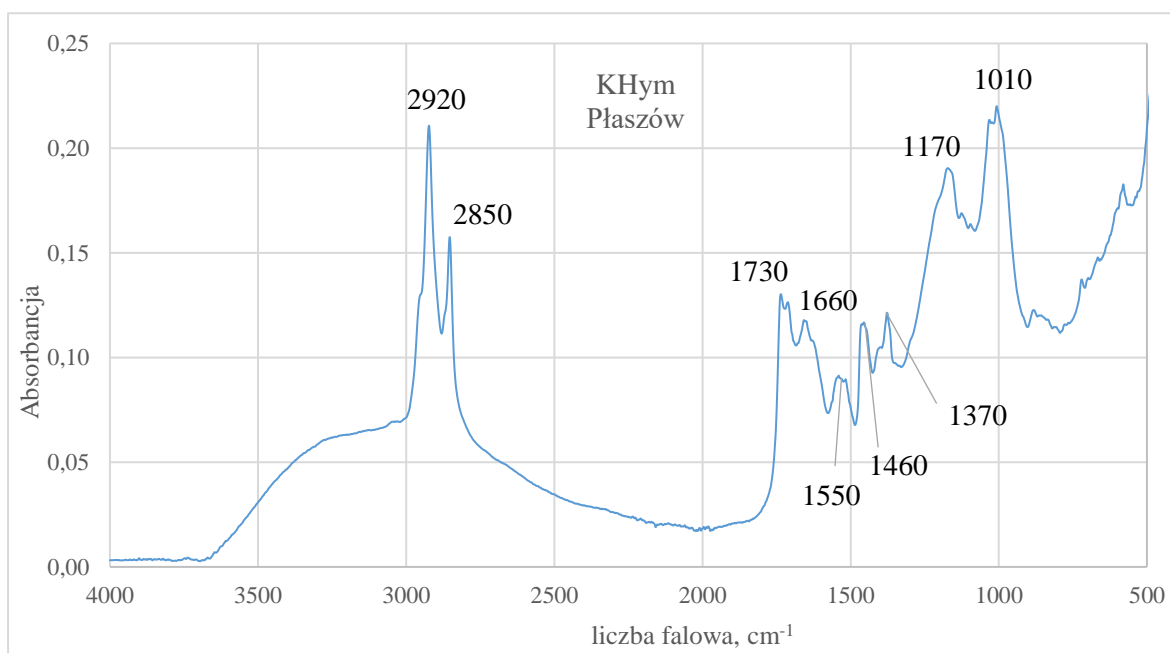
| Symbol | Gęstość [g/cm^3] | Stężenie [$\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$] |
|----------------|-----------------------------|--|
| Cl | 0,0032 | 90 800 |
| K | 0,89 | 2 700 |
| Na | 0,97 | 4 400 |
| Ca | 1,55 | 378 |
| Mg | 1,74 | 664 |
| P | 1,82 | 13 100 |
| S | 2,07 | 29 600 |
| Al | 2,70 | 423 |
| Metale ciężkie | | |
| Zn | 7,14 | 1 900 |
| Cr | 7,15 | 11 |
| Mn | 7,21 | 12 |
| Fe | 7,87 | 900 |
| Ni | 8,91 | 81 |
| Cu | 8,96 | 800 |
| Ag | 10,49 | 6 |

Zawartości takich pierwiastków jak Ca, Al, Mg kształtowały się na poziomie 100 – 1000 $\mu\text{g/g}$, dla Ni, Mn i Cr były to wartości poniżej 100 $\mu\text{g/g}$, natomiast dla Ag <10 $\mu\text{g/g}$.

KHym cechują się znaczną zawartością metali ciężkich, takich jak jest Zn (1 900 $\mu\text{g/g}$), Fe (900 $\mu\text{g/g}$), Cu (800 $\mu\text{g/g}$) oraz Ni (81 $\mu\text{g/g}$). Obecność danych metali w próbce kwasów wynika prawdopodobnie z ich alifatycznego charakteru i obecności grup elektroujemnych (karboksylowych i fenolowych), sprzyjającego sorpcji mikrozanieczyszczeń [Anielak i in. 2020]. Warto zwrócić uwagę na fakt, że metale ciężkie jak Mn (12 $\mu\text{g/g}$), Cr (11 $\mu\text{g/g}$) oraz Ag (6 $\mu\text{g/g}$) występują w próbce KHym w stosunkowo niskich ilościach.

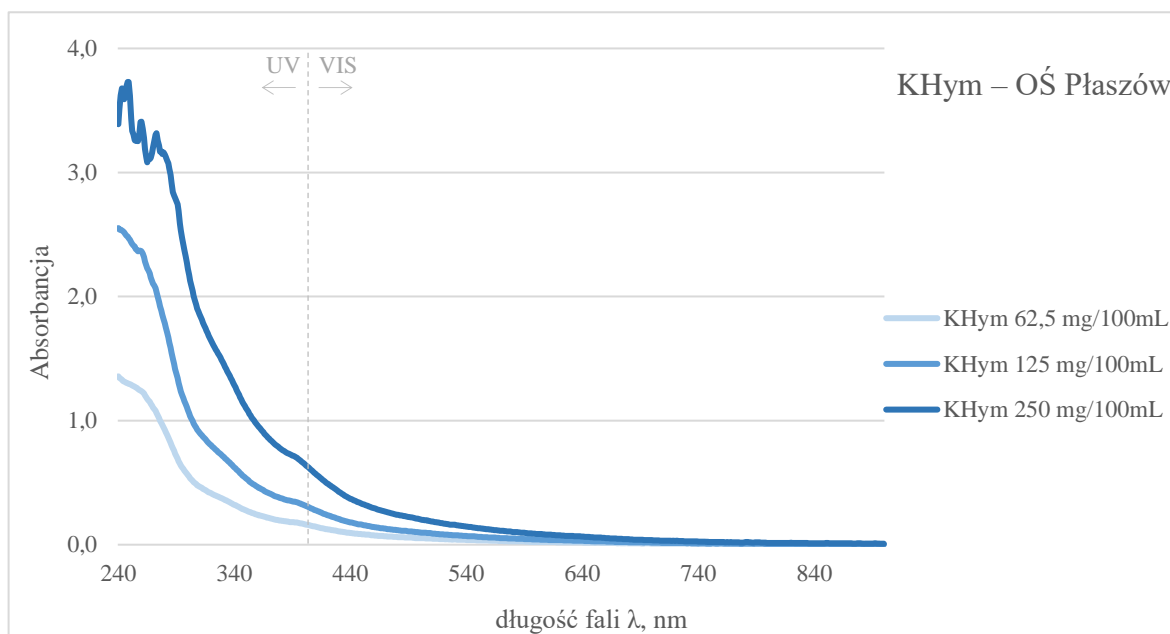
Dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych z OŚ Płaszów, na podstawie widma IR (rys. 4.11.), wyróżnia się pasma absorpcyjne ze szczytami o następujących liczbach falowych:

- 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} – wiązania rozciągające C – H w CH_2 i CH_3 ugrupowań alifatycznych,
- 1730 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} i 1550 cm^{-1} – obecność struktur aromatycznych, powodujących drgania C=C oraz obecność karbonylowych, chinonowych i amidowych grup funkcyjnych, wpływających na powstawanie drgań rozciągających C=O [Rybachuk i in. 2014],
- 1460 cm^{-1} i 1370 cm^{-1} obecność drgań deformacyjnych O-H, zginających C-H grup $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, rozciągających C-O fenolowego OH i antysymetrycznych drgań rozciągających COO^- [Enev i in. 2014, Yang i in. 2014, Boguta i in. 2017, Zhang i in. 2011],
- 1170 cm^{-1} i 1010 cm^{-1} związane z drganiami deformacyjnymi OH oraz wiązaniami rozciągającymi C–O pochodzącymi od grup OCH_3 , COH i COC różnych struktur organicznych (m.in. grupy eterowe), pasmo może wskazywać na obecność materiału ligninowego [Calace i in. 2006, Grube i in. 2006, Yang i in. 2014, Anielak 2019],
- Poniżej 1100 cm^{-1} – zakres daktyloskopowy.



Rys. 4.11. Widmo IR dla KHym wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów

Dla KHym obserwuje się monotoniczny wzrost wartości absorpcji wraz ze zmniejszaniem długości fali (rys. 4.12.). KHu wykazują absorpcję światła w zakresie UV, ponieważ w swojej strukturze mają wiązania wielokrotne oraz niewspółdzieloną parę elektronową [Eshwar i in. 2017].



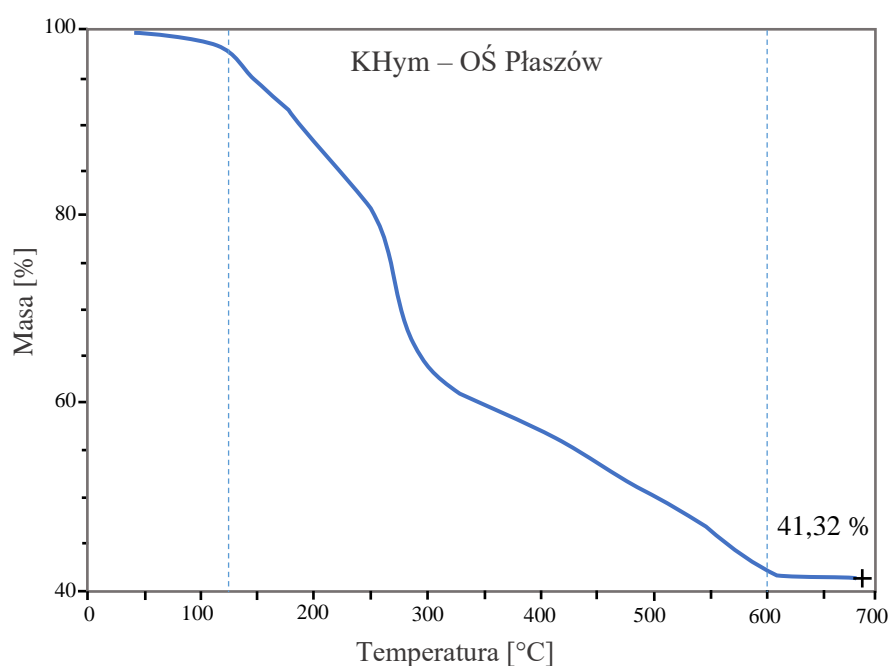
Rys. 4.12. Widma UV-VIS KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

Czynnikami odpowiadającymi za barwę substancji humusowych są chromofory, należą do nich między innymi grupy C=C i C=O [Stevenson 1994]. Wysoka absorbancja w zakresie UV-VIS może sugerować dużą zawartość elementów aromatycznych lub polifenolowych [Chen i in. 2002, Schnitzer and Khan, 1972, Traina i in., 1990, Gu i in., 1995, 1996]. Jednak, stosunkowo wysoka absorbancja zaobserwowana dla widm KHym prawdopodobnie wynika z zastosowanych wysokich stężeń badanych próbek: 62,5 mg/100 mL, 125 mg/100 mL i 250 mg/100 mL

Tab. 4.12. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

| KHym – OŚ Płaszów | | | | | | |
|--------------------------------|--|--------|-------|-------|--------|---------|
| Iloraz długość fali [nm] | Stężenie próbki KHym [mg/100 ml etanolu] | | | | | średnia |
| | 62,5mg | 125mg | 250mg | 500mg | 1000mg | |
| $A_{2/3}$ 254/300 | 2,28 | 2,23 | 1,49 | - | - | 2,00 |
| $A_{2/3}$ 250/350 | 4,69 | 4,59 | 3,28 | - | - | 4,19 |
| $A_{2/6}$ 250/665 | 92,43 | 102,42 | 70,94 | - | - | 88,60 |
| $A_{4/6}$ 465/665 | 5,07 | 5,67 | 5,49 | 5,96 | 5,99 | 5,64 |
| $A_{4/6}$ 425/625 | 5,80 | 6,37 | 6,42 | 6,65 | 6,72 | 6,39 |

Widmo UV-VIS może stanowić podstawę do jakościowej charakterystyki jakościowa KHu. Do oceny charakteru kwasów wykorzystuje się stosunki wartości absorpcji przy określonych długościach fal [Pempkowiak i in. 2008]. Do takich współczynników należą na przykład: $A_{2/3}$, $A_{2/6}$ i $A_{4/6}$ (tab. 4.12.). Iloraz $A_{2/3}$ może być odczytywany dla stosunku długości fal 254/300 nm oraz 250/350 nm, iloraz $A_{2/6}$ dla 250/665 nm, natomiast iloraz $A_{4/6}$ dla 465/665 nm i 425/625 nm. Stosunek $A_{2/3}$ dla KHym zawierał się w zakresie 2,0 – 4,2. Wskazuje to na stosunkowo niską ilość elementów aromatycznych i sugeruje przewagę struktur alifatycznych [Enev i in. 2014]. Współczynnik $A_{2/6}$ jest równy 88,6. Stosunek $A_{4/6}$ był równy 5,6 – 6,4, świadczy to o małej dojrzałości KHym [Chen i in. 1977, Gonet i Wegner 1990]. Zbliżonymi wartościami $A_{465/665}$ cechowały się KHym pozyskane z różnych rodzajów torfu ($A_{4/6} = 5,31 - 6,87$) [Dmitrieva i in. 2017] ora z różnych rodzajów osadów sapropelowych ($A_{4/6} = 5,16 - 5,92$) [Gurova i in. 2020]. Wartości literaturowe i wyniki własne, wskazują na zbliżony stopień humifikacji i aromatyzacji KHym [Pempkowiak Kupryszewski 1980].



Rys. 4.13. Krzywa TGA dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów

Krzywa TGA dla próbek KHym (rys. 4.13.) cechuje się występowaniem trzech zakresów temperaturowych ubytku masy. W zakresie pierwszym (do 120 °C) oraz trzecim (powyżej 600°C), obserwuje się niewielkie spadki masy związane kolejno z odwodnieniem (2,5%) oraz z degradacją związków azotu (1%) [Kuerik i in. 2006]. Największy ubytek masy równy 55% obserwuje się w drugim w zakresie temperatur, tj. 120 – 600°C. W temperaturze 120 – 350 °C oprócz termicznego rozkładu grup funkcyjnych, usuwane są także substancje lotne z utleniania struktur węglowych, takie jak węglowodany, ugrupowania alifatyczne oraz proste elementy aromatyczne [Boguta i in. 2017, Kara i in. 2020], co jest szczególnie widoczne na termogramie dla KHym (280 – 330°C). W próbce KHym obserwuje się bardzo wysoką zawartość popiołu równą 41,3%.

4.3.1.4. Ilości otrzymanych kwasów humusowych

Kwasy humusowe były ekstrahowane według wytycznych IHSS, z zastosowaniem modyfikacji [Anielak i Świdarska 2001], w tabeli 4.13 znajduje się zestawienie ilościowe otrzymanych kwasów.

Tab. 4.13. Ilości KHu wyekstrahowanych metodą IHSS z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów

| Fracja SH | Ilość KHu [g/kg _{sm}] |
|---|---------------------------------|
| KF | 5,07 |
| KH α | 74,72 |
| KHym | 43,66 |
| KH | 118,38 |
| Sucha masa osadu przefermentowanego [%] | 4,85 |

Ilości poszczególnych frakcji przeliczone zostały na suchą masę osadu, która wyniosła 4,85% w osadzie przefermentowanym pochodzącym z Oczyszczalni Ścieków Płaszów. KH α pozyskano w największej ilości równej 74,7 g/kg_{sm}, następnie KHym, w ilości wynoszącej 43,7 g/kg_{sm} oraz KF, których wyekstrahowano najmniej – 5,1 g/kg_{sm}.

4.3.2. Ekstrakcja SH z osadów przefermentowanych w WKF Kujawy

4.3.2.1. Kwasy fulwowe

Zawartość węgla, wodoru, azotu, tlenu i popiołu w analizowanych próbkach KF przedstawiono w tabeli 4.14. Obliczono także ilorazy atomowe oraz wyznaczono empiryczny wzór chemiczny KF (tab. 4.14.).

Tab. 4.14. Skład elementarny i ilorazy atomowe KF pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

| KF – OŚ Kujawy | | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|-------|---------------------|------|-------|------|-----------------------|--|
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | | | | Ilorazy atomowe [-] | | | | Zawartość popiołu [%] | Wzór chemiczny |
| C | H | N | O | O/C | H/C | C/N | O/H | | |
| 45,69 | 6,53 | 4,36 | 43,42 | 0,71 | 1,71 | 12,29 | 0,42 | 17,29 | C _{12,3} H _{21,1} O _{8,7} N |

W KF ekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy obserwuje się zbliżone zawartości węgla i tlenu, które wynoszą odpowiednio 45,69% i 43,42% w masie bezpopielnej. Udział procentowy azotu był najmniejszy i wynosił 4,36%, natomiast dla wodoru był to 6,53%. Zawartość popiołu w KF wynosiła 17,29%.

Iloraz O/C związany jest z zawartością węglowodanów i kwasów karboksylowych (alifatycznych i aromatycznych) oraz stopniem utlenienia i humifikacji SH [Rigobello i in. 2017, Boguta i Sokołowska 2014]. Dla KF iloraz ten jest równy 0,71, oznacza to, że KF charakteryzują się stosunkowo wysoką zawartością tlenowych grup funkcyjnych oraz niskim stopniem humifikacji. W literaturze obecne są wyniki dla KF również ekstrahowanych z osadów przefermentowanych, wartość ilorazu O/C wynosi od 0,60 [Li i in. 2017] do 0,64 [Yang i in. 2014]. W porównaniu z KF pozyskiwanymi z osadów reaktora biologicznego (O/C = 0,42 – 0,50) [Łomińska-Płatek i Anielak 2021], KF z osadów przefermentowanych cechują się większą ilością tlenowych grup funkcyjnych [Rigobello i in. 2017].

KF zawierają stosunkowo dużo tlenu mało węgla, co wskazuje na alifatyczny charakter. Potwierdza to wysoka wartość ilorazu H/C równa 1,71, świadcząca o obecności rozbudowanych alifatycznych łańcuchów bocznych w strukturze badanych kwasów [Anielak i Kłeczek 2022a]. Kwasy o podobnym charakterze zostały wyekstrahowane z osadów przefermentowanych przez Li i in. 2017 i Yang i in. 2014, dla których wartość ilorazu H/C wyniosła 1,80 i 1,94. W zestawieniu z wynikami dla KF otrzymanych z osadów

reaktora biologicznego ($H/C = 1,30 - 1,45$) [Łomińska-Płatek i Anielak 2021] można stwierdzić, że KF z osadów prefermentowanych zawierają mniej węgla aromatycznego [Li i in. 2017].

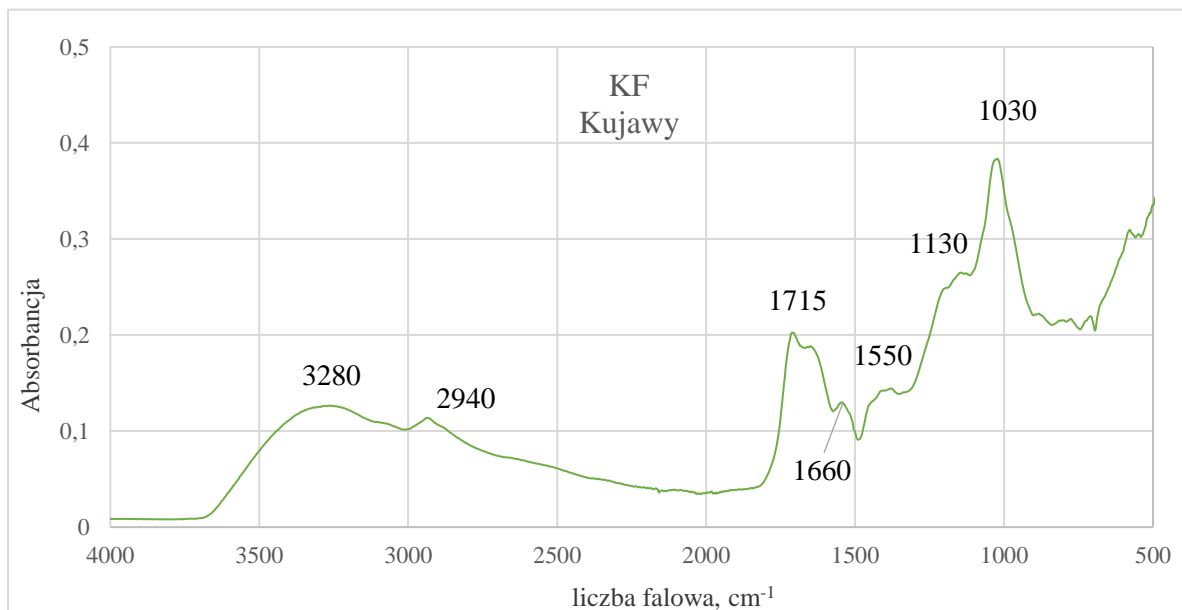
Współczynnik C/N pozwala określić stopień dojrzałości kwasów, dostarcza także informacje o zawartości materii organicznej [Li i in. 2017], dla KF równy jest 12,29. Dla KF ekstrahowanych z osadów prefermentowanych przez Yang i in. 2014, uzyskano podobną wartość ilorazu, wynoszącą 12,33. Na podstawie wartości C/N (8,53 – 8,92) [Łomińska-Płatek i Anielak 2021], można przyjąć, że KF pozyskane z osadów reaktora biologicznego, cechują się większą dojrzałością niż KF z osadów prefermentowanych.

Na podstawie stosunku atomowego O/H można ocenić stopień humifikacji. Dla KF wartość O/H jest równa 0,42. Wskazuje to na wysoki udział tlenowych grup funkcyjnych w strukturze kwasu, co jest znamienne dla niskiego stopnia humifikacji.

Tab. 4.15. Mikrozanieczyszczenia w KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Kujawy

| Symbol | Gęstość [g/cm^3] | Stężenie [$\mu g/g_{sm}$] |
|----------------|----------------------|-----------------------------|
| K | 0,89 | 252 |
| Na | 0,97 | 285 |
| Ca | 1,55 | 436 |
| Mg | 1,74 | 45 |
| B | 2,34 | 243 |
| Al | 2,70 | 1151 |
| Ba | 3,51 | 8 |
| Metale ciężkie | | |
| Zn | 7,14 | 78 |
| Cr | 7,15 | 22 |
| Mn | 7,21 | 9 |
| Fe | 7,87 | 589 |
| Ni | 8,91 | 20 |
| Cu | 8,96 | 27 |
| Pb | 11,34 | 4 |

W tab. 4.15. przedstawiono wyniki analizy składu pierwiastkowego badanych próbek KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Kujawy. Pierwiastkiem o najwyższym stężeniu w KF, w ilości powyżej 1000 $\mu g/g$ jest Al. Wysokie wartości (100 – 1000 $\mu g/g$) obserwuje się w przypadku Na, Fe, Ca, K oraz B. Zawartość pozostałych pierwiastków, w tym metali ciężkich kształtuje się na poziomie poniżej 100 $\mu g/g$ (Zn, Mn, Cr, Mg, Cu, Ni) i poniżej 10 $\mu g/g$ (Ba, Pb, Sr).



Rys. 4.14. Widmo IR dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy

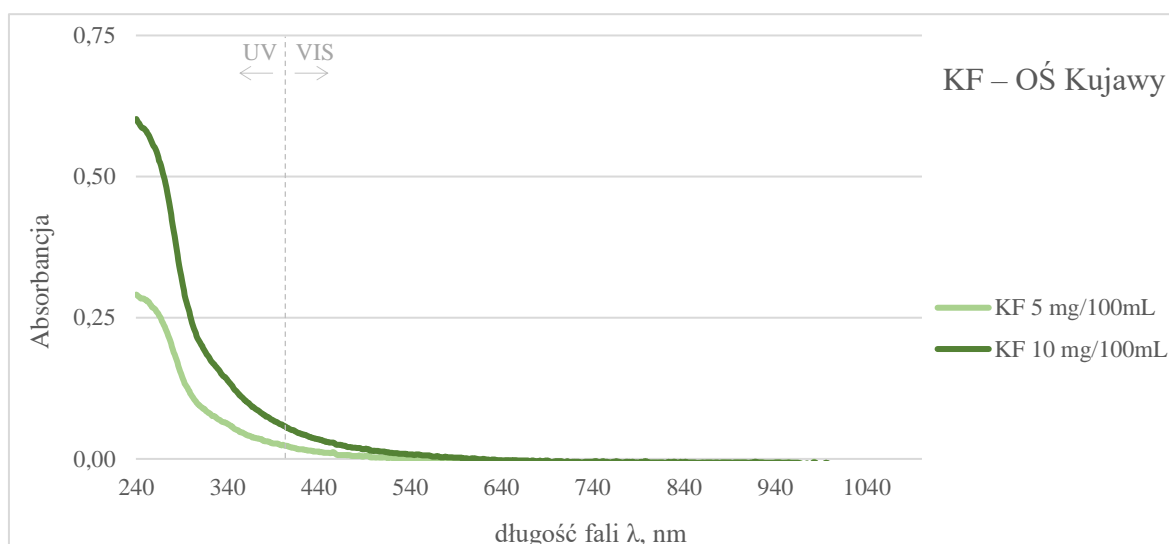
Na podstawie charakterystyki widma IR (rys. 4.14.), dla KF stwierdzono obecność następujących pasm absorpcyjnych przy liczbach falowych:

- 3280 cm^{-1} – szerokie pasmo świadczące o zawartości grup OH (alkohole, fenole, kwasy organiczne) oraz grup N-H i fenoli [Yang i in. 2014],
- 2940 cm^{-1} – odpowiadające za wiązania rozciągające C – H w CH_2 i CH_3 łańcuchów alifatycznych [Yang i in. 2014],
- 1715 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} i 1550 cm^{-1} – obecność struktur aromatycznych, powodujących drgania C=C oraz obecność grup karboksylowych, karbonylowych, ketonowych i aldehydowych, wpływających na powstawanie drgań rozciągających C=O [Yang i in. 2014, Santos i in. 2018, Calace i in. 2006]. Widma w zakresie 1650 i 1540 mogą być również przypisane drganiom C=O, NH oraz C=N grup amidowych [Calace i in. 2006, Zhang i in. 2011, Pasieczna-Patkowska 2019],
- 1130 cm^{-1} – rozciąganie C–O drugorzędowych alkoholi i/lub eterów [Enev i in. 2014, Calace i in. 2006],
- 1030 cm^{-1} – wiązania rozciągające C – O pochodzącymi od polisacharydów, grup OCH_3 , COH i COC różnych struktur organicznych (m.in. etery alkiloaromatyczne), pasmo może wskazywać na obecność materiału ligninowego [Calace i in. 2006, Grube i in. 2006, Yang i in. 2014, Anielak 2019],
- Poniżej 1100 cm^{-1} – zakres daktyloskopowy.

Widma UV-VIS KF wykazują typowy dla K_{Hu} monotoniczny wzrost wartości absorbancji światła przy zmniejszających się długościach fal (rys. 4.15.). Do oceny jakościowej wyekstrahowanych kwasów zastosowano iloraz absorbancji $A_{2/3}$ przy długościach fal 254 nm i 300 nm oraz 250 nm i 350 nm (tab. 4.16.).

Tab. 4.16. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

| KF – OŚ Kujawy | | | |
|--------------------------------|--|-------|----------------|
| Iloraz Długość fali [nm] | Stężenie próbki KF [mg/100ml H ₂ O] | | średnia [-] |
| | 5 mg | 10 mg | |
| $A_{2/3}$ 254/300 | 2,72 | 2,57 | 2,64 |
| $A_{2/3}$ 250/350 | 6,27 | 5,55 | 5,91 |

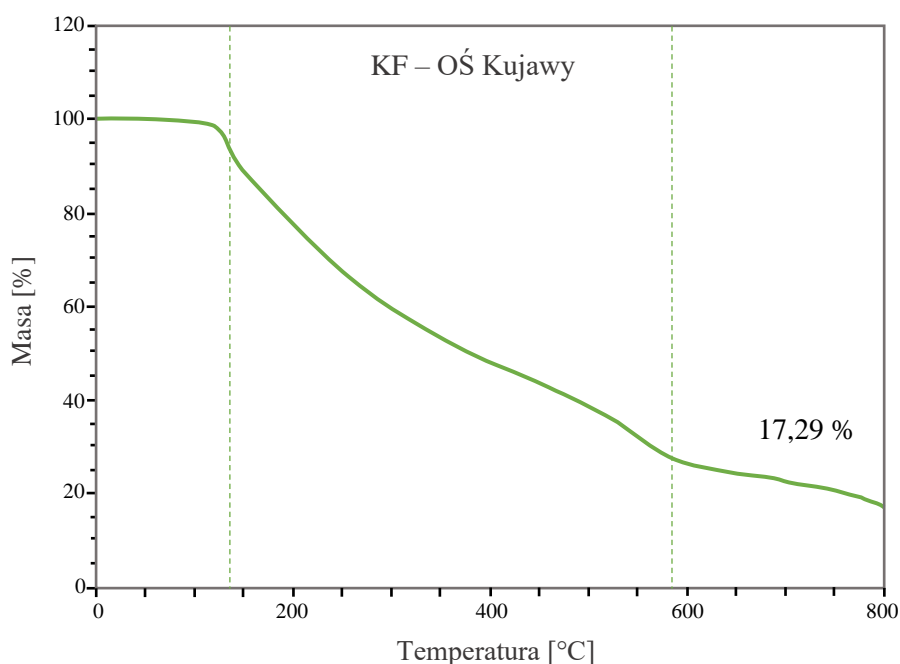


Rys. 4.15. Widma UV-VIS KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

Wysokie wartości $A_{2/3}$ świadczą o niskim stopniu kondensacji i aromatyczności KF oraz o przewadze elementów alifatycznych w strukturze [Rigobello i in. 2017], co potwierdza także wartość ilorazu H/C i O/C. Wskazuje to także na niższy stopień humifikacji i niską masę cząsteczkową KF [Enev i in. 2014].

Wartości współczynnika $A_{250/350}$ dla KF ekstrahowanych ze ścieków oczyszczonych w trzech oczyszczalniach wyniosły: dla KF z OŚ Płaszów 1,71 [Anielak i in. 2018], dla KF z OŚ Jamno i OŚ Unieście 1,7 [Pempkowiak i in. 2008]. Na podstawie danych literaturowych [Pempkowiak i in. 2008, Anielak i in. 2018] oraz wyników własnych (tab. 4.16.), można stwierdzić, że KF ekstrahowane z osadów przefermentowanych z OŚ Kujawy cechowały się wyższym stopniem kondensacji aromatycznych składników humusowych niż KF ze ścieków oczyszczonych.

Na podstawie termogramu dla KF (rys. 4.16.) można wyróżnić zakresy temperaturowe utraty masy próbki badanych kwasów. W pierwszym zakresie (do 140°C) obserwuje się ubytek masy równy 3%, wynikający z parowania zaadsorbowanej wody. Drugi zakres (140 – 580°C) charakteryzuje się największym spadkiem masy wynoszącym 72%, natomiast powyżej 580°C jest równy 10%. W temperaturze 140 – 550°C następuje termiczna degradacja grup funkcyjnych, węglowodanów, wiązań polisacharydowych C – O, C – C oraz łańcuchów alifatycznych i prostych struktur aromatycznych [Campanella i in. 1990, Esteves i Duarte 1999, Dell’Albate i in. 2002, 2003]. Powyżej 580°C zachodzi rozkład związków azotowych oraz alicyklicznych struktur węglowych [Calace i in. 2006, Kuerik i in. 2006]. Pozostałość nieorganiczna w KF wyniosła 17,29%.



Rys. 4.16. Krzywa TGA dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy

4.3.2.2. Kwasy huminowe alfa

Skład elementarny, zawartość popiołu oraz ilorazy atomowe obliczone dla $\text{KH}\alpha$ przedstawiono w tabeli 4.17. Ponadto dla kwasów wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy wyznaczono empiryczny wzór chemiczny (tab. 4.17.).

Skład elementarny $\text{KH}\alpha$ cechuje wysoka zawartość węgla równa 52,50%. Drugim pierwiastkiem budującym $\text{KH}\alpha$ stanowi tlen, którego procentowy udział wynosi 30,34%. Najniższą zawartość w masie bezpopielnej obserwuje się w przypadku azotu – 9,99% oraz wodoru – 7,17%. $\text{KH}\alpha$ cechowała niska zawartością popiołu, równa 2,98%.

Tab. 4.17. Skład elementarny i ilorazy atomowe KH α pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

| KH α – OŚ Kujawy | | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|-------|---------------------|------|------|------|-----------------------|---|
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | | | | Ilorazy atomowe [-] | | | | Zawartość popiołu [%] | Wzór chemiczny |
| C | H | N | O | O/C | H/C | C/N | O/H | | |
| 52,50 | 7,17 | 9,99 | 30,34 | 0,43 | 1,64 | 6,16 | 0,26 | 2,98 | C _{3,1} H _{10,1} O _{2,7} N |

Ogólnie przyjmuje się, że KH mogą zawierać węgiel w ilościach 48–62%, wodór 2,9–5,3%, azot 1,3–5,4% oraz tlen 29,4–40,7%. Udział procentowy pierwiastków elementarnych w wyekstrahowanych KH α jest bardzo zbliżony do składu typowego dla KH. Wyższa zawartość wodoru i azotu wynika z charakteru materiału źródłowego, jakim były ścięgowe osady przefermentowane.

Dla KH α obserwuje się stosunkowo niską wartość ilorazów H/C (1,64) i O/C (0,43) oraz dużą zawartością węgla. Dane wartości wskazują na wysoką aromatyczność i kondensację KH α , świadczące o wysokim stopniu humifikacji badanych kwasów [Li i in. 2017]. Wyniki dla KH α z OŚ Kujawy są zbieżne z danymi literaturowymi dotyczącymi KH ekstrahowanych z osadów przefermentowanych, dla których wartość ilorazu H/C zawiera się w zakresie 1,7 – 1,77, natomiast O/C kształtuje się na poziomie 0,38 – 0,41 [Li i in. 2017, Yang i in. 2014]. Świadczy to o podobnej zawartości węglowodanów oraz tlenowych grup funkcyjnych (karboksylowych i fenolowych) w strukturze kwasów [Rigobello i in. 2017].

Dla KH z gleby wartość H/C równa jest 1,2 – 1,4 [Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Enev i in. 2014], dla KH z kompostu i wermikompostu H/C = 0,76 – 1,3 [Klavins i in. 2021, Canellas i in. 2020, Jerzykiewicz 2012], dla HG z torfu H/C = 0,89 – 1,3 [Jerzykiewicz 2012, Rybachuk i in. 2016, Platonov i in. 2010] oraz dla KH węgla brunatnego H/C = 0,89 [Yu i in. 2014]. Na podstawie wartości ilorazu H/C można wnioskować, że KH α z osadów przefermentowanych cechują się większą zawartością ugrupowań alifatycznych w porównaniu z KH otrzymywanymi z innych źródeł.

KH ze źródeł takich jak kompost, wermikompost, gleba, torf czy węgiel brunatny cechują się wyższymi wartościami ilorazu O/C, które kształtują się na poziomie 0,45 (torf) do 0,89 (węgiel brunatny) [Rybachuk i in. 2016, Yu i in. 2014, Canellas i in. 2020, Enev i in. 2014]. Niższe wartości tego stosunku dla KH z osadów przefermentowanych, wskazują na wyższy stopień humifikacji ze względu na zmniejszenie zawartości węglowodanów oraz niższy stopień utlenienia. Stosunek atomowy C/N jest kolejnym wyznacznikiem stopnia humifikacji KHu. Dla KH α wynosi 6,16, wartość ta wynika z zawartości azotu, która jest

bardzo wysoka. Obecność azotu wynika z procesu amonifikacji w WKF i powstawanie dużych ilości azotu amonowego [Anielak i Kłeczek 2022b]. Wartość C/N omawianych kwasów jest zbieżna z dla KH z osadów prefermentowanych otrzymywanych przez innych autorów, gdzie C/N = 6,4 – 8,76 [Li i in. 2017, Hernandez i in. 1988, Sułkowski i in. 2006] oraz dla KH ekstrahowanych z osadów reaktora biologicznego, gdzie C/N zawiera się w zakresie 7,76 – 8, 14 [Polak i in. 2006]. Wartości ilorazu C/N dla KH z innych źródeł, przedstawiają się następująco: dla KH z gleby C/N = 12 – 16 [Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Enev i in. 2014], dla KH z kompostu i wermikompostu C/N = 9 – 15 [Canellas i in. 2020, Klavins i in. 2021], dla KH z torfu C/N = 16 – 40 [Jerzykiewicz 2012, Rybachuk i in. 2016] i dla KH z węgla brunatnego C/N = 34 [Yu i in. 2014]. KHα z osadów prefermentowanych cechują się niższymi wartościami ilorazu C/N w porównaniu do kwasów z innych źródeł.

Stosunkowo niska wartość ilorazu O/H równa 0,26 potwierdza małą zawartość tlenowych grup funkcyjnych i wysoką dojrzałość KHα [Anielak i Kłeczek 2022a].

Tab. 4.18. Mikrozanieczyszczenia w KHα wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Kujawy

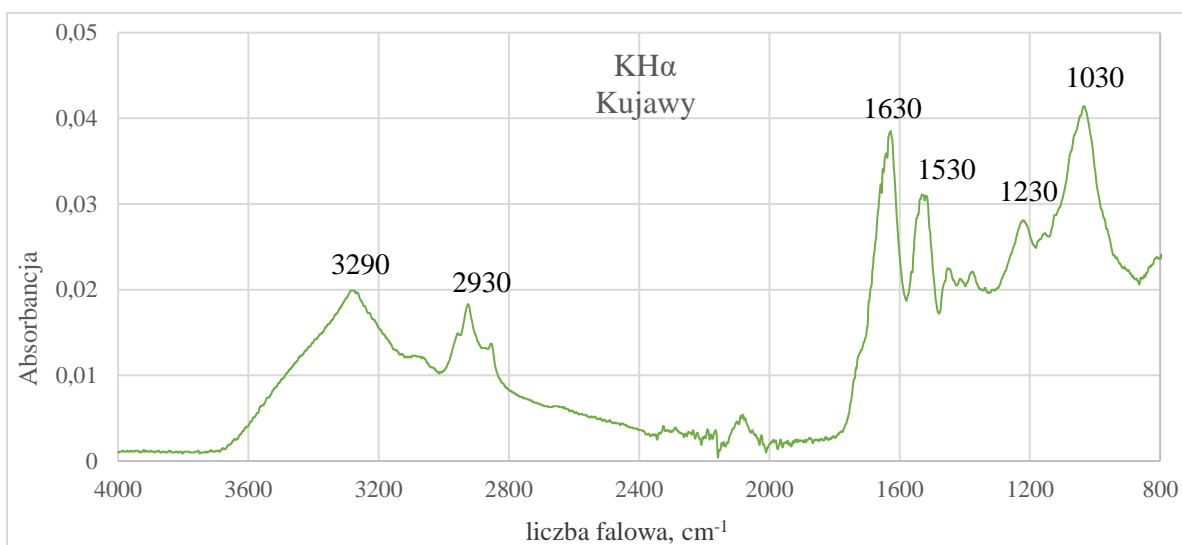
| Symbol | Gęstość [g/cm ³] | Stężenie [μg/g _{sm}] |
|----------------|------------------------------|--------------------------------|
| K | 0,89 | 1 |
| Na | 0,97 | 37 |
| Ca | 1,55 | 2 |
| Mg | 1,74 | 93 |
| P | 1,82 | 21 |
| S | 2,07 | 10 744 |
| B | 2,34 | 196 |
| Al | 2,70 | 1 000 |
| Ba | 3,51 | 12 |
| Metale ciężkie | | |
| Zn | 7,14 | 497 |
| Cr | 7,15 | 101 |
| Mn | 7,21 | 6 |
| Fe | 7,87 | 3 |
| Cu | 8,96 | 319 |

W tabeli 4.18 zamieszczono wyniki analizy mikrozanieczyszczeń obecnych w wyekstrahowanych KHα, w tym zawartości metali ciężkich. W KHα odnotowuje się najwyższe stężenia S (10 744 μg/g) i Al (1 000 μg/g). S oraz Al należą do grupy pierwiastków usuwanych z wody przeznaczonej do spożycia ze względów

organoleptycznych i fizykochemicznych, a nie jakościowych [Rozporządzenie Ministra Zdrowia Dz. U. 2018 poz. 2294].

W KH α zawartość wybranych metali ciężkich, jak Zn (497 $\mu\text{g/g}$), Cu (319 $\mu\text{g/g}$) i Cr (101 $\mu\text{g/g}$) kształtuje się na poziomie od 100 do 500 $\mu\text{g/g}$. Również stężenie B (196 $\mu\text{g/g}$) zawiera się w tym zakresie.

W ilościach poniżej 100 $\mu\text{g/g}$ występują Mg (93 $\mu\text{g/g}$), Na (37 $\mu\text{g/g}$), P (21 $\mu\text{g/g}$) oraz Ba (12 $\mu\text{g/g}$). Pierwiastkami o najniższych stężeniach (poniżej 10 $\mu\text{g/g}$) w próbce KH α są Mn (6 $\mu\text{g/g}$), Fe (3 $\mu\text{g/g}$), Ca (2 $\mu\text{g/g}$) oraz K (1 $\mu\text{g/g}$). W próbkach KH α nie stwierdzono obecności takich metali ciężkich jak Ni i Ag.

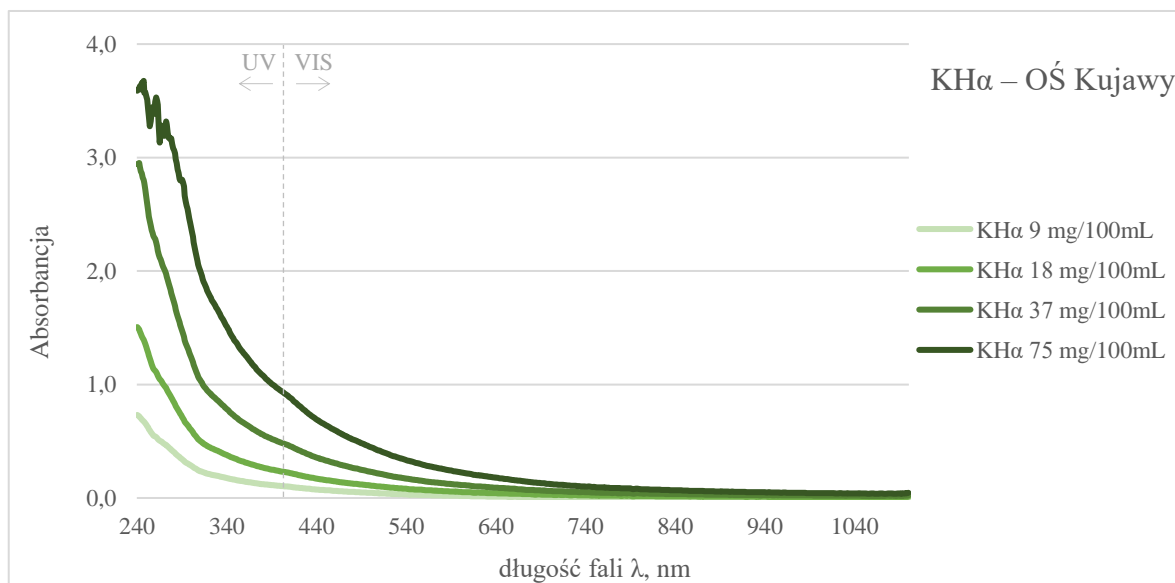


Rys. 4.17. Widmo IR dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy

Na podstawie charakterystyki widma uzyskanego podczas analizy FTIR (rys. 4.17.), dla próbki KH α obserwuje się pasma absorpcyjne przy następujących liczbach falowych:

- 3290 cm⁻¹ – rozciąganie O–H grup alkoholi, fenoli, kwasów organicznych oraz grupom N–H [Yang i in. 2014],
- 2930 cm⁻¹ – drgania rozciągające wiązań C–H w CH₂ i CH₃, świadczące o obecności grup alifatycznych (w tym metylenowych) oraz tłuszczów i lipidów [Santos i in. 2018],
- 1630 cm⁻¹ i 1530 cm⁻¹ – przypisywane grupom amidowym i drganiom aromatycznych grup C=C sprzężonych z drganiami C=O w grupach COO⁻ [Pasiczna-Patkowska 2019],
- 1230 cm⁻¹ – drgania ciągów C–O alkoholi, fenoli i eterów [Enev i in. 2014],

- 1030 cm^{-1} – pasmo charakterystyczne dla materiału pochodzącego z osadów ściekowych; może wskazywać na obecność materiału ligninowego oraz wiązania rozciągające C – O pochodzącymi od polisacharydów, grup OCH_3 , COH i COC różnych struktur organicznych [Calace i in. 2006, Grube i in. 2006, Yang i in. 2014, Anielak 2019],
- Poniżej 1100 cm^{-1} – zakres daktyloskopowy.



Rys. 4.18. Widma UV-VIS KHa wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

Przebieg krzywej widma UV-VIS KHa (rys. 4.18.) jest typowy dla KHu – wraz ze wzrostem długości fali spada wartość absorbancji [Mielnik 2011, Uyguner i Bekbolet 2005]. Dla widma KHa w zakresie UV obserwuje się stosunkowo wysokie wartości absorbancji. Przy długości fali 240 nm wielkości absorbancji dla badanych próbek KHa były następujące: $A=0,73$ (9 mg/100mL), $A=1,51$ (18 mg/100mL), $A=2,94$ (37 mg/100mL) oraz $A=3,59$ (75 mg/100mL). Stosunkowo wysokie wartości absorbancji obserwowane dla widma KHa w zakresie UV (240-400 nm) mogą wynikać z aromatycznym charakterem omawianych kwasów.

Do oceny charakteru kwasów na podstawie widma UV-VIS zastosowano następujące ilorazy absorbancji: $A_{2/3}$, $A_{2/6}$ oraz $A_{4/6}$ (tab.4.19.). Porównanie wskaźników KHa z OŚ Kujawy i KH z literatury, wynika ze dużej zbieżności składu elementarnego KHa i KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oraz z braku danych na temat KHa w literaturze krajowej i światowej. Wskaźnik $A_{2/3}$ jest związany ze stopniem humifikacji, masą cząsteczkową oraz aromatyzacją SH [Yang i in. 2014, Anielak i in. 2018]. Dla KHa

zawiera się on w zakresie 1,83 – 3,41. Stosunkowo niskie wartości tego ilorazu oznaczają, że KH α cechuje obecność struktur o większej masie cząsteczkowej i wysoki stopień kondensacji aromatycznej [Enev i in. 2014, Yang i in. 2014]. Bardzo zbliżone wartości ilorazu $A_{250/350}$, wskazujące na podobną budowę, otrzymano dla KH z osadów prefermentowanych, były to $A_{2/3} = 3,22$ [Li i in. 2017] i $A_{2/3} = 4,49$ [Yang i in. 2014].

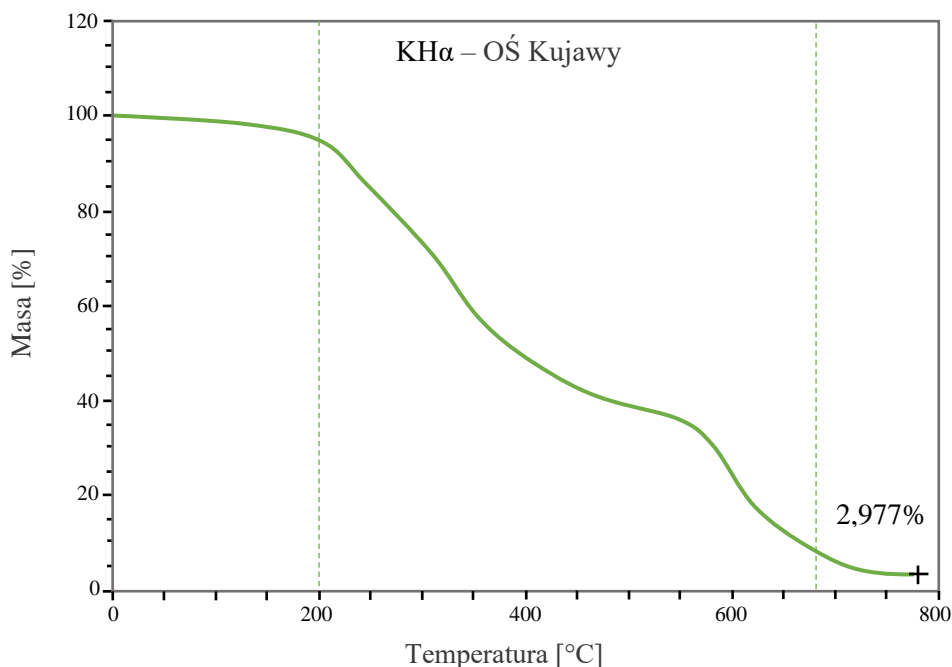
Tab. 4.19. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KH α wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Kujawy

| KH α – OŚ Kujawy | | | | | | |
|--------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|----------------|
| Iloraz Długość fali [nm] | Stężenie próbki KH α [mg/100ml NaOH] | | | | | średnia [-] |
| | 9mg | 18mg | 37mg | 75mg | 150mg | |
| $A_{2/3}$ 254/300 | 2,04 | 2,02 | 1,94 | 1,32 | - | 1,83 |
| $A_{2/3}$ 250/350 | 3,85 | 3,77 | 3,62 | 2,39 | - | 3,41 |
| $A_{2/6}$ 250/665 | 57,18 | 47,21 | 44,52 | 28,84 | - | 44,44 |
| $A_{4/6}$ 465/665 | 5,32 | 4,56 | 4,50 | 4,51 | 4,43 | 4,67 |
| $A_{4/6}$ 425/625 | 5,42 | 4,86 | 4,85 | 4,81 | 4,72 | 4,93 |

Powyższe cechy oraz dobre wykształcenie/ dojrzałość KH α potwierdza niska wartość ilorazu $A_{4/6}$ mieszcząca się w zakresie 4,67 – 4,93 [Gonet i Wegner 1990]. Podobne wartości współczynnika $A_{465/665}$ uzyskano dla KH z różnych rodzajów osadów sapropelowych, była to wartość równa 4,06 – 4,78 [Gurova i in. 2020]. Dane przedstawiono w tab. 4.19. zawierają się w zakresach zaproponowanych przez Kononovą [Kononova 1968], Schnitzera i Khana [Schnitzer i Khan 1972] i Stevensona [Stevenson 1994], które dla KH ze środowisk lądowych wynoszą odpowiednio $A_{4/6} < 6$ oraz $A_{4/6} = 3 - 5,8$. Obserwuje się dużą zbieżność wartości omawianych ilorazów dla KH α z OŚ Kujawy oraz KH opisanych w literaturze, co może wskazywać na zbieżny charakter tych różnych frakcji. Wartość współczynnika $A_{4/6}$ wiąże się z budową chemiczną cząsteczek i nie zależy od zastosowanego stężenia. Najbardziej reprezentatywne jest porównywanie wartości ilorazu $A_{4/6}$ wyznaczonej dla KHu pochodzących z tych samych źródeł [Pempkowiak i in. 2008]. Wartość stosunku $A_{2/6}$ dla KHym z osadów prefermentowanych z OŚ Kujaw wynosi 44,44.

Na podstawie termogramu dla próbek KH α (rys. 4.19.) obserwuje się trzy zakresy temperaturowe utraty masy. W pierwszym zakresie (do 200°C) niewielką utratę masy równą 6% przypisuje się parowaniu wody, natomiast w trzecim zakresie (powyżej 680°C) spadek masy wynoszący 3% może wynikać z degradacji związków azotu oraz alicyklicznych

struktur węglowych [Calace i in. 2006]. W zakresie temperatur 200 – 400°C następuje termiczny rozkład prostych i nietrwałych struktur organicznych, ubytek masy powyżej tego zakresu temperaturowego wiąże się z degradacją bardziej stabilnych struktur, jakie stanowią jądra aromatyczne [Trompowsky i in. 2005]. W próbce KH α obserwuje się niską zawartość popiołu, równą 2,98%.



Rys. 4.19. Krzywa TGA dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy

4.3.2.3. Kwasy hymatomelanowe

W tabeli 4.20 zestawiono wyniki analizy elementarnej KHym oraz wartości parametrów bezpośrednio związanych z zawartością podstawowych pierwiastków tworzących KHu.

Tab. 4.20. Skład elementarny i ilorazy atomowe KHym pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

| KHym – OŚ Kujawy | | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|-------|---------------------|------|------|------|-----------------------|---|
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | | | | Ilorazy atomowe [-] | | | | Zawartość popiołu [%] | Wzór chemiczny |
| C | H | N | O | O/C | H/C | C/N | O/H | | |
| 43,87 | 7,51 | 8,22 | 40,40 | 0,69 | 1,64 | 6,16 | 0,34 | 12,30 | C _{6,2} H _{12,8} O _{3,8} N |

KHym zawierały w swojej strukturze 8,22% azotu i 40,40% tlenu. KHym cechowały się zawartością wodoru – 7,51% w masie bezpopielnej. Udział procentowy węgla wynosił 43,87%. KHym zawierały znaczną ilość zanieczyszczeń nieorganicznych, równą 12,30%.

Udział węgla w badanych kwasach jest niższy niż w literaturze, gdzie KHym pochodzące z różnych rodzajów torfu obserwuje się obecność węgla na poziomie 56 – 71% [Planonov i in. 2010, Rybachuk i in. 2016], dla gleby 50 – 62% [Glebova 1985, Grimalt i Saiz-Jimenez 1989] czy kompostu 51,4% [Jerzykiewicz 2012]. Zbliżone wartości, choć także wyższe od przedstawionych w tabeli 4.20. otrzymano dla KHym z torfu niskiego 47,74% [Jerzykiewicz 2012] i węgla brunatnego 45,80 % [Yu i in. 2014].

Zawartość wodoru w badanych kwasach była zgodna z danymi literaturowymi dla KHym izolowanych z gleby, gdzie udział wodoru wynosił 6,05 – 7,97 % [Grimalt i Saiz-Jimenez 1989]. Mniejsze ilości wodoru niż w KHym ekstrahowanych z osadów prefermentowanych, obserwowano dla tej samej frakcji kwasów pozyskanych z kompostu 5,85% [Jerzykiewicz 2012] i węgla brunatnego 4,60%. Natomiast, zawartość wodoru w KHym z osadów prefermentowanych była niższa w porównaniu do KHym z różnych rodzajów torfu, gdzie wynosiła od 7,58 do 9,50% [Rybachuk i in. 2016].

W porównaniu z danymi literaturowymi, zawartość tlenu w KHym ekstrahowanych z osadów prefermentowanych jest wyższa niż w KHym pozyskiwanych z torfu (19 – 30%) [Rybachuk i in. 2016] i gleby (29 – 31%) [Glebova 1985], natomiast niższa niż z kompostu (40 %) [Jerzykiewicz 2012] i węgla brunatnego (48%) [Yu i in. 2014].

Dla frakcji KHym wartość ilorazu O/C jest równe 0,69. Wskazuje to na dużą ilość grup tlenowych (karboksylowych i fenolowych) i węglowodanów w strukturze kwasów oraz na niski stopień ich humifikacji [Banach-Szott i in. 2021]. Na podstawie wartości ilorazu O/C można wnioskować, że KHym z Kujaw w porównaniu do kwasów ekstrahowanych z innych źródeł cechują się zbliżoną zawartością tlenowych grup funkcyjnych jak KHym z kompostu (O/C = 0,58) i torfu niskiego (O/C = 0,71) [Platonov i in. 2010, Jerzykiewicz 2012]. KHym z osadów prefermentowanych charakteryzują się niższym stopniem humifikacji niż kwasy pozyskiwane z gleby (O/C = 0,37) [Glebova 1985], oraz wyższym stopniem niż KHym z węgla brunatnego (O/C = 0,78) [Yu i in. 2014].

Współczynnik H/C dla KHym ma wysoką wartość równą 1,64, co oznacza, że jest to frakcja o dużej zawartości elementów aromatycznych. Dane literaturowe dotyczące wartości ilorazu H/C dla KHym zawierają się w zakresie od 1,21 dla kwasów pozyskiwanych z węgla brunatnego [Yu i in. 2014] do 1,7 dla KHym ekstrahowanych z gleby i z różnych rodzajów torfu [Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Rybachuk i in. 2016]. Wartości H/C wyższa dla KHym z osadu prefermentowanego niż dla węgla brunatnego dla wskazuje na większą zawartość węgla alifatycznego w strukturze KHym z Kujaw. Natomiast niższa wartość H/C dla KHym

z osadów może świadczyć o większej ilości struktur aromatycznych niż w KHym wyizolowanych z torfu i gleby.

Iloraz C/N wyznaczony dla KHym wynosi dla 6,16. Duża zawartość azotu wskazuje na obecność aminokwasów w strukturze badanego kwasu. W przypadku ilorazu C/N, dane z literatury są znacznie wyższe niż dla analizowanych KHym z osadów prefermentowanych. Wartości C/N dla KHym zawierają się w zakresie od 20,38 dla kwasów pozyskiwanych z kompostu [Jerzykiewicz 2012] do 73,71 dla KHym z gleby i torfu [Glebova 1985, Rybachuk i in. 2016].

Współczynnik O/H dla badanych KHym równa jest 0,34. Im wyższa jest wartość omawianego ilorazu tym więcej zawiera w swojej strukturze grup tlenowych oraz cechuje się niższym stopień humifikacji [Boguta i Sokołowska 2014].

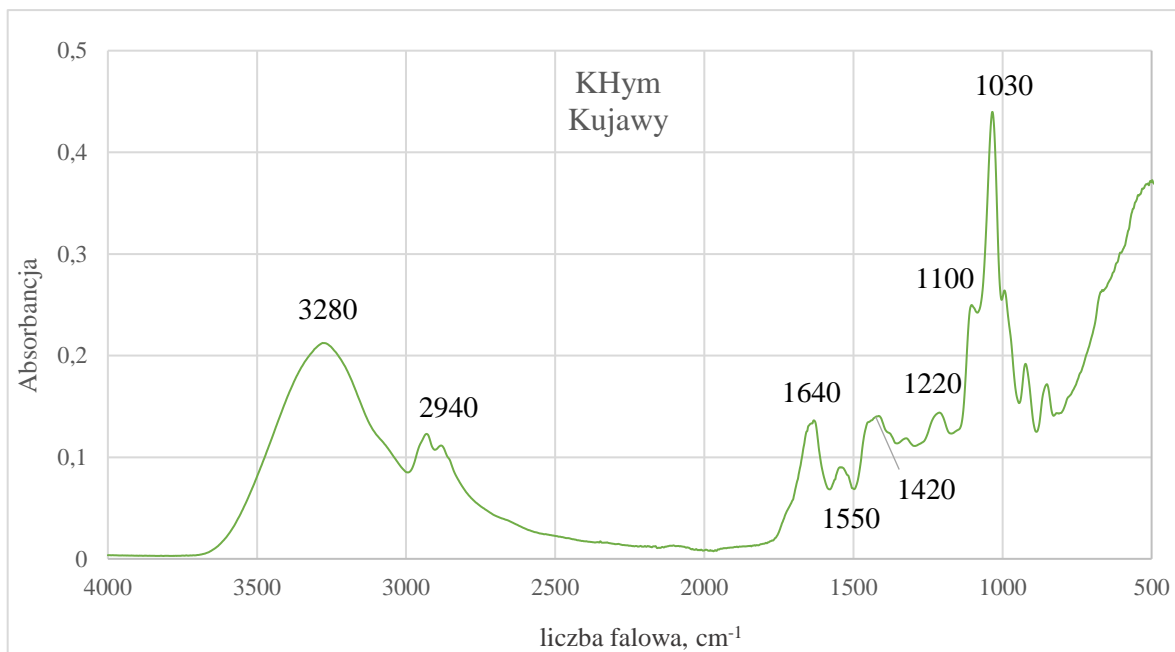
Zawartość poszczególnych mikrozanieczyszczeń, w tym metali ciężkich ($\rho > 4,5$ g/cm³), których obecność stwierdzono w KHym, zestawiono w tabeli 4.21.

W próbkach KHym stwierdzono znaczące stężenia zanieczyszczeń nieorganicznych w przypadku S (4 987 µg/g), Na (1 166 µg/g) i Mg (3 953 µg/g). S, Na i Mg należą do grupy pierwiastków, które nawet podczas procesów uzdatniania są usuwane z wody przeznaczonej do spożycia ze względów organoleptycznych i fizykochemicznych, a nie jakościowych [Rozporządzenie Ministra Zdrowia Dz. U. 2018 poz. 2294].

Tab. 4.21. Mikrozanieczyszczenia w KHym wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Kujawy

| Symbol | Gęstość [g/cm ³] | Stężenie [µg/g _{sm}] |
|----------------|------------------------------|--------------------------------|
| K | 0,89 | 3 |
| Na | 0,97 | 1166 |
| Ca | 1,55 | 8 |
| Mg | 1,74 | 3953 |
| P | 1,82 | 17 |
| S | 2,07 | 4987 |
| B | 2,34 | 286 |
| Al | 2,70 | 212 |
| Ba | 3,51 | 17 |
| Metale ciężkie | | |
| Zn | 7,14 | 285 |
| Cr | 7,15 | 18 |
| Mn | 7,21 | 29 |
| Cu | 8,96 | 94 |

Pozostałe pierwiastki cechowały się znacznie niższą zawartością: Zn (285 $\mu\text{g/g}$), B (286 $\mu\text{g/g}$), Al (212 $\mu\text{g/g}$) i Cu (94 $\mu\text{g/g}$). Pierwiastkami występującymi w próbce KHym w najmniejszych ilościach, poniżej 10 $\mu\text{g/g}$ były Ca oraz K. Obecność P oraz takich metali ciężkich jak Mn, Cr czy Ba zawierała się w przedziale do 30 $\mu\text{g/g}$, jest to więc stosunkowo niski poziom. W KHym nie stwierdzono obecności takich metali ciężkich jak Fe, Ni czy Pb.

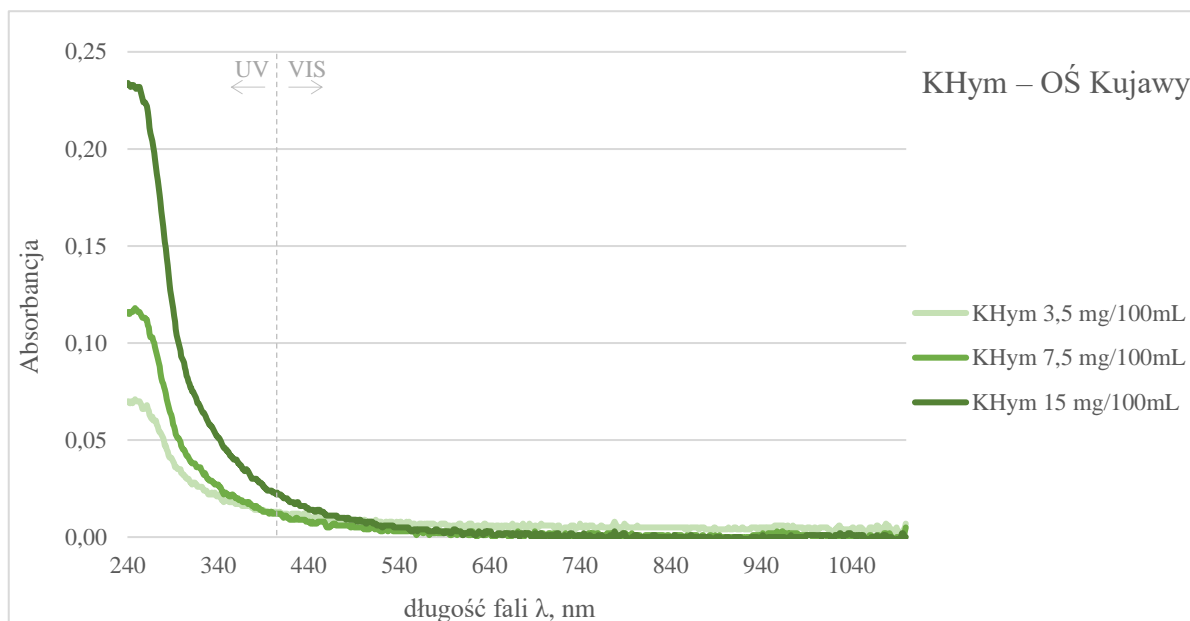


Rys. 4.20. Widmo IR dla KHym wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy

Na podstawie analizy widma w podczerwieni (rys. 4.20.), dla KHym wyróżnia się pasma absorpcyjne występujące przy następujących liczbach falowych:

- 3280 cm^{-1} – szeroki i wyraźne pasmo cechujące grupy OH alkoholi i fenoli,
- 2940 cm^{-1} – pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań C – H w CH_2 i CH_3 , świadczące o obecności grup alifatycznych (w tym metylenowych) oraz tłuszczów i lipidów [Santos i in. 2018],
- 1640 i 1550 cm^{-1} – przypisywane drganiom szkieletowym C=C struktur aromatycznych oraz obecność karbonylowych, chinonowych i amidowych grup funkcyjnych, wpływających na powstawanie drgań rozciągających C=O [Enev i in. 2014],
- 1420 cm^{-1} – drgania deformacyjne O-H, drgania rozciągające C-O, drgania deformacyjne grup CH_2 i CH_3 , asymetryczne rozciąganie grup karboksylowych [Provenzano i Senesi 1999, Zhang i in. 2011],

- 1220 cm^{-1} – drgania rozciągające C–O drugorzędowych alkoholi i/lub eterów [Enev i in. 2014],
- 1030 cm^{-1} – drgania rozciągające C – O wynikające z obecności polisacharydów, grup OCH_3 , COH i COC różnych struktur organicznych. Pasma w tym zakresie może także wskazywać na obecność materiału ligninowego [Calace i in. 2006, Grube i in. 2006, Yang i in. 2014, Anielak 2019],
- Poniżej 1100 cm^{-1} – zakres daktyloskopowy.



Rys. 4.21. Widma UV-VIS KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

W przypadku KHym obserwuje się monotoniczny wzrost wartości absorbancji wraz ze zmniejszaniem się długości fali (rys. 4.21.). Krzywa dla KHym cechuje się stosunkowo niskimi wartościami absorbancji, dla stężenia $15\text{ mg}/100\text{mL}$ przy długości fali 240 nm , absorbancja jest równa $0,234$. Może to wynikać z małej zawartości elementów aromatycznych w danej frakcji, które są głównie odpowiedzialne za absorbancję w zakresie UV [Chen i in. 2002, Schnitzer i Khan 1972]. Powodem może być także zastosowanie niskiego stężenia próbki KHym.

W tabeli 4.22 przedstawiono ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy.

Wartość stosunku $A_{2/3}$ dla KHym zawierała się w zakresie $2,36 - 4,76$, dla $A_{4/6}$ było to $4,25 - 5,68$. Na podstawie wartości ilorazów $A_{2/3}$ oraz $A_{4/6}$ można stwierdzić, że KHym cechuje się stosunkowo niskim stopniem kondensacji i aromatyczności [Chen i in. 1977, Chin i in. 1994, Khakbaz i in. 2021].

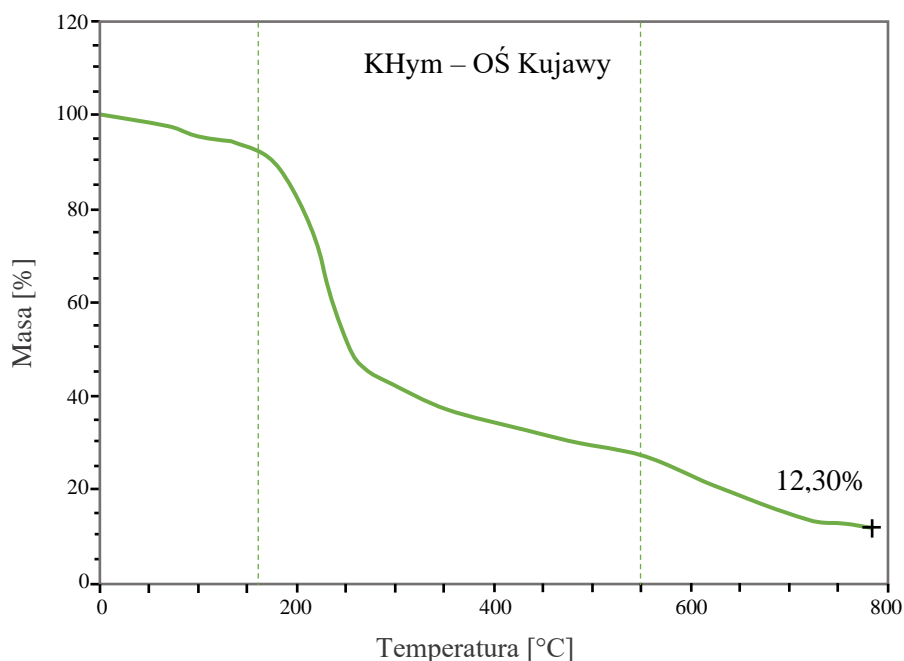
Tab. 4.22. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

| KHym – OŚ Kujawy | | | | |
|-----------------------------|---|-------|--------|----------------|
| Iloraz Długość fali [nm] | Stężenie próbek KHym [mg/100ml etanolu] | | | średnia [-] |
| | 3,5mg | 7,5mg | 15mg | |
| $A_{2/3}$ 254/300 | 2,09 | 2,50 | 2,50 | 2,36 |
| $A_{2/3}$ 250/350 | 3,68 | 5,32 | 5,27 | 4,76 |
| $A_{2/6}$ 250/665 | - | 58,50 | 116,00 | 87,25 |
| $A_{4/6}$ 465/665 | - | 3,00 | 5,50 | 4,25 |
| $A_{4/6}$ 425/625 | 2,40 | 9,00 | - | 5,68 |

Współczynnik $A_{4/6}$ może stanowić wyznacznik dojrzałości KHu [Chen i in. 1977]. W literaturze występują wartości ilorazu $A_{4/6}$ dla KHym ekstrahowanych z różnych rodzajów torfu i osadów sapropelowych, które są podobne jak dla KHym z osadów przefermentowanych. Dla próbek KHym z torfu $A_{465/665}$ przyjmuje wartości 5,31 – 6,87 [Dmitrieva i in. 2017], natomiast dla KHym z osadów sapropelowych 5,16 – 5,92 [Gurova i in. 2020]. Zbieżne wartości literaturowe i wyniki własne mogą wskazywać na zbliżony stopień humifikacji i aromatyzacji KHym [Pempkowiak i Kupryszewski 1980]. Należy pamiętać, że na współczynnik $A_{4/6}$ wpływ ma wielkość cząsteczki, odczyn środowiska, zawartość tlenu, węgiel, grupy karboksylowe, pochodzenie oraz wiek materiału humusowego [Stevenson 1994]. Ponad to, wartość tego ilorazu powinno się stosować w celu porównania KHu wyizolowanych z tych samych środowisk [Pempkowiak i in. 2008]

Stosunek ilości substancji opornych na biodegradację do ilości substancji w zaawansowanym stopniu humifikacji, reprezentowany poprzez iloraz $A_{2/6}$, wyniósł dla KHym 87,25.

Na termogramie dla KHym (rys. 4.22.) można wyróżnić trzy zakresy temperaturowe ubytku masy próbki. Pierwszy zakres (poniżej 160°C) związany jest z parowaniem wody zaadsorbowanej i wbudowanej strukturalnie w cząsteczki organiczne KHym [Peuravuori i in. 1999], ubytek masy jest tutaj równy 8%. Spadek masy w drugim zakresie, dla temperatur od 160 do 550°C, wynosi 65%. Omawiane KHym mają alifatyczny charakter, prawdopodobnie dlatego obserwuje się bardzo wyraźny ubytek masy w zakresie 160 – 270°C, gdzie następuje degradacja ugrupowań alifatycznych. Ubytek masy w zakresie 550°C do 750°C jest równy 15%. Zawartość popiołu w próbce KHym jest równa 12,30%.



Rys. 4.22. Krzywa TGA dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy

4.3.2.4. Kwasy huminowe

Wyniki składu elementarnego i ilorazy atomowe obliczone dla KH na podstawie procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków oraz empiryczny wzór chemiczny zestawiono w tabeli 4.23.

Tab. 4.23. Skład elementarny i ilorazy atomowe KH pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

| KH – OŚ Kujawy | | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|-------|---------------------|------|------|------|-----------------------|---------------------------|
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | | | | Ilorazy atomowe [-] | | | | Zawartość popiołu [%] | Wzór chemiczny |
| C | H | N | O | O/C | H/C | C/N | O/H | | |
| 55,40 | 7,36 | 8,08 | 29,16 | 0,39 | 1,59 | 7,97 | 0,25 | 14,09 | $C_{7,3}H_{11,7}O_{2,9}N$ |

Zawartość węgla w masie bezpopielnej KH była wysoka i wynosiła 55,40%. Drugim pierwiastkiem pod względem udziału procentowego był tlen, jego zawartość była równa 29,16%. W KH najmniej było azotu – 8,08% i wodoru – 7,36%. Zawartość popiołu w badanych próbkach kwasów wynosiła 14,09%.

Dla KH obserwuje się stosunkowo niską wartość ilorazu H/C równą 1,59, która świadczy o obecności elementów aromatycznych w strukturze kwasów. Podobna sytuacja występuje w przypadku KH z osadów przefermentowanych ekstrahowanych przez innych

autorów, gdzie wartości H/C są równe 1,7 – 1,77 [Li i in. 2017, Yang i in. 2014]. Wartości ilorazu dla KH z OŚ Kujawy są wyższe niż dla gleby (H/C = 1,2 – 1,4) [Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Enev i in. 2014], kompostu i wermikompostu [H/C = 0,76 – 1,3] [Klavins i in. 2021, Canellas i in. 2020, Jerzykiewicz 2012], torfu (H/C = 0,89 – 1,3) [Jerzykiewicz 2012, Rybachuk i in. 2016, Platonov i in. 2010] oraz węgla brunatnego (H/C = 0,89) [Yu i in. 2014]. Powyższe dane wynikają z większego udziału wodoru w KH wyekstrahowanych ze ściekowych osadów prefermentowanych OŚ Kujawy niż w kwasach pozyskanych z innych rodzajów źródeł.

Wartości ilorazu O/C także są zbliżone dla KH z OŚ Kujawy (O/C = 0,39) oraz KH z osadów prefermentowanych pozyskiwanych przez innych autorów (O/C = 0,38 – 0,41) [Li i in. 2017, Yang i in. 2014]. Świadczy to o podobnej zawartości węglowodanów oraz tlenowych grup funkcyjnych (karboksylowych i fenolowych) w strukturze kwasów [Rigobello i in. 2017]. KH ze źródeł takich jak kompost i wermikompost, gleba, torf czy węgiel brunatny cechują się wyższymi wartościami ilorazu O/C zawierającymi się w zakresie od 0,45 dla torfu do 0,89 dla węgla brunatnego [Rybachuk i in. 2016, Yu i in. 2014, Canellas i in. 2020, Enev i in. 2014]. Niższe wartości tego stosunku dla KH z osadów prefermentowanych, wskazują na wyższy stopień humifikacji ze względu na zmniejszenie zawartości węglowodanów oraz niższy stopień utlenienia [Rigobello i in. 2017].

Dla KH stosunek atomowy C/N wynosi 7,97, jest to wartość zbliżona do wartości KH z osadów prefermentowanych otrzymywanych przez innych autorów, gdzie C/N = 6,4 – 8,76 [Li i in. 2017, Hernandez i in. 1988, Sułkowski i in. 2006]. Podobne wartości uzyskano również dla KH ekstrahowanych z osadów reaktora biologicznego [komora nityfikacji, defosfatacji i denityfikacji], gdzie C/N zawiera się w zakresie 7,76 – 8, 14 [Polak i in. 2006]. W literaturze, wartości ilorazu dla KH z gleby (C/N = 12 – 16) [Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Enev i in. 2014], kompostu i wermikompostu (C/N = 9 – 15) [Canellas i in. 2020, Klavins i in. 2021], torfu (C/N = 16 – 40) [Jerzykiewicz 2012, Rybachuk i in. 2016] i węgla brunatnego (C/N = 34) [Yu i in. 2014] są wyższe niż dla KH uzyskanych z osadów ściekowych. W porównaniu z innymi źródłami kwasów, te uzyskane z osadów prefermentowanych cechują się niższymi wartościami ilorazu C/N, co wskazuje na ich mniejszą dojrzałość i stopień humifikacji [Li i in. 2017, Stevenson 1994]. Na małą wartość ilorazu C/N może wpływać obecność zanieczyszczeń zawierających azot [Anielak i Kłeczek 2022b].

Wartość ilorazu O/H równa 0,25 potwierdza niższą zawartość tlenowych grup funkcyjnych i wysoki stopień dojrzałości KHα [Anielak i Kłeczek 2022a].

Wyniki analizy składu pierwiastkowego, w tym metali ciężkich, w KH przedstawiono w tabeli 4.24.

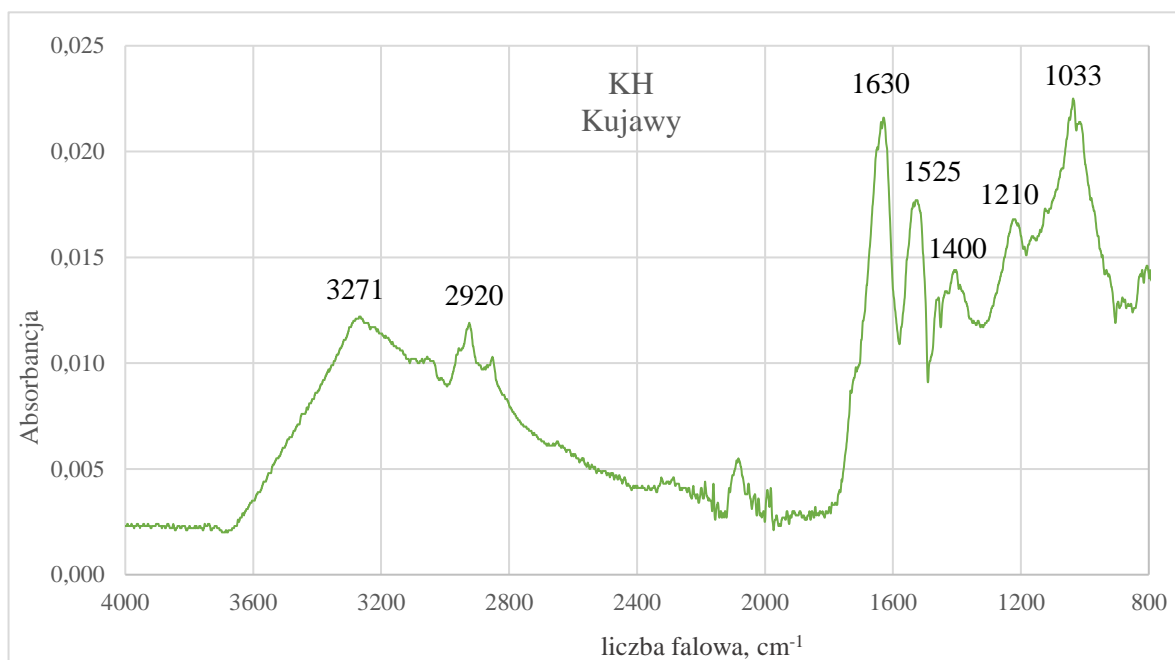
Tab. 4.24. Mikrozanieczyszczenia w KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

| Symbol | Gęstość [g/cm ³] | Stężenie [μg/g _{sm}] |
|----------------|------------------------------|--------------------------------|
| K | 0,89 | 2954 |
| Na | 0,97 | 1521 |
| Ca | 1,55 | 389 |
| Mg | 1,74 | 115 |
| Al | 2,70 | 1370 |
| Ba | 3,51 | 3 |
| Metale ciężkie | | |
| Zn | 7,14 | 479 |
| Cr | 7,15 | 56 |
| Mn | 7,21 | 41 |
| Fe | 7,87 | 4106 |
| Ni | 8,91 | 13 |
| Cu | 8,96 | 207 |
| Pb | 11,34 | 3 |

Pierwiastki, których zawartość kształtowała się na poziomie powyżej 1000 μg/g w próbkach KH to: Na, Fe, Al oraz K. Stosunkowo wysokie stężenia obserwuje się w przypadku Ca, Zn, Mg i Cu, zawierają się one w zakresie od 100 do 500 μg/g. Stężenie Mn, Cr oraz B nie przekracza 60 μg/g. Zawartość takich pierwiastków jak Sr, Pb oraz Ba w próbce KH jest niższa niż 20 μg/g.

Na rysunku 4.23. przedstawiono widmo IR dla KH z OŚ Kujawy. Na podstawie widma IR (rys. 4.23.), dla KH ekstrahowanych z osadów przefermentowanych z OŚ Kujawy wyróżnia się pasma absorpcyjne przy liczbach falowych:

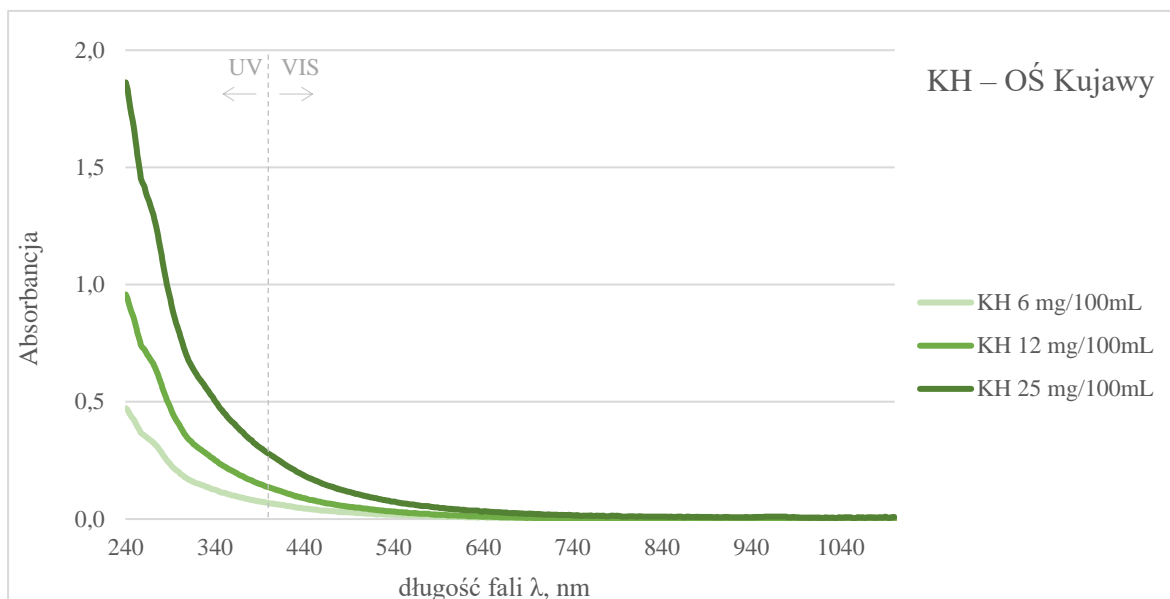
- 3271 cm⁻¹ – szerokie i wyraźne pasmo świadczy o rozciąganiu OH takich grup OH hydroksylowych jak alkohole, fenole i kwasy organiczne lub/i rozciąganiu amidowemu i aminowemu grup N-H [Calace i in. 2006],
- 2920 cm⁻¹ – wiązania rozciągające C – H w CH₂ i CH₃ łańcuchów alifatycznych [Santos i in. 2018],



Rys. 4.23. Widmo IR dla KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy

- 1630 cm^{-1} i 1525 cm^{-1} – obecność struktur aromatycznych, powodujących drgania C=C oraz obecność karbonylowych i amidowych grup funkcyjnych, wpływających na powstawanie drgań rozciągających C=O [Enev i in. 2014, Calace i in. 2006],
- 1400 cm^{-1} – drgania deformacyjne O-H, rozciągające C-O fenolowego O-H, drgania deformacyjne grup CH_2 i CH_3 , asymetryczne rozciąganie COO^- [Provenzano i Senesi 1999, Zhang i in. 2011]. Pasma w tym zakresie świadczą o dużej ilości kwasów karboksylowych,
- 1210 cm^{-1} – drgania ciągów C-O alkoholi, fenoli i eterów [Enev i in. 2014],
- 1033 cm^{-1} – może świadczyć o obecność materiału ligninowego oraz cechuje wiązania rozciągające C – O pochodzące od polisacharydów, grup OCH_3 , COH i COC różnych związków organicznych [Calace i in. 2006, Grube i in. 2006, Yang i in. 2014, Anielak 2019],
- Poniżej 1100 cm^{-1} – zakres daktyloskopowy.

Na rysunku 4.24. przedstawiono widmo UV-VIS KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy. Przebieg krzywej widma UV-VIS jest typowy dla KHu – wraz ze wzrostem długości fali spada wartość absorbancji (rys. 4.24.). Absorbancja światła dla KHa w zakresie UV (240-400 nm), wiąże się z aromatycznym charakterem badanych kwasów oraz obecnością ketonowych grup funkcyjnych C=O (lub chromoforów) oraz auksochromów, takich jak C – OH i C – NH_2 [Chen i in. 2002].



Rys. 4.24. Widma UV-VIS KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

Poniżej przedstawiono wybrane ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla analizowanych KH (tab. 4.25.), należą do nich $A_{2/3}$, $A_{2/6}$ oraz $A_{4/6}$.

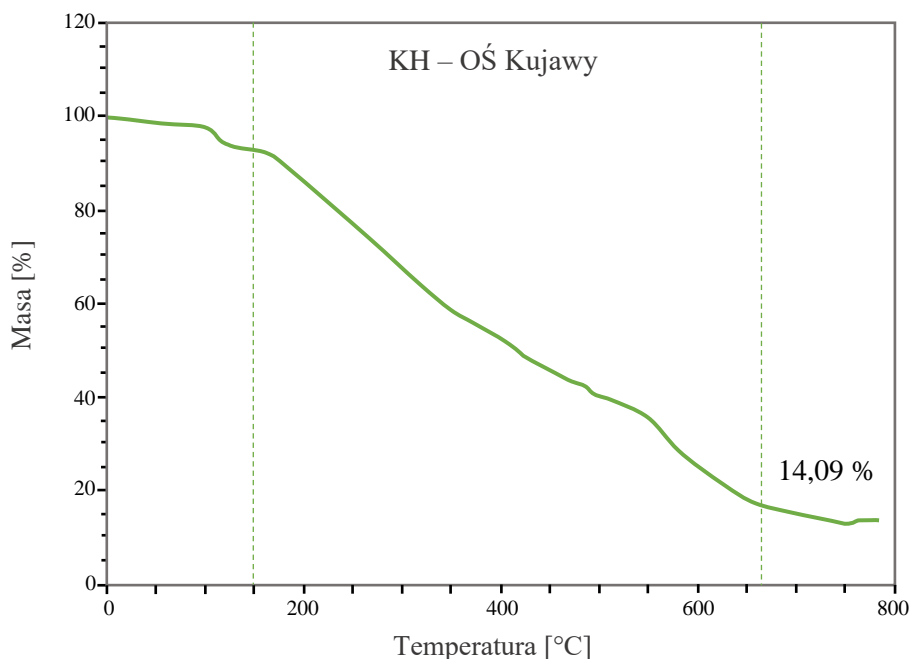
Wartość ilorazu $A_{2/3}$ dla KH zawierała się w zakresie 1,98 – 3,77, co wskazuje na obecność struktur o większej masie cząsteczkowej i wysoki stopień kondensacji aromatycznej [Enev i in. 2014, Yang i in. 2014]. Dane literaturowe dla KH z osadów przefermentowanych otrzymanych przez Li i in. 2017 ($A_{250/350} = 3,22$) i Yanga i in. 2014 ($A_{250/350} = 4,49$) mogą świadczyć o zbliżonej masie cząsteczkowej i stopniu kondensacji jak dla KH z OŚ Kujawy.

Tab. 4.25. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy

| KH – OŚ Kujawy | | | | | | |
|--------------------------------|------------------------------------|--------|-------|-------|-------|----------------|
| Iloraz Długość fali [nm] | Stężenie próbek KH [mg/100ml NaOH] | | | | | średnia [-] |
| | 6,25mg | 12,5mg | 25mg | 50mg | 100mg | |
| $A_{2/3}$ 254/300 | 2,02 | 2,01 | 1,99 | 1,88 | - | 1,98 |
| $A_{2/3}$ 250/350 | 3,89 | 3,86 | 3,78 | 3,56 | - | 3,77 |
| $A_{2/6}$ 250/665 | 76,38 | 89,01 | 65,63 | 59,94 | - | 72,74 |
| $A_{4/6}$ 465/665 | 6,25 | 7,08 | 5,46 | 5,39 | 5,43 | 5,92 |
| $A_{4/6}$ 425/625 | 6,16 | 7,12 | 6,15 | 5,96 | 5,95 | 6,27 |

Iloraz $A_{4/6}$ nie zależy od stężenia badanych kwasów, może stanowić empiryczny wskaźnik stopnia kondensacji i aromatyzacji oraz dojrzałości cząsteczek SH [Pempkowiak i in. 2008, Gonet i Dębska 1999]. Na stosunek $A_{4/6}$ ma wpływ wielkość cząsteczki, pH środowiska, zawartość tlenu, węgiel, grupy karboksylowe, pochodzenie i wiek materiału humusowego [Stevenson 1994]. Dla KH iloraz ten wynosił 5,92 – 6,27, stosunkowo wysoka wartość może sugerować obecność substancji w początkowym stadium rozkładu, o którym mówi absorbancja przy długości fali 465 nm [Enev i in. 2014]. Wartość ilorazu $A_{4/6}$ powinno się stosować w celu porównania KH wyizolowanych z tych samych środowisk [Pempkowiak i in. 2008]. Warto jednak zauważyć, że współczynnik $A_{465/665}$ dla KH z różnych osadów saproelowych przyjął podobne wartości 4,06 – 4,78 [Gurova i in. 2020] jak dla KH z osadów przefermentowanych. Powyższe dane zawierają się w zakresach zaproponowanych przez Kononową 1968, Schnitzera i Khana 1972 i Stevensona 1994, które dla KH ze środowisk lądowych wynoszą odpowiednio $A_{4/6} < 6$ oraz $A_{4/6} = 3 - 5,8$. Iloraz absorbancji $A_{2/6}$ przy długościach fal 250 nm i 665 nm dla KH był równy 72,74.

Krzywą TGA dla badanych KH przedstawiono na rysunku 4.25. Na podstawie termogramu, można wyróżnić trzy zakresy temperaturowe utraty masy próbki KH, niewielkie spadki masy obserwuje się w strefach pierwszej i trzeciej, a największy w strefie drugiej. W pierwszym zakresie ubytek masy występujący w temperaturze poniżej 150°C był równy 2,5% i jest wiązany z odwodnieniem. Dla zakresu trzeciego (od 660°C) spadek masy wynosił 3% i może być przypisywany degradacji związków azotu. W zakresie temperatur 150 – 660°C ubytek masy był równy 81%, wynikał głównie z dekarboksylacji grup funkcyjnych oraz utlenianiem składników organicznych (węglowodany, struktury alifatyczne i aromatyczne) [Dell'Abate 2002, 2003]. Pozostałość nieorganiczna dla KH wyniosła 14,09 %.



Rys. 4.25. Krzywa TGA dla KH wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy

4.3.2.5. Ilości otrzymanych kwasów humusowych

W tabeli 4.26 wyszczególniono frakcje KHu, które były ekstrahowane według wytycznych IHSS i z zastosowaniem modyfikacji [Anielak i Świdorska 2001]. Zestawione wyniki są średnią z trzech pomiarów.

Tab. 4.26. Ilości KHu wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Kujawy

| Frakcja SH | Ilość KHu [g/kg _{sm}] |
|--|---------------------------------|
| KF | 5,29 |
| KH α | 61,06 |
| KH γ | 15,31 |
| KH | 76,37 |
| Sucha masa osadu prefermentowanego [%] | 3,58 |

Ilości otrzymanych kwasów zostały przeliczone na suchą masę osadu, która w osadzie prefermentowanym pochodzącym z Oczyszczalni Ścieków Kujawy była równa 3,58%. KH α stanowią frakcję, którą pozyskano w największej ilości równej 61,1 g/kg_{sm}, następnie KH γ , w ilości wynoszącej 15,31 g/kg_{sm} oraz KF, których wyekstrahowano najmniej – 5,3 g/kg_{sm}.

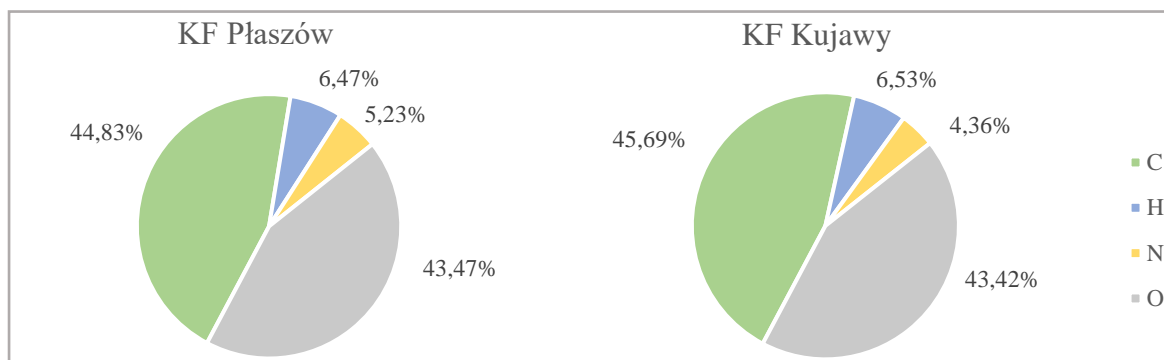
4.4. Zbiorcza analiza wyników badań kwasów wyekstrahowanych metodą IHSS

4.4.1. Analiza składu elementarnego

Poniżej zestawiono wyniki badań własnych dla poszczególnych frakcji humusowych oraz dane literaturowe dotyczące kwasów pozyskanych z różnych źródeł (tab. 4.27. – 4.30.; rys. 4.26. – 4.31.). Skład elementarny kwasów wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i OŚ Kujawy określono w przeliczeniu na masę bezpopielną. Ilorazy atomowe obliczono jako frakcję molową.

Kwasy fulwowe

Charakterystyka KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych z OŚ Płaszów i OŚ Kujawy jest w większości zbieżna zarówno pod względem składu pierwiastkowego jak i stosunków atomowych (tab. 4.27.; rys. 4.26. – 4.27.).



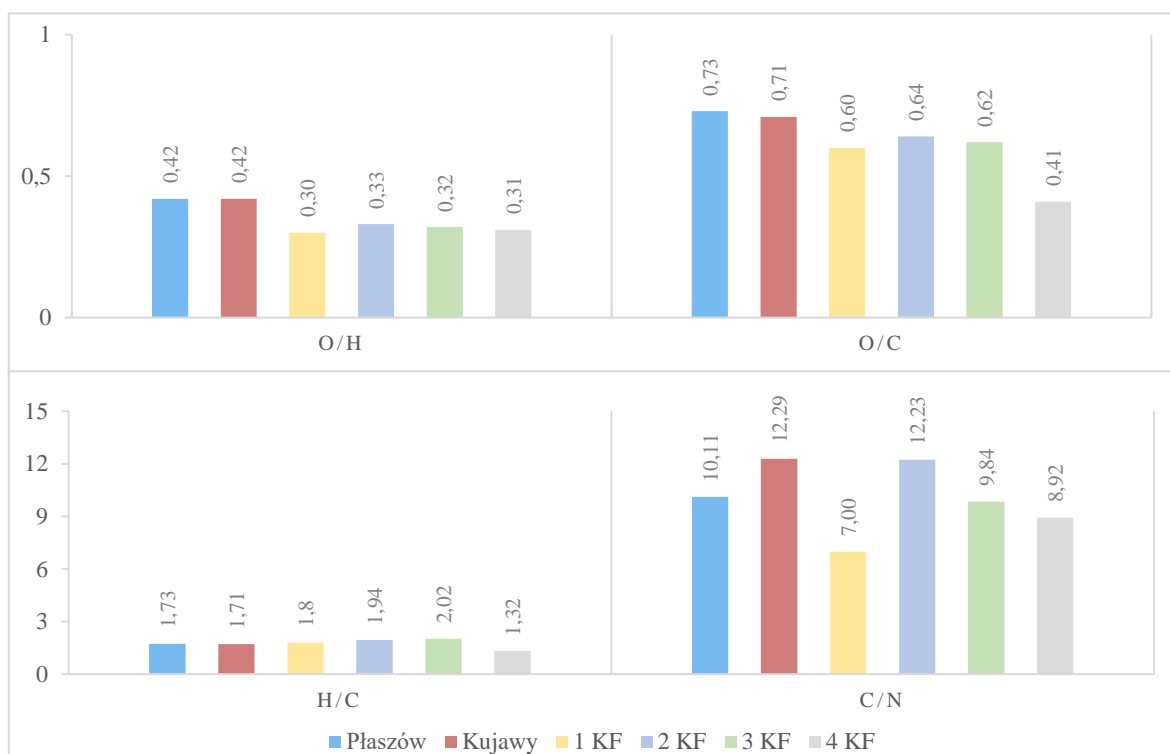
Rys. 4.26 Skład elementarny KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy

Niewielka rozbieżność w składzie omawianych KF związana jest z zawartością azotu, którego ilość jest minimalnie większa w KF z Płaszowa – 5,23%, niż w KF z Kujawy – 4,36%. Procentowy udział węgla w składzie kwasów kształtuje się na zbliżonym poziomie, wynoszącym 44,83% (Płaszów) i 45,69% (Kujawy). Stosunkowo wysoka zawartość wodoru 6,47% (Płaszów) i 6,53% (Kujawy) oraz tlenu 43,47% (Płaszów) i 43,42% (Kujawy), wskazuje na alifatyczny charakter omawianych KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych obydwu oczyszczalni [Anielak i Kłeczek 2022a]. Wskaźnikiem ilości zanieczyszczeń nieorganicznych jest pozostałość mineralna, czyli popiół. Niszą zawartość popiołu obserwuje się w KF z Płaszowa, wynosi ona 14,66%, podczas gdy w KF z Kujawy jest to 17,29%.

Tab. 4.27. Skład elementarny i ilorazy atomowe KF pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy oraz KF literaturowych

| Parametr | | Dane własne | | Dane literaturowe | | | | |
|--|--------|-------------|--------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | Płaszów | Kujawy | 1 KF | 2 KF | 3 KF | 4 KF | 5 KF |
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | Węgiel | 44,83 | 45,69 | 44,83 | 44,66 | 46,79 | 54,72 | 55,11 |
| | Wodór | 6,47 | 6,53 | 7,50 | 7,22 | 7,89 | 6,00 | 6,65 |
| | Azot | 5,23 | 4,36 | 6,52 | 4,26 | 5,55 | 7,16 | 7,36 |
| | Tlen | 43,47 | 43,42 | 36,44 | 38,29 | 39,77 | 30,23 | 28,75 |
| Ilorazy atomowe [-] | O/C | 0,73 | 0,71 | 0,60 | 0,64 | 0,62 | 0,41 | 0,39 |
| | H/C | 1,73 | 1,71 | 1,80 | 1,94 | 2,02 | 1,32 | 1,45 |
| | C/N | 10,11 | 12,29 | 7,0 | 12,23 | 9,84 | 8,92 | 8,74 |
| | O/H | 0,42 | 0,42 | 0,30 | 0,33 | 0,32 | 0,31 | 0,27 |
| Zawartość popiołu [%] | | 14,66 | 17,29 | - | 4,50 | - | 35,05 | 35,67 |
| 1 KF – przefermentowany osad ściekowy (popiół: brak danych) [Li i in. 2017] | | | | | | | | |
| 2 KF – przefermentowany osad ściekowy (popiół: 4,50) [Yang i in. 2014] | | | | | | | | |
| 3 KF – osad nadmierny + wstępny (popiół: brak danych) [Li i in. 2013] | | | | | | | | |
| 4 KF – osad ściekowy z komory denitryfikacji [Łomińska-Płatek i Anielak 2021] | | | | | | | | |
| 5 KF – osad ściekowy z komory predenitryfikacji [Łomińska-Płatek i Anielak 2021] | | | | | | | | |

Ogólnie przyjmuje się, że KF zawierają 38 - 54% węgla, 3 - 7% wodoru, 0,6 - 9,5% azotu i 36 - 52% tlenu [Kononova 1968, Frimmel i in. 2008]. Skład elementarny omawianych KF jest zgodny z danymi literaturowymi [Kononova 1968, Frimmel i in. 2008]. KF pozyskane przez innych autorów z przefermentowanych osadów ściekowych, zawierały 44,46 – 46,79% węgla, 36,94 – 39,77% tlenu, 4,26 – 5,55% azotu i 7,22 – 7,89% wodoru [Li i in. 2013, Li i in. 2017, Yang i in. 2014]. KF omawiane w pracy echują się podobną zawartością węgla i azotu, niższymi ilościami wodoru oraz większym udziałem tlenu, w porównaniu ze składem KF przedstawionych przez Li i in. oraz Yanga i in. Zestawiając otrzymane wyniki z danymi dla KF otrzymanych z osadów ściekowych z komory predenitryfikacji i denitryfikacji można zauważyć, że zawierały one więcej węgla (55,11% i 54,72%) i azotu (7,36% i 7,16%) niż KF z osadów przefermentowanych. W przypadku tlenu, KF z osadów ściekowych z komór reaktora biologicznego zawierały go mniej (28,75% i 30,23%) w stosunku do KF z osadów przefermentowanych, z kolei obecność wodoru była podobna w obydwu rodzajach KF. Procentowo mniejszy udział węgla i większy tlenu w KF z osadów przefermentowanych może świadczyć o większej zawartości grup funkcyjnych bogatych w tlen, niż w KF z osadów z reaktora biologicznego.



Rys. 4.27. Ilorazy atomowe O/H, O/C/ H/C i C/N KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy oraz dane literaturowe

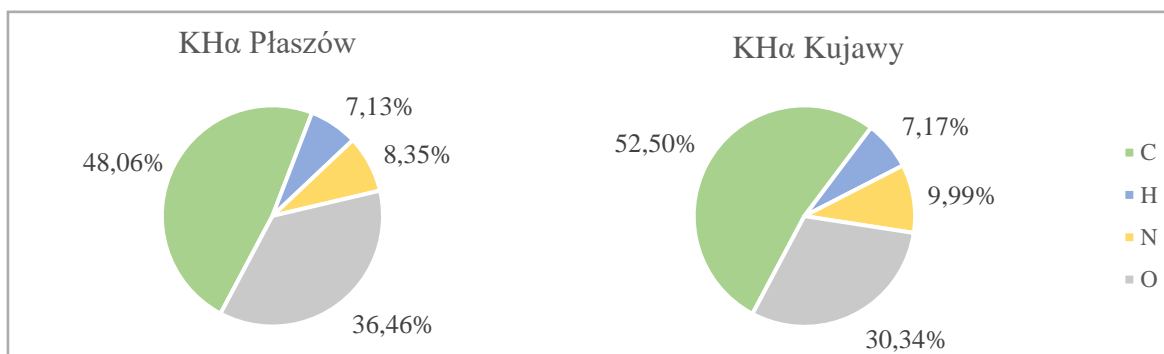
Dla KF obserwuje się zbliżone wielkości ilorazów atomowych, co świadczy o zbliżonym charakterze badanych kwasów (rys. 4.27.). Iloraz O/C przyjmuje wartości 0,71 dla KF Kujawy i 0,73 dla KF Płaszów, co wskazuje na dużą zawartość tlenowych grup funkcyjnych węgli alifatycznych i węglowodanów oraz na zbliżoną rozpuszczalność próbek badanych KF [Boguta i Sokołowska 2014, Anielak 2018]. Na podstawie ilorazu H/C można określić czy w strukturze przeważają węgle aromatyczne czy alifatyczne. Stosunkowo wysoka wartość ilorazu H/C omawianych KF, równa 1,71 (OŚ Płaszów) i 1,73 (OŚ Kujawy), świadczy o obecności rozbudowanych alifatycznych łańcuchów bocznych w strukturze badanych KF [Anielak i Kłeczek 2022a]. Wysoka wartość O/H wskazuje na przewagę grup funkcyjnych zawierających tlen, co za tym idzie niski stopień humifikacji. Dla przebadanych KF wartość ilorazu O/H jest wysoka i wynosi 0,42, zarówno w kwasach z OŚ Płaszów jak i z OŚ Kujawy. Największa różnica występuje w przypadku ilorazu C/N, którego wartość jest większa dla KF z OŚ Kujawy i wynosi 12,29, podczas gdy dla KF z OŚ Płaszów jest to 10,11.

KF pozyskiwane przez innych autorów z osadów przefermentowanych O/C [Li i in. 2013, Li i in. 2017, Yang 2014] i osadów ściekowych z reaktora biologicznego [Łomińska-Płatek i Anielak 2021], cechują się mniejszą alifatycznością i stopniem utlenienia niż kwasy z OŚ Płaszów i Kujawy. Kwasy opisane w literaturze (rys. 4.27.) oraz omawiane w niniejszej

pracy cechuje zbliżona wielkość ilorazu H/C, co wskazuje na podobny charakter kwasów. Niższe wartości H/C obserwuje się dla KF wyekstrahowanych z osadów czynnych pochodzących z reaktora biologicznego, co może świadczyć o ich większej aromatyczności w stosunku do KF ekstrahowanych z osadów prefermentowanych.

Kwasy huminowe alfa

Zawartość węgla w badanych kwasach wynosiła 48,06% w KH α Płaszów i 52,50% w KH α Kujawy, dla azotu było to odpowiednio 8,35% i 9,99%. Większą ilość węgla i azotu odnotowuje się dla KH α pozyskanych z OŚ Kujawy. KH α z osadów prefermentowanych obydwu oczyszczalni cechuje podobna zawartość wodoru, wynosząca 7,13% i 7,17%. W badanych kwasach zawartość tlenu była równa 30,34% i 36,46%, przy czym większą wartość obserwuje się w KH α pozyskanych z OŚ Płaszów. KH α z OŚ Kujawy cechuje mniejsza zawartość popiołu niż KH α pozyskane z OŚ Płaszów, są to wartości równe odpowiednio 2,98% i 7,32%. KH α stanowią najmniej zanieczyszczoną frakcję spośród badanych KHu.



Rys. 4.28. Skład elementarny KH α wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy

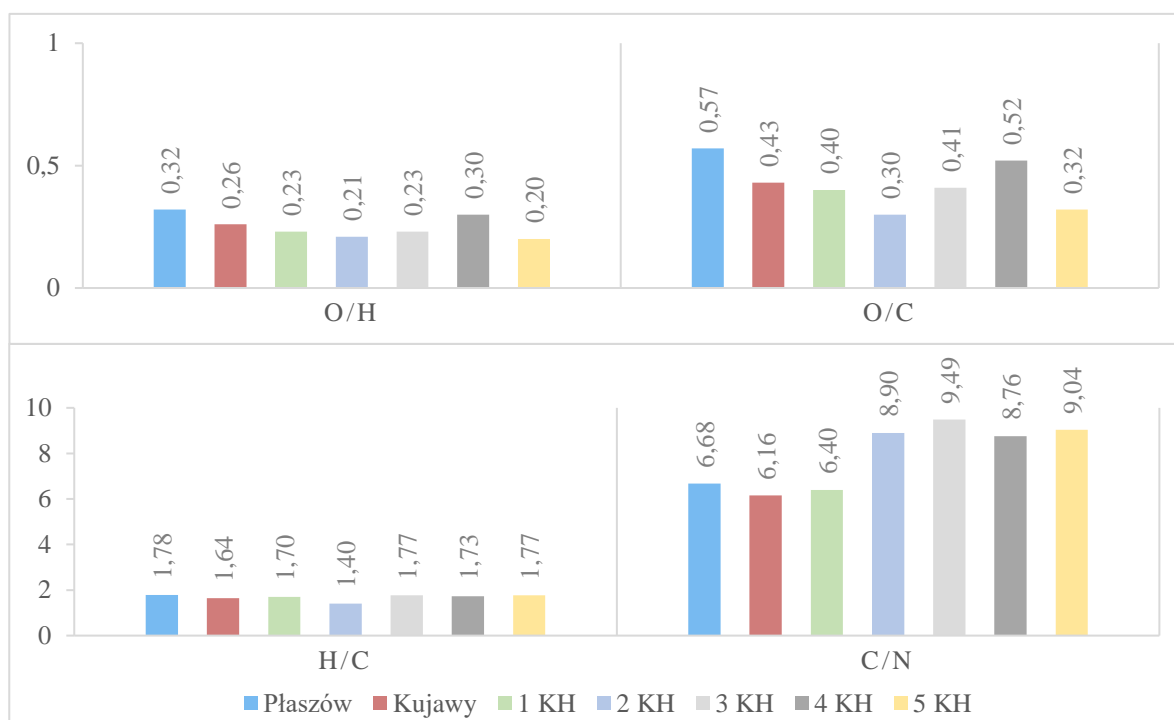
Generalnie przyjmuje się, że dla KH wartości wahają się w granicach 48 – 62% dla węgla, 2,9 – 5,3% dla wodoru, 1,3 – 5,4% dla azotu i 29,4 – 40,7% dla tlenu [Anielak i Kłeczek 2022a]. Przebadane KH α swoim składem są zbliżone do normatywnego składu KH przedstawionego w literaturze, natomiast obserwuje się podwyższone ilości wodoru i azotu w KH α z OŚ Płaszów i OŚ Kujawy (tab. 4.28.; rys. 4.28. – 4.29.). Moje porównanie KH α z charakterystyką KH z literatury, wynika z braku danych na temat KH α w literaturze krajowej i światowej.

Tab. 4.28. Skład elementarny i ilorazy atomowe KH α pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy oraz KH literaturowych

| Parametr | | Dane własne | | Dane literaturowe | | | | |
|--|--------|-------------|--------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | Płaszów | Kujawy | 1 KH | 2 KH | 3 KH | 4 KH | 5 KH |
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | Węgiel | 48,06 | 52,50 | 53,90 | 61,10 | 54,20 | 49,30 | 57,22 |
| | Wodór | 7,13 | 7,17 | 7,72 | 7,20 | 8,01 | 7,10 | 8,46 |
| | Azot | 8,35 | 9,99 | 8,41 | 8,02 | 6,66 | 6,57 | 7,38 |
| | Tlen | 36,46 | 30,34 | 27,90 | 23,68 | 29,39 | 34,57 | 26,94 |
| Ilorazy atomowe [-] | O/C | 0,57 | 0,43 | 0,40 | 0,30 | 0,41 | 0,52 | 0,32 |
| | H/C | 1,78 | 1,64 | 1,70 | 1,40 | 1,77 | 1,73 | 1,77 |
| | C/N | 6,68 | 6,16 | 6,40 | 8,90 | 9,49 | 8,76 | 9,04 |
| | O/H | 0,32 | 0,26 | 0,23 | 0,21 | 0,23 | 0,30 | 0,20 |
| Zawartość popiołu [%] | | 7,32 | 2,98 | - | - | 0,52 | - | - |
| Oznaczenia: 1 KH – przefermentowany osad ściekowy [Li i in. 2017] 2 KH – przefermentowany osad ściekowy [Hernandez i in.1988] 3 KH – przefermentowany osad ściekowy [Yang i in. 2014] 4 KH – osad z beztlenowej komory fermentacji [Sułkowski i in. 2006] 5 KH – osad nadmierny + wstępny [Li i in. 2013] | | | | | | | | |

Obecność poszczególnych pierwiastków elementarnych w KH otrzymanych z przefermentowanych osadów ściekowych była określona przez innych Autorów [Hernandez i in. 1988, Li i in. 2013, Li i in. 2017, Sułkowski 2006, Yang i in. 2014]. Zgodnie z wynikami badań cytowanych Autorów, zawartość węgla w KH kształtowała się w granicach 49,30 – 61,10%, tlenu 23,68 – 34,57%, azotu 6,57 – 8,41% i wodoru 7,10 – 8,46%. Omawiane w pracy KH α zawierały zbliżoną ilość węgla i wodoru, co kwasy opisywane w literaturze. Z kolei zawartość azotu i tlenu była wyższa w KH α pozyskanych z OŚ Płaszów i OŚ Kujawy niż w KH badanych przez innych Autorów.

Wartości H/C, C/N i OH są zbieżne dla KH α wyekstrahowanych z osadów obydwu oczyszczalni. Iloraz C/N dla badanych kwasów wynosi 6,68% i 6,16%, odpowiednio dla KH α z OŚ Płaszów i OŚ Kujawy. Niższa wartość C/N dla kwasów z OŚ Kujawy wynika z większej zawartości węgla i azotu w ich strukturze. Wielkość ilorazu H/C kształtuje się na poziomie 1,78 dla Płaszowa i 1,64 dla Kujaw. Dla omawianych kwasów wartość O/H jest równa 0,32 dla Płaszowa i 0,26 dla Kujaw. Stosunkowo wyraźna różnica między badanymi próbkami, występuje dla wielkości ilorazu O/C. Dla KH α z Płaszowa jest to 0,57, podczas gdy dla KH α z Płaszowa wynosi 0,43. KH α z OŚ Kujawy cechuje większa zawartość węgla i mniejsza tlenu, stąd niższy O/C, wskazuje to na ich większą aromatyczność niż w przypadku KH α z OŚ Płaszów.



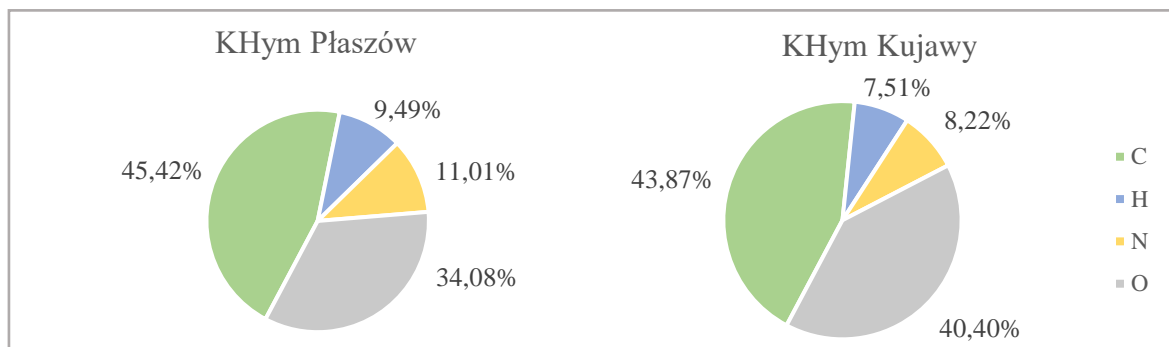
Rys. 4.29. Ilorazy atomowe O/H, O/C/ H/C i C/N KHa wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy oraz dane literaturowe

Iloraz C/N obliczony dla kwasów opisanych przez innych Autorów wynosi 6,40 – 9,49 (rys. 4.29.). KHa omawiane w pracy charakteryzują się niższymi wartościami C/N niż KH przedstawione w literaturze. Wynika to z faktu, że kwasy z OŚ Płaszów i OŚ Kujawy cechują się większym udziałem azotu w swoim składzie, przy porównywalnej zawartości węgla. Ogólnie uważa się, że stosunek C/N będzie również spadał wraz ze wzrostem szybkości lub stopnia humifikacji, a stosunki C/N między 10 a 15 są często uważane za charakterystyczne dla dobrze rozwiniętych SH [Tan 2014]. Wielkość ilorazów jest zbliżona do tych uzyskanych przez innych Autorów [Hernandez i in. 1988, Li i in. 2013, Li i in. 2017, Sułkowski 2006, Yang i in. 2014], dla których H/C wynosi 1,40 – 1,77, natomiast O/H zawiera się w granicach 0,21 – 0,30.

Uzyskane wyniki mogą świadczyć o podobnej budowie, zbliżonym stopniu humifikacji i obecności struktur aromatycznych w kwasach wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych krakowskich oczyszczalni oraz w kwasach omawianych w literaturze, pochodzących z osadów ściekowych.

Kwasy hymatomelanowe

KHym będące częścią KH rozpuszczalną w alkoholu etylowym, stanowią słabo przebadaną frakcję KHu. Zawartość węgla i tlenu była zbliżona w KHym wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych obydwu oczyszczalni (tab. 4.29.; rys. 4.30. – 4.31.). W KHym z OŚ Płaszów były to wartości C = 45,42% i O = 34,08%, a w KHym z OŚ Kujawy C = 43,87% i O = 40,40%. Największe rozbieżności w składzie elementarnym omawianych kwasów obserwuje się w przypadku azotu i wodoru. W KHym Kujawy były to wartości równe N = 8,22% i H = 7,51%. Natomiast w KHym Płaszów zawartość tych pierwiastków jest wyraźnie wyższa i wynosi 11,01% dla azotu i 9,49% dla wodoru. Procentowy udział popiołu jest znacznie niższy w KHym z OŚ Kujawy, gdzie wyniósł 12,30%, podczas gdy w KHym z OŚ Płaszów była to wartość 41,32%. KHym stanowią najbardziej zanieczyszczoną frakcję spośród badanych KHu.



Rys. 4.30. Skład elementarny KHym wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy

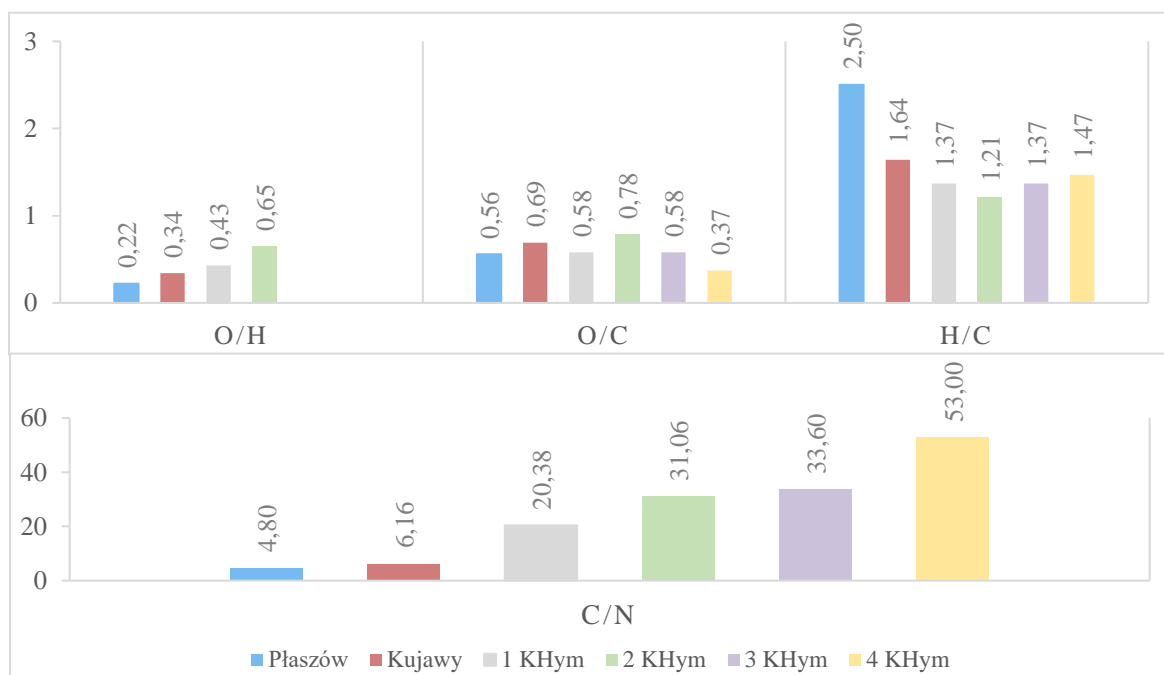
Dane porównawcze pozyskane z literatury odnoszą się do składu KHym otrzymanych z gleby, torfu, węgla brunatnego i kompostu [Glebova 1985, Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Jerzykiewicz 2012, Platonov i in. 2010, Yu i in. 2014]. Zawartość węgla w KHym z osadów prefermentowanych była zbliżona do KHym z węgla brunatnego (45,80%), natomiast niższa niż w KHym z dojrzałego kompostu (51,41%), gleby (50,5 – 62%) oraz torfu niskiego (47,7 – 56,3%). Obserwuje się znacznie wyższe udziały wodoru i azotu w strukturze kwasów z OŚ Płaszów i OŚ Kujawy, w porównaniu z KHym wyekstrahowanymi z innych źródeł (tab. 4.29.). Obecność wodoru w literaturowych KHym zawierała się w zakresie 4,60 – 8,00%, z kolei azotu 1,30 – 5,00%. Wysokie zawartości azotu są znamienne dla KHu pozyskiwanych ze źródeł takich jak ścieki czy osady ściekowe. Udział tlenu w KHym z osadów prefermentowanych był zbliżony dla zawartości tego pierwiastka w KHym z kompostu i torfu (34,4 – 45,1%), wyższy niż w KHym z gleby (29 – 31%) i niższy niż w KHym wyekstrahowanych z węgla brunatnego (47,88%).

Tab. 4.29. Skład elementarny i ilorazy atomowe KHym pochodzących z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy oraz KHym literaturowych

| Parametr | | Dane własne | | Dane literaturowe | | | |
|--|--------|-------------|--------|-------------------|--------|-------------|-------------|
| | | Płaszów | Kujawy | 1 KHym | 2 KHym | 3 KHym | 4 KHym |
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | Węgiel | 45,42 | 43,87 | 51,43 | 45,80 | 47,7 - 56,3 | 50,5 - 62 |
| | Wodór | 9,49 | 7,51 | 5,85 | 4,60 | 5,6 - 6,2 | 6 - 8 |
| | Azot | 11,01 | 8,22 | 2,95 | 1,72 | 1,5 - 3,0 | 1,3 - 5 |
| | Tlen | 34,08 | 40,40 | 39,77 | 47,88 | 34,4 - 45,1 | 29 - 31 |
| Ilorazy atomowe [-] | O/C | 0,56 | 0,69 | 0,58 | 0,78 | 0,46 - 0,71 | 0,37 |
| | H/C | 2,50 | 1,64 | 1,37 | 1,21 | 1,32 - 1,42 | 1,24 - 1,7 |
| | C/N | 4,80 | 6,16 | 20,38 | 31,06 | 31,1 - 36,1 | 32,3 - 73,7 |
| | O/H | 0,22 | 0,34 | 0,43 | 0,65 | - | - |
| Zawartość popiołu [%] | | 41,32 | 12,30 | - | - | - | - |
| Oznaczenia: | | | | | | | |
| 1 KHym — dojrzały kompost [Jerzykiewicz 2012] | | | | | | | |
| 2 KHym — węgiel brunatny [Yu i in. 2014] | | | | | | | |
| 3 KHym — torf niski [Jerzykiewicz 2012, Platonov i in. 2010] | | | | | | | |
| 4 KHym — gleba [Glebova 1985, Grimalt i Saiz-Jimenez 1989] | | | | | | | |

Wielkość O/H i O/C przyjmuje stosunkowo zbliżone wartości dla omawianych kwasów pochodzących z obydwu oczyszczalni ścieków. Dla KHym Płaszów O/H wynosi 0,22, natomiast O/C jest równe 0,56. Dla KHym z Kujawy, wielkości ilorazów są następujące, O/H = 0,34 oraz O/C = 0,69. Wartość H/C jest wyższa dla kwasów z OŚ Płaszów i wynosi 2,50, podczas gdy dla kwasów z OŚ Kujawy jest to 1,64. Iloraz C/N jest równa 6,16 dla KHym Kujawy, jest to wartość wyraźnie wyższa niż dla KHym Płaszów (C/N = 4,80), wynika to z mniejszego udziału azotu przy porównywalnej zawartości węgla co w kwasach wyekstrahowanych z osadów z Płaszowa.

KHym przedstawione w literaturze cechują się znacznie wyższymi wartościami C/N niż KHym z osadów prefermentowanych (rys. 4.31.). Dla KHym z kompostu C/N = 20, dla KHym z węgla brunatnego C/N = 31,06, dla KHym z torfu C/N = 33,60, natomiast dla KHym z gleby C/N = 53,00 [Jerzykiewicz 2012, Glebova 1985, Grimalt i Saiz-Jimenez 1989, Yu i in. 2014]. Iloraz C/N jest wskaźnikiem dojrzałości danych substancji, im jest niższy tym mniej węgla w strukturze, co oznacza mniejszą dojrzałość badanych związków. KHym wyekstrahowane z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i OŚ Kujawy cechuje niższa wartość C/N, co wynika z większej zawartości azotu niż w KHym otrzymanych z kompostu, węgla brunatnego, torfu oraz gleby.



Rys. 4.31. Ilorazy atomowe O/H, O/C/ H/C i C/N KHym wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy oraz dane literaturowe

Iloraz H/C przyjmuje wartości większe dla KHym z osadów prefermentowanych niż dla kwasów przedstawionych w cytowanej literaturze (rys. 4.31.). Zgodnie z danymi zawartymi w tabeli 4.29. wielkość ilorazu H/C kształtuje się na poziomie 1,21 – 1,47 dla KHym wyekstrahowanymi z węgla brunatnego, kompostu, torfu i gleby. Może to wynikać z większej ilości wodoru w KHym z osadów ściekowych, przy zbliżonej zawartości węgla, wskazuje to także na bardziej alifatyczny charakter KHym pochodzących z oczyszczalni ścieków.

W przypadku ilorazu O/C, zarówno dla KHym z osadów prefermentowanych jak i dla KHym pozyskiwanych z kompostu ($O/C = 0,58$) oraz z torfu ($O/C = 0,58$), obserwuje się zbliżone wielkość danego ilorazu, co może świadczyć o podobnej zawartości węglowodanów i kwasów karboksylowych oraz stopniu utlenienia kwasów.

Kwasy humusowe – analiza porównawcza

W tabeli 4.30 zestawiono wyniki uzyskane dla KHu wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów i OŚ Kujawy. Porównanie obejmuje zawartość pierwiastków elementarnych w masie bezpopielnej, wartości ilorazów atomowych oraz zawartość popiołu.

Tab. 4.30. Skład elementarny i ilorazy atomowe dla K_{Hu} pochodzących z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy

| Parametr | | KF | | KH α | | KH γ | |
|------------------------------------|--------|---------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| | | Płaszów | Kujawy | Płaszów | Kujawy | Płaszów | Kujawy |
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | Węgiel | 44,83 | 45,69 | 48,06 | 52,50 | 45,42 | 43,87 |
| | Wodór | 6,47 | 6,53 | 7,13 | 7,17 | 9,49 | 7,51 |
| | Azot | 5,23 | 4,36 | 8,35 | 9,99 | 11,01 | 8,22 |
| | Tlen | 43,47 | 43,42 | 36,46 | 30,34 | 34,08 | 40,40 |
| Ilorazy atomowe [-] | O/C | 0,73 | 0,71 | 0,57 | 0,43 | 0,56 | 0,69 |
| | H/C | 1,73 | 1,71 | 1,78 | 1,64 | 2,50 | 1,64 |
| | C/N | 10,11 | 12,29 | 6,68 | 6,16 | 4,80 | 6,16 |
| | O/H | 0,42 | 0,42 | 0,32 | 0,26 | 0,22 | 0,34 |
| Zawartość popiołu [%] | | 14,66 | 17,29 | 7,32 | 2,98 | 41,32 | 12,30 |

Procentowy udział węgla w składzie omawianych kwasów jest największy w KH α , następnie w KF i w KH γ . Najwyższą zawartość węgla równą 52,50% obserwuje się w KH α Kujawy, natomiast najniższą wynoszącą 43,87% w KH γ Kujawy.

Obecność tlenu jest zdecydowanie największa w strukturze KF, natomiast w KH α i KH γ wartości są porównywalne. Najwięcej tlenu jest w KF Płaszów O=43,47%, z kolei najmniej w KH α Kujawy, gdzie O=30,34%.

Zawartość wodoru i azotu w omawianych kwasach wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych, układa się w malejącej kolejności: KH γ > KH α > KF. Spośród badanych kwasów, największy udział wodoru w składzie mają KH γ Płaszów (9,49%), natomiast najmniejszy udział odnotowuje się w KF Płaszów (6,47%). W przypadku azotu, największe ilości tego pierwiastka są obecne w KH γ Płaszów – 11,01%, natomiast najmniejsze w KF Kujawy – 4,36%.

Spośród badanych frakcji SH, najniższą zawartość popiołu mają KH α , równą 2,98% (OŚ Kujawy) i 7,32% (OŚ Płaszów). Największa ilość popiołu, wynosząca 41,32% występuje w KH γ z OŚ Płaszów. Prawdopodobnie, podczas procesu ekstrakcji KH, większa część zanieczyszczeń nieorganicznych została zaadsorbowana w KH γ .

Poszczególne stosunki atomowe obliczone na podstawie składu elementarnego pozwalają scharakteryzować wyekstrahowane kwasy humusowe. Wielkość ilorazu O/C kształtuje się w kolejności: KF Płaszów (0,73) > KF Kujawy (0,71) > KH γ Kujawy (0,69) > KH α Płaszów (0,57) > KH γ Płaszów (0,56) > KH α Kujawy (0,43). KH α cechują się

wyższym stopniem humifikacji, związanym z mniejszą zawartością węglowodanów w strukturach O-nośnych oraz większą hydrofobowością niż KF [Anielak i in. 2018, Rigobello i in. 2017].

Wartość stosunku H/C układu się w następującym porządku KHym Płaszów (2,50) > KH α Płaszów (1,78) > KF Kujawy (1,73) > KF Płaszów (1,71) > KHym Kujawy (1,64) > KH α Kujawy (1,64). Wysoka wartość H/C dla KHym Płaszów wynika z dużej ilości wodoru w stosunku do zawartości węgla, co wpływa na większą zawartość węgli alifatycznych [Traina i in. 1990]. Pozostałe frakcje cechują się większą zawartością elementów aromatycznych i kondensacją oraz udziałem struktur nienasyconych, niż KHym Płaszów.

Wielkość ilorazu C/N dla badanych kwasów malała zgodnie z kolejnością KF Kujawy (12,29) > KF Płaszów (10,11) > KH α Płaszów (6,68) > KHym Kujawy (6,16) > KH α Kujawy (6,16) > KHym Płaszów (4,80). Na podstawie stosunku C/N można wnioskować o wyższym stopniu dojrzałości KF w porównaniu do KH α i KHym. Wartość C/N wynika z dużej zawartości węgla w stosunku do azotu w KF, co może wskazywać na mniejszą ilość aminokwasów lub innych zawierających azot mikrozanieczyszczeń organicznych w KF.

Wielkość ilorazu O/H była najwyższa dla KF i wyniosła 0,42, zarówno dla kwasów z Płaszowa jak i z Kujaw. Dla KH α i KHym odnotowano zbliżone wartości O/H równe 0,32 i 0,22 dla kwasów z OŚ Płaszów oraz 0,26 i 0,34 dla kwasów z OŚ Kujawy. Wysoki O/H dla KF może wskazywać na większą ilość grup zawierających tlen, co wiąże się z niższym stopniem humifikacji w zestawieniu z KH α i KHym.

4.4.2. Analiza mikrozanieczyszczeń nieorganicznych

Ze względu na przemysłowy charakter miejsc poboru próbek i występowanie siarki nie związanej z substancjami humusowymi, pierwiastek ten w analizie pominięto. Został jednak on uwzględniony w mikrozanieczyszczeniach wyekstrahowanych substancji [Anielak, **Kłeczek** i in. 2022].

Kwasy fulwowe

KF z Płaszowa cechują się wysoką zawartością chlorków 60 800 $\mu\text{g/g}$, siarki 26 400 $\mu\text{g/g}$, sodu 18 400 $\mu\text{g/g}$, fosforu 16 300 $\mu\text{g/g}$ i żelaza 4 300 $\mu\text{g/g}$ (tab. 4.31.). W KF z Kujaw nie występują chlorki, siarka i fosfor. Natomiast zawartości sodu i żelaza, które wynoszą odpowiednio 285 $\mu\text{g/g}$ i 589 $\mu\text{g/g}$ są znacznie niższe niż w przypadku kwasów z Płaszowa.

Tab. 4.31. Mikrozanieczyszczenia w KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy

| Symbol | Gęstość [g/cm ³] | Stężenie [µg/g _{sm}] | |
|----------------|------------------------------|--------------------------------|--------|
| | | Płaszów | Kujawy |
| Cl | 0,0032 | 60 800 | - |
| K | 0,89 | 84 | 252 |
| Na | 0,968 | 18 400 | 285 |
| Ca | 1,55 | 800 | 436 |
| Mg | 1,738 | 5 | 45 |
| P | 1,823 | 16 300 | - |
| S | 2,07 | 26 400 | - |
| B | 2,34 | - | 243 |
| Sr | 2,64 | 2 | - |
| Al | 2,70 | 400 | 1151 |
| Br | 3,1028 | 500 | - |
| Ba | 3,51 | 4 | 8 |
| Metale ciężkie | | | |
| Zn | 7,14 | 79 | 78 |
| Cr | 7,15 | 21 | 22 |
| Mn | 7,21 | 39 | 9 |
| Fe | 7,874 | 4 300 | 589 |
| Ni | 8,908 | - | 20 |
| Cu | 8,96 | - | 27 |
| Pb | 11,34 | - | 4 |

KF z Kujawy cechują się zawartością glinu równą 1 151 µg/g i potasu 252 µg/g, w KF z Płaszowa obserwuje się mniejsze ilości tych pierwiastków, wynoszące odpowiednio 400 µg/g i 84 µg/g. Wapń występuje w ilościach wyższych w KF z Płaszowa 800 µg/g niż w KF z Kujaw 436 µg/g.

W próbkach KF z Płaszowa nie występuje bor, a zawartość bromu wynosi 500 µg/g, natomiast w KF z Kujaw bor jest obecny w ilości 243 µg/g, a nie ma bromu. Omawiane kwasy z Kujaw zawierają Cu (27 µg/g), Ni (20 µg/g), i Pb (4 µg/g), natomiast w KF Płaszów te pierwiastki nie występują.

Pozostałe pierwiastki oznaczone w KF wyekstrahowanych z dwóch oczyszczalni ścieków występują w niewielkich ilościach. Zawartość baru wynosi 4 µg/g w KF Płaszów i 8 µg/g w KF Kujawy. Następujące metale ciężkie Zn, Cr i Mn występują w próbkach KF Płaszów w ilościach 79 µg/g, 21 µg/g i 39 µg/g, natomiast w KF Kujawy są to wartości 78 µg/g, 22 µg/g i 9 µg/g.

*Kwasy huminowe alfa*Tab. 4.32. Mikrozanieczyszczenia w KH α wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy

| Symbol | Gęstość [g/cm ³] | Stężenie [$\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$] | |
|----------------|------------------------------|--|--------|
| | | Płaszów | Kujawy |
| Cl | 0,0032 | 31 900 | - |
| K | 0,89 | 2 500 | 1 |
| Na | 0,968 | 16 100 | 37 |
| Ca | 1,55 | 6 000 | 2 |
| Mg | 1,738 | 161 | 93 |
| P | 1,823 | 8 500 | 21 |
| S | 2,07 | 21 000 | 10 744 |
| Si | 2,3290 | 2 100 | - |
| B | 2,34 | - | 196 |
| Sr | 2,64 | 13 | - |
| Al | 2,70 | 5 700 | 1 000 |
| Ba | 3,51 | 17 | 12 |
| Metale ciężkie | | | |
| Zn | 7,14 | 400 | 497 |
| Cr | 7,15 | 31 | 101 |
| Mn | 7,21 | 3 | 6 |
| Fe | 7,874 | 10 500 | 3 |
| Cu | 8,96 | 242 | 319 |

Próbki badanych KH α cechują się występowaniem tych samych mikrozanieczyszczeń nieorganicznych (tab. 4.32.). Wyjątek stanowią takie pierwiastki jak chlor, stront i krzem, które nie występują w KH α z OŚ Kujawy oraz boru, którego obecności nie obserwuje się w natomiast w KH α z OŚ Płaszów. Należy zwrócić szczególną uwagę na różnice stężeń mikrozanieczyszczeń pomiędzy kwasami ekstrahowanymi z osadów prefermentowanych obydwu oczyszczalni.

KH α z OŚ Płaszów cechują się znacznie większymi ilościami chlorków (31 900 $\mu\text{g/g}$), sodu (16 100 $\mu\text{g/g}$), żelaza (10 500 $\mu\text{g/g}$), fosforu (8 500 $\mu\text{g/g}$), wapnia (6 000 $\mu\text{g/g}$) i potasu (2 500 $\mu\text{g/g}$), niż KH α wyekstrahowane z OŚ Kujawy, w których zawartość wymienionych pierwiastków zawiera się w granicach od 0 do 37 $\mu\text{g/g}$.

W badanych kwasach siarka i glin występują w podobnych ilościach, dla siarki jest to 10 744 $\mu\text{g/g}$ (KH α Kujawy) i 21 000 $\mu\text{g/g}$ (KH α Płaszów), a dla glinu 1 000 $\mu\text{g/g}$ (KH α Kujawy) i 5 700 $\mu\text{g/g}$ (KH α Płaszów).

W badanych kwasach siarka i glin występują w podobnych ilościach, dla siarki jest to 10 744 i 21 000 $\mu\text{g/g}$, a dla glinu 1 000 i 5 700 $\mu\text{g/g}$, gdzie większe wartości odpowiadają KH α z OŚ Płaszów.

Obserwuje się zbieżne stężenia Zn, Cu, Mg, Cr, Ba oraz Mn w omawianych kwasów. W KH α Płaszów wartości te wynoszą odpowiednio 400 $\mu\text{g/g}$, 242 $\mu\text{g/g}$, 161 $\mu\text{g/g}$, 31 $\mu\text{g/g}$, 17 $\mu\text{g/g}$ oraz 3 $\mu\text{g/g}$. W próbkach KH α Kujawy stężenia wymienionych pierwiastków są równe 497 $\mu\text{g/g}$, 319 $\mu\text{g/g}$, 93 $\mu\text{g/g}$, 101 $\mu\text{g/g}$, 12 $\mu\text{g/g}$ oraz 6 $\mu\text{g/g}$. KH α z OŚ Płaszów cechują się obecnością strontu w ilości 13 $\mu\text{g/g}$ oraz krzemu 2 100 $\mu\text{g/g}$, w przypadku KH α z OŚ Kujawy obserwuje się zawartość boru na poziomie 196 $\mu\text{g/g}$.

Kwasy hymatomelanowe

KHym wyekstrahowane z osadów przefermentowanych dwóch krakowskich oczyszczalni ścieków cechuje zbliżony skład pierwiastkowy (tab. 4.33.). W KHym z OŚ Płaszów nie występuje bar i bor, natomiast w KHym z OŚ Kujawy nie stwierdzono obecności chlorków, żelaza, niklu oraz srebra. Pierwiastki występujące w dużych ilościach, na poziomie od kilku do kilkunastu gramów na 1 kg suchej masy wyekstrahowanych kwasów to chlor, siarka, sód, fosfor, potas, cynk i magnez.

Tab. 4.33. Mikrozanieczyszczenia w KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy

| Symbol | Gęstość [g/cm^3] | Stężenie [$\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$] | |
|----------------|-----------------------------|--|--------|
| | | Płaszów | Kujawy |
| Cl | 0,0032 | 90 800 | - |
| K | 0,89 | 2 700 | 3 |
| Na | 0,968 | 4 400 | 1 166 |
| Ca | 1,55 | 378 | 8 |
| Mg | 1,738 | 664 | 3 953 |
| P | 1,823 | 13 100 | 17 |
| S | 2,07 | 29 600 | 4 987 |
| B | 2,34 | - | 286 |
| Al | 2,70 | 423 | 212 |
| Ba | 3,51 | - | 17 |
| Metale ciężkie | | | |
| Zn | 7,14 | 1 900 | 285 |
| Cr | 7,15 | 11 | 18 |
| Mn | 7,21 | 12 | 29 |
| Fe | 7,874 | 900 | - |
| Ni | 8,908 | 81 | - |
| Cu | 8,96 | 800 | 94 |
| Ag | 10,49 | 6 | - |

Wyraźna różnice ilościowe pomiędzy próbkami kwasów występują dla chloru, fosfor, żelazo, wapń i potas. W KHym z OŚ Płaszów stężenia poszczególnych kształtują się na poziomie 90 800 $\mu\text{g/g}$ dla chloru, 13 100 $\mu\text{g/g}$ dla fosforu, 2 700 $\mu\text{g/g}$ dla potasu, 900 $\mu\text{g/g}$ dla żelaza i 378 $\mu\text{g/g}$ dla wapnia, podczas gdy w KHym z OŚ Kujawy wartości te wahają się w zakresie 0 – 17 $\mu\text{g/g}$.

W próbkach KHym wyekstrahowanych z osadów obydwu oczyszczalni ścieków obserwuje się wysokie stężenia siarki (4987 i 29600 $\mu\text{g/g}$), sodu (1166 i 4400 $\mu\text{g/g}$) oraz cynku (285 i 1900 $\mu\text{g/g}$), przy czym wyższe spośród wymienionych wartości przypisywane są KHym Płaszów. Zawartość magnezu również jest wysoka i wynosi 664 $\mu\text{g/g}$ w KHym Płaszów i 3953 $\mu\text{g/g}$ w KHym Kujawy.

Miedź (8,96 g/cm^3) i glin (2,70 g/cm^3) występują w stosunkowo dużych ilościach, które wynoszą kolejno 800 $\mu\text{g/g}$ i 423 $\mu\text{g/g}$ w próbkach KHym Płaszów oraz 94 $\mu\text{g/g}$ i 212 $\mu\text{g/g}$ w KHym Kujawy.

Mangan (7,21 g/cm^3) oraz chrom (7,15 g/cm^3), będące metalami ciężkimi występują w badanych kwasach w podobnych niskich stężeniach, dla KHym Płaszów są to wartości 12 $\mu\text{g/g}$ i 11 $\mu\text{g/g}$, natomiast dla KHym Kujawy 29 $\mu\text{g/g}$ i 18 $\mu\text{g/g}$.

W KHym z OŚ Płaszów zawartość niklu wyniosła 81 $\mu\text{g/g}$, a srebra 6 $\mu\text{g/g}$. W próbkach KHym z OŚ Kujawy stężenie boru równe było 286 $\mu\text{g/g}$, a baru 17 $\mu\text{g/g}$.

Kwasy humusowe

W tabeli 4.34. zestawiono mikrozanieczyszczenia w badanych próbkach KHu. Pierwiastki takie jak sód, wapń, glin, potas, cynk, mangan, chrom i magnez występowały we wszystkich badanych próbkach kwasów wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i OŚ Kujawy. Siarka i fosfor nie wystąpiły tylko w KF z OŚ Kujawy, natomiast potas tylko w KHym z OŚ Kujawy. Bar nie wystąpił w KHym z OŚ Płaszów, miedź nie wystąpiła w KF z OŚ Płaszów. Chloru nie było w próbkach kwasów z OŚ Kujawy.

Obecność pozostałych pierwiastków B (KF, KH α , KHym Kujawy), Sr (KF, KH α Płaszów), Ni (KF Kujawy, KHym Płaszów), Br (KF Płaszów), Pb (KF Kujawy), Ag (KHym Płaszów) była sporadyczna, a ich zawartość stosunkowo niska. Br było to 500 $\mu\text{g/g}$, B 196-286 $\mu\text{g/g}$, Sr 2-13 $\mu\text{g/g}$, Ni 20-81 $\mu\text{g/g}$, Pb 4 $\mu\text{g/g}$ i Ag 6 $\mu\text{g/g}$.

Tab. 4.34. Mikrozanieczyszczenia w KHu wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy

| Symbol | KF | | KH α | | KHym | |
|--|---------|--------|-------------|--------|---------|--------|
| | Płaszów | Kujawy | Płaszów | Kujawy | Płaszów | Kujawy |
| Stężenie [$\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$] | | | | | | |
| Cl | 60 800 | - | 31 900 | - | 90 800 | - |
| K | 84 | 252 | 2 500 | 1 | 2 700 | 3 |
| Na | 18 400 | 285 | 16 100 | 37 | 4 400 | 1 166 |
| Ca | 800 | 436 | 6 000 | 2 | 378 | 8 |
| Mg | 5 | 45 | 161 | 93 | 664 | 3 953 |
| P | 16 300 | - | 8 500 | 21 | 13 100 | 17 |
| S | 26 400 | - | 21 000 | 10 744 | 29 600 | 4 987 |
| Si | - | - | 2 100 | - | - | - |
| B | - | 243 | - | 196 | - | 286 |
| Sr | 2 | - | 13 | - | - | - |
| Al | 400 | 1151 | 5 700 | 1 000 | 423 | 212 |
| Br | 500 | - | - | - | - | - |
| Ba | 4 | 8 | 17 | 12 | - | 17 |
| Metale ciężkie | | | | | | |
| Zn | 79 | 78 | 400 | 497 | 1 900 | 285 |
| Cr | 21 | 22 | 31 | 101 | 11 | 18 |
| Mn | 39 | 9 | 3 | 6 | 12 | 29 |
| Fe | 4 300 | 589 | 10 500 | 3 | 900 | - |
| Ni | - | 20 | - | - | 81 | - |
| Cu | - | 27 | 242 | 319 | 800 | 94 |
| Ag | - | - | - | - | 6 | - |
| Pb | - | 4 | - | - | - | - |

Pierwiastkami, których zawartość jest wysoka we wszystkich próbkach kwasów są: siarka (od 4 987 do 29 600 $\mu\text{g/g}$) oraz glin (od 212 do 5 700 $\mu\text{g/g}$). Najwyższą zawartość siarki odnotowano w KHym Płaszów, a glinu w KH α Płaszów.

Pierwiastki, których zawartość jest zbliżona we wszystkich badanych próbkach to bar (0 – 17 $\mu\text{g/g}$), mangan (3 – 39 $\mu\text{g/g}$), chrom (11 – 101 $\mu\text{g/g}$), miedź (27 – 800 $\mu\text{g/g}$) oraz występujący tylko w kwasach z OŚ Kujawy bor (196 – 286 $\mu\text{g/g}$).

Kwasy z OŚ Płaszów zawierały znacznie większe ilości zanieczyszczeń nieorganicznych w stosunku do kwasów z OŚ Kujawy. Zawartość żelaza w KHu z OŚ Płaszów waha się w granicach 900 – 10 500 $\mu\text{g/g}$, sodu 4 400 – 18 400 $\mu\text{g/g}$, fosforu 8 500 – 16 300 $\mu\text{g/g}$ i chlorków 31 900 – 90 800 $\mu\text{g/g}$, podczas gdy w kwasach z OŚ Kujawy są to następujące zakresy wartości: 0 – 589 $\mu\text{g/g}$ żelaza, 37 – 1 166 $\mu\text{g/g}$ sodu, 0 – 21 $\mu\text{g/g}$ fosforu, natomiast chlorki w ogóle nie występują.

Wysoką zawartość magnezu obserwuje się w próbach KHym z OŚ Kujawy, jest ona równa 3 953 $\mu\text{g/g}$, podczas gdy w pozostałych próbkach zawiera się w zakresie od 5 do 664

$\mu\text{g/g}$. KHym z OŚ Płaszów mają znaczne ilości cynku 1 900 $\mu\text{g/g}$. W pozostałych frakcjach zawartość tego pierwiastka waha się w granicach od 78 do 497 $\mu\text{g/g}$. W próbach KH α z OŚ Płaszów stężenie wapnia wynosi 6 000 $\mu\text{g/g}$, zawartość tego pierwiastka w innych frakcjach jest od 2 do 800 $\mu\text{g/g}$. Obserwuje się znaczne ilości potasu w próbach KH α i KHym z OŚ Płaszów równe 2 500 – 2 700 $\mu\text{g/g}$, w przypadku pozostałych próbek potas jest obecny w stężeniach 1 – 252 $\mu\text{g/g}$.

Prawdopodobnie podczas procesu ekstrakcji poszczególnych frakcji, część zanieczyszczeń nieorganicznych została związana. Na przykład podczas strącania KH w warunkach obniżonego pH ($\text{pH} < 2$), część zanieczyszczeń nieorganicznych również została strącona, zanieczyszczając w ten sposób frakcję KH. Następnie podczas rozdziału KH na KH α i KHym, do którego stosuje się alkohol etylowy, część zanieczyszczeń została wypłukana z KH α , natomiast w formie rozpuszczonej przedostały się one do KHym i wpłynęły na zanieczyszczenie tej frakcji składnikami nieorganicznymi.

4.4.3. Analiza widma w podczerwieni z transformatą Fourier’a FTIR

W tabeli 4.35. zamieszczono interpretację pasm absorpcyjnych dla KHu. Spektroskopia w zakresie podczerwieni stanowi narzędzie do identyfikacji grup funkcyjnych, może także służyć do badań interakcji między SH a kationami metali [Stevenson 1994, Santos i in. 2018]. Zgodnie z literaturą głównymi grupami funkcyjnymi występującymi w strukturze chemicznej KHu są: karboksylowe, fenolowe, enolowe, chinonowe, aminy, alkoholowe, eterowe, ketonowe, aldehydowe i estrowe [Steinberg 2003].

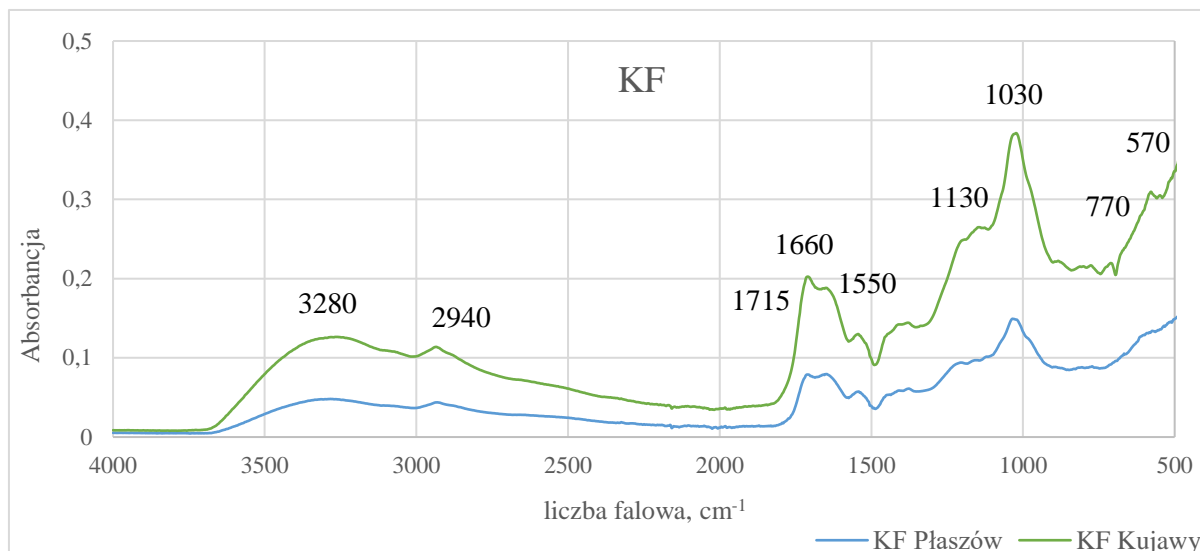
Tab. 4.35. Interpretacja pasm absorpcyjnych IR dla KHu

| Pasmo absorpcyjne [cm ⁻¹] | Interpretacja |
|---|--|
| Szerokie pasmo 3300 – 3500 cm ⁻¹ | Rozciąganie O–H (alkohole, fenole i kwasy organiczne) oraz rozciąganie amidowe i aminowe grup N–H |
| 3000 – 2800 cm ⁻¹ | Asymetryczne i symetryczne drgania rozciągające pasm alifatycznych C–H grup -CH ₃ i -CH ₂ węgla alifatycznego |
| 1750 – 1700 cm ⁻¹ | Drgania rozciągające C=O grup karboksylowych, karbonylowych, ketonów, aldehydów i struktur aromatycznych |
| 1660 – 1630 cm ⁻¹ +1560 – 1510 cm ⁻¹ | Obecność frakcji białkopodobnych 2 piki: 1 rozciąganie C=O grup amidowych (amid I) 2 drgania zginające N-H i rozciągające C=N grup amidowych (amid II) |
| 1650 – 1530 cm ⁻¹ +1550–1400 cm ⁻¹ | Struktury aromatyczne, w których występują szkieletowe drgania rozciągające C=C, drgania rozciągające C=O grup chinonowych i amidowych (I rzędu), C=O ketonów sprzężonych wiązaniem wodorowym oraz drgania rozciągające COO ⁻ w grupach karboksylowych oraz drgania w związkach zawierających azot (np. białka) |
| 1470 - 1400 cm ⁻¹ | Drgania zginające pochodzące od grup metylenowych, metylowych, izopropylowych lub wyższego rzędu grup butylowych |
| 1400 – 1390 cm ⁻¹ + 1220 cm ⁻¹ | Drgania deformacyjne fenolowego O–H, zginające C – H od grup -CH ₃ oraz rozciągające C–O i COO ⁻ od kwasów karboksylowych |
| 1200 – 1000 | Rozciąganie C–O, C–O–C polisacharydów, grup alkoholowych, eterów, fenoli lub drgania rozciągające nieorganicznych związków siarki S=O lub krzemionki Si–O |
| 930 cm ⁻¹ | Drgania poza płaszczyznę grup C=O w COOH, połączonych wiązaniami wodorowymi |
| 870 – 700cm ⁻¹ | Drgania zginające C-H w ugrupowaniach aromatycznych i drgania deformacyjne płaszczyzny NH ₂ |
| 620 – 550 cm ⁻¹ | Drgania rozciągające S –S w dwusiarczkach |

Na podstawie: Anielak, **Kłeczek** i in. 2022, Anielak i **Kłeczek** 2022b, Araujo i in. 2017, Boguta i in. 2017, Calace i in. 2006, Dai i in. 2006, Enev i in. 2014, Enev i in. 2021, Adani i Tambone 2005, Giovanela i in. 2004, Grube i in. 2006, Huo i in. 2008, Kang i Xing 2005, Korshikov i in. 2017, Pasieczna-Patkowska 2019, Rybachuk i in. 2016, Santos i in. 2018, Shouliang i in. 2008, Stevenson 1994, Yang i in. 2014, Zhang i in. 2011.

Na podstawie literatury oraz uzyskanych widm IR (rys. 4.32. – 4.34.), scharakteryzowano wyekstrahowane KF, KH α oraz KHym.

Kwasy fulwowe



Rys. 4.32. Widma IR dla KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy

Tab. 4.36. Pasma absorpcyjne obserwowane w próbkach KF wyizolowanych z osadów prefermentowanych z OŚ Płaszów i Kujawy

| Próbka | Obserwowane pasma [cm ⁻¹] | | | | | | | | | |
|---------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| Płaszów | 3290 | 2920 | 1700 | 1660 | 1550 | 1380 | 1150 | 1030 | 770 | 570 |
| Kujawy | 3280 | 2940 | 1715 | 1660 | 1550 | 1380 | 1130 | 1030 | 770 | 560 |

Widma KF pochodzących z Płaszowa i Kujawy mają pasma absorpcyjne w tych samych obszarach: 570 cm⁻¹, 770 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹, 1660 cm⁻¹, 1715 cm⁻¹, 2900 cm⁻¹ i 3300 cm⁻¹ (rys. 4.32.; tab. 4.36.).

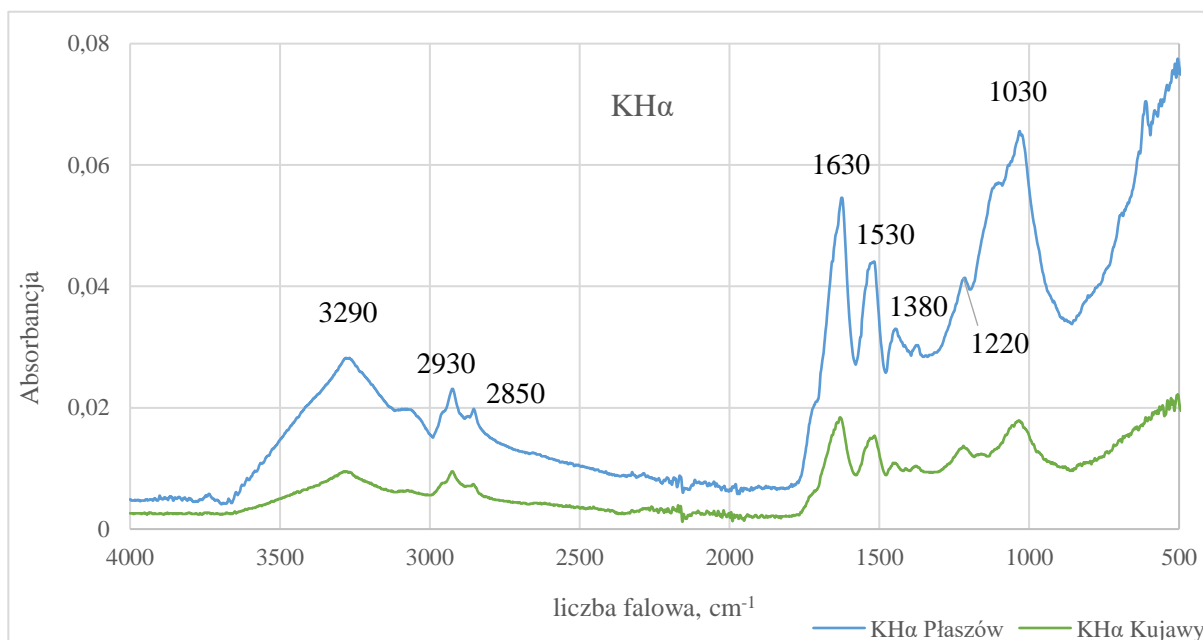
Omawiane KF posiadają szerokie pasma w zakresie 3430 – 2800 cm⁻¹, które wskazują na obecność grup hydroksylowych i elementów alifatycznych [Yang i in. 2014]. W podanym obszarze występują szczyty przy 3290 cm⁻¹ i 2920 cm⁻¹ dla KF OŚ Płaszów oraz przy 3280 cm⁻¹ i 2940 cm⁻¹ dla KF OŚ Kujawy. Intensywne pasmo absorpcyjne jest obserwowane w obszarze 1770 – 1560 cm⁻¹. Szczyty przy 1715 cm⁻¹ odpowiadają grupom kwasu karboksylowego, natomiast szczyty przy liczbie falowej 1660 cm⁻¹ w połączeniu ze szczytem przy 1550 cm⁻¹, świadczą o obecności struktur aromatycznych [Boguta i in. 2017]. Również równoczesne występowanie pasm przy 3280 cm⁻¹ i 1715 cm⁻¹ wskazuje na udział kwasów karboksylowych w strukturze KF.

Ponadto posiadają słabe pasma absorpcyjne: 1380 cm^{-1} , 770 cm^{-1} i 550 cm^{-1} , przy czym podane pasma są wyraźniejsze dla KF z OŚ Kujawy. Absorpcja przy 1380 cm^{-1} odpowiada asymetrycznemu rozciąganiu COO^- grup karboksylowych [Zhang i in. 2011, Anielak, Kłeczek i in. 2022], przy 770 cm^{-1} wskazuje na drgania C-H w ugrupowaniach aromatycznych i drganiach deformacyjnych płaszczyzny NH_2 [Pasieczna-Patkowska 2019, Enev i in. 2021, Shouliang i in. 2008], natomiast pasmo ze szczytem 550 cm^{-1} może świadczyć o drganiach rozciągających S–S w dwusiarczkach [Anielak, Kłeczek i in. 2022].

Wyraźne wąskie pasmo $1200 - 930\text{ cm}^{-1}$, ze szczytami przy 1150 cm^{-1} (OŚ Płaszów), 1130 cm^{-1} (OŚ Kujawy) i 1030 cm^{-1} , może być związane z rozciąganiem C–O, C–O–C polisacharydów, substancji polisacharyd podobnych, grup alkoholowych, eterów lub obecnością związków nieorganicznych np. drgań rozciągające pochodzące od związków siarki S=O [Stevenson 1994, Enev i in. 2014, Calace i in. 2006, Shouliang i in. 2008].

Widma badanych kwasów cechują się niewielkimi przesunięciami pasm absorpcyjnych, na przykład KF z OŚ Płaszów 1150 cm^{-1} , w odniesieniu do KF z OŚ Kujawy 1130 cm^{-1} . Różnice wynikają z obecności mikrozanieczyszczeń nieorganicznych, zawartość popiołu w omawianych kwasach wynosi $14,66\%$ dla OŚ Płaszów i $17,29\%$ dla OŚ Kujawy.

Kwasy huminowe alfa



Rys. 4.33. Widma IR dla $\text{KH}\alpha$ wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy

Tab. 4.37. Pasma absorpcyjne obserwowane w próbkach KH α wyizolowanych z osadów przefermentowanych z OŚ Płaszów i Kujawy

| Próbka | Obserwowane pasma [cm ⁻¹] | | | | | | | | | | |
|---------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Płaszów | 3280 | 2930 | 2850 | 1630 | 1530 | 1440 | 1380 | 1220 | 1100 | 1030 | 615 |
| Kujawy | 3290 | 2930 | 2880 | 1630 | 1530 | 1440 | 1380 | 1230 | - | 1030 | - |

Obserwuje się dużą zbieżność dla widma KH α Płaszów i KH α Kujawy (rys. 4.33.; tab. 4.37.), wskazującą na to wspólne pasma 1030 cm⁻¹, 1220 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹, 1530 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹, 2930 cm⁻¹ oraz 3280 cm⁻¹. Ponadto dla KH α obserwuje się obecność pasm przy 1100 cm⁻¹ i 615 cm⁻¹, co może być związane z obecnością mikrozanieczyszczeń. Omawiane próbki KH α cechowały się małą zawartością popiołu, wynosiła ona 2,98% (OŚ Kujawy) do 7,32% (OŚ Płaszów).

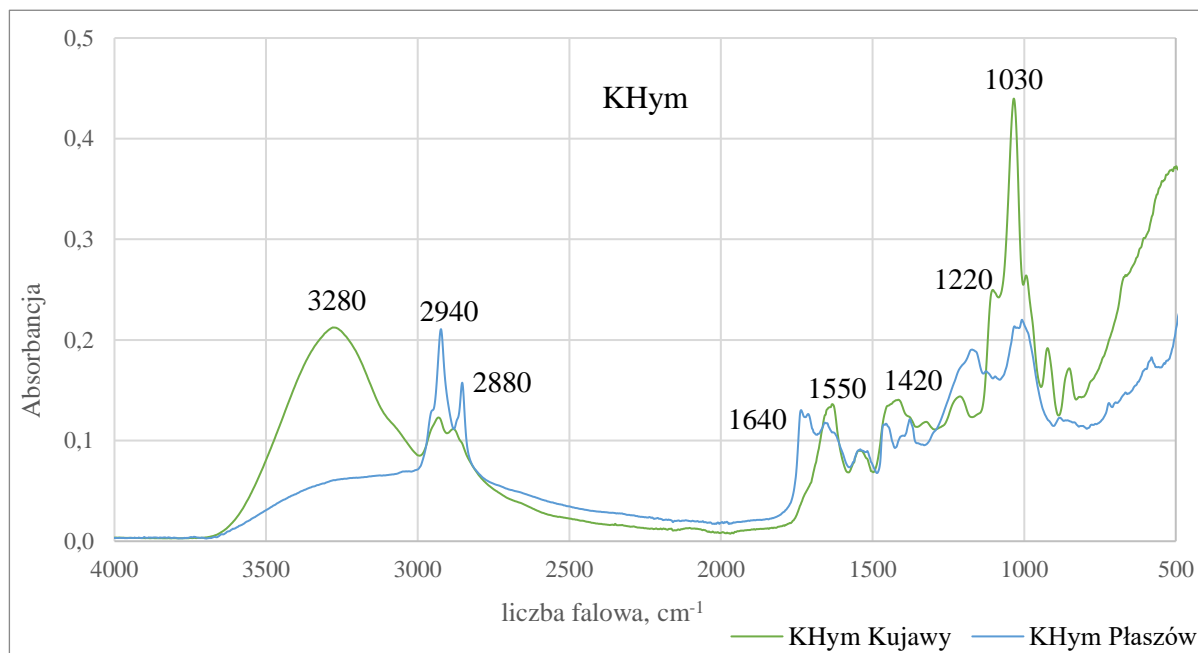
Szerokie pasmo przy liczbie falowej 3280 cm⁻¹ i 3290 cm⁻¹ odpowiada rozciąganiu O–H grupy alkoholowej i fenolowej oraz drganiom N–H grupy aminowej i/lub amidowej [Giovanela i in. 2004]. KH α ekstrahowane z osadów przefermentowanych charakteryzują się silnym alifatycznym pasmem absorpcji leżącym w rejonie 2930–2850 cm⁻¹. Absorpcja w tym zakresie świadczy o obecności asymetrycznego i symetrycznego drgania rozciągającego C–H grup -CH₃ i -CH₂ [Yang i in. 2014].

Silne pasma absorpcyjne przy 1630 cm⁻¹ i 1530 cm⁻¹ charakteryzują obecność struktur aromatycznych, w których występują szkieletowe drgania rozciągające C=C, drgania rozciągające C=O grup chinonowych i amidowych oraz drgania rozciągające COO⁻ w grupach karboksylowych [Rybachuk i in. 2016, Zhang i in. 2011]. Pasma przy 1440 cm⁻¹ przedstawia drgania zginające pochodzące od grup metylenowych, metylowych, izopropylowych lub wyższego rzędu grup butylowych [Kang i Xing 2005, Dai i in. 2006, Araujo i in. 2017, Huo i in. 2008, Anielak i Kłeczek 2022b]. Absorpcja przy 1380 cm⁻¹ i 1220 cm⁻¹ potwierdza obecność kwasów karboksylowych, które stwierdzono na podstawie drgań rozciągającym COO⁻, C–O oraz deformacyjnych O–H [Zhang i in. 2011, Anielak, Kłeczek i in. 2022].

Wyraźne wąskie pasmo ze szczytami przy 1030 cm⁻¹ i 1100 cm⁻¹ (OŚ Płaszów) może być związane z rozciąganiem C–O, C–O–C polisacharydów, substancji polisacharyd podobnych, grup alkoholowych, eterów lub obecnością związków nieorganicznych np. drgań rozciągające pochodzące od związków siarki S=O lub krzemionki Si–O [Stevenson 1994, Enev i in. 2014, Calace i in. 2006, Shouliang i in. 2008]. Pasma absorpcyjne

występujące dla KH α Płaszów ze szczytem 615 cm⁻¹ może świadczyć o drganiach rozciągających S–S w dwusiarczkach [Anielak, Kłeczek i in. 2022].

Kwasy hymatomelanowe



Rys. 4.34. Widma IR dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy

Tab. 4.38. Pasma absorpcyjne obserwowane w próbkach KHym wyizolowanych z osadów przefermentowanych z OS Płaszów i Kujawy

| Próbka | Obserwowane pasma [cm ⁻¹] | | | | | | | | | | |
|---------|---------------------------------------|--------------|------|------|------|--------------|------|------|-----|-----|-----|
| Płaszów | - | 2920 2850 | 1730 | 1660 | 1550 | 1460 1370 | 1170 | 1010 | - | - | 570 |
| Kujawy | 3280 | 2940 2880 | - | 1640 | 1550 | 1420 | 1220 | 1030 | 920 | 850 | - |

Na rys. 4.34. oraz w tabeli 4.38. przedstawiono pasma absorpcyjne występujące w próbkach KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych. Dla badanych KHym obserwuje się obecność szerokiego pasma absorpcyjnego w zakresie 3500 – 2800 cm⁻¹, przypisywane odpowiednio alifatycznym drganiom rozciągającym C-H i C=O. W przypadku KHym z OS Kujawy występują pasma ze szczytami przy 3280 cm⁻¹, 2940 cm⁻¹ i 2880 cm⁻¹, natomiast dla KHym z OS Płaszów przy 2920 cm⁻¹ i 2850 cm⁻¹.

Intensywne pasma absorpcyjne w obszarze 1770 – 1500 cm⁻¹ ze szczytami przy 1730 cm⁻¹ i 1710 cm⁻¹ dla KHym z OS Płaszów odpowiadają grupom kwasu karboksylowego, natomiast szczyty przy liczbie falowej 1660 cm⁻¹ i 1550 cm⁻¹ (Płaszów) oraz 1640 cm⁻¹ i 1550 cm⁻¹ (Kujawy) świadczą o obecności struktur aromatycznych [Boguta i in. 2017].

Pasmo 1640–1660 cm^{-1} jest znamienne dla wiązań podwójnych C=O, C=C (są to drgania rozciągające) ketonów, aldehydów, estrów i alkenów, w pierścieniach aromatycznych, w tym w strukturach ligninowych [Adani i Tambone 2005] oraz grup amidowych C=N i innych (w białkach) zawierających azot.

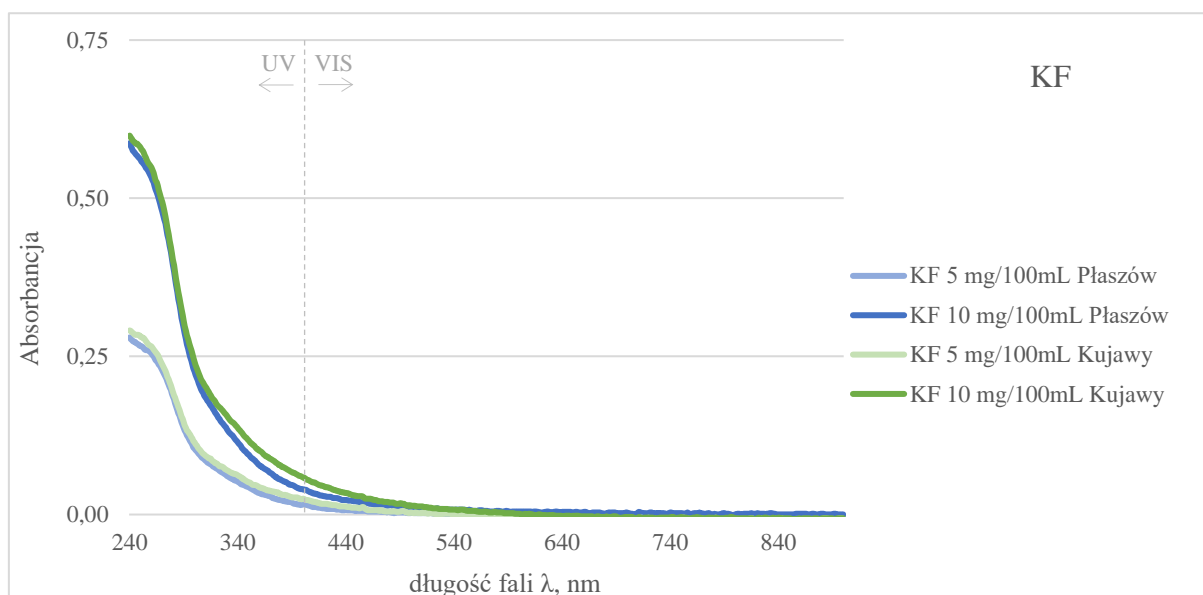
Absorpcja przy 1420 cm^{-1} i 1220 cm^{-1} (OŚ Kujawy) oraz 1460 – 1370 cm^{-1} i 1170 cm^{-1} (OŚ Płaszów) wskazuje na obecność drgań deformacyjnych O–H, zginających $-\text{CH}_3$ oraz rozciągających C–O i COO^- , co potwierdza obecność kwasów karboksylowych [Korshikov i in. 2017, Zhang i in. 2011, Anielak, **Kłeczek** i in. 2022].

W zakresie 1000 – 1100 cm^{-1} obserwowano dużą intensywność pasm absorpcyjnych, co było związane z wiązaniami rozciągającymi C–O polisacharydów, C–O–C eterów alkiloaromatycznych [Enev i in. 2014, Grube i in. 2006]. Dla KHym Płaszów wyróżnia się szczyt przy 1010 cm^{-1} , a dla KHym Kujawy wyraźny wąski szczyt przy 1030 cm^{-1} .

Wyraźne pasma absorpcyjne przy 920 cm^{-1} i 850 cm^{-1} obecne w widmie dla KHym z Kujaw może wynikać z drgań poza płaszczyzną grup C=O w COOH, połączonych wiązaniami wodorowymi oraz drgania poza płaszczyzną grup =C–H w ugrupowaniach aromatycznych [Pasiczna-Patkowska 2019]. Ponadto, dla KHym Płaszów obserwuje się pasmo ze szczytem 570 cm^{-1} , które może świadczyć o drganiach rozciągających S–S w dwusiarczkach [Anielak, **Kłeczek** i in. 2022].

Analiza widma w podczerwieni wskazuje, że wyekstrahowane substancje to kwasy humusowe. Analiza IR wykazała, że KHu zawierają grupy funkcyjne karboksylowe i hydroksylowe, które są nośnikami zanieczyszczeń jonododatnich. Ponadto, obecność elementów aromatycznych w strukturze badanych kwasów może świadczyć o możliwości sorpcji zanieczyszczeń organicznych [Anielak, **Kłeczek** i in. 2022].

4.4.4. Analiza widma w ultrafiolecie i świetle widzialnym UV-VIS

Kwasy fulwowe

Rys. 4.35. Widma UV-VIS KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy

KF wyekstrahowane z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i OŚ Kujawy cechują się zbliżoną charakterystyką widm absorbancji w zakresie UV-VIS. Obserwuje się monotoniczny wzrost wartości absorbancji wraz ze zmniejszaniem długości fali (rys. 4.35.). Kwasy humusowe wykazują absorbancję światła w zakresie UV (240-400 nm), przez wzgląd na obecność w swojej strukturze wiązań wielokrotnych oraz niewspółdzielonej pary elektronowej [Eshwar i in. 2017]. Czynnikiemami odpowiadającymi za barwę substancji humusowych są chromofory, należą do nich między innymi grupy C=C i C=O oraz auksochromy, takie jak C – OH i C – NH₂ [Stevenson 1994, Chen i in. 2002]. Absorbancja w zakresie UV-VIS może sugerować wysoką zawartość elementów aromatycznych lub polifenolowych w wyekstrahowanych KF [Chen i in. 2002, Schnitzer and Khan, 1972, Traina i in. 1990, Gu i in. 1995, 1996].

Dane zawarte w tabeli 4.39. pokazują, że omawiane KF cechują się zbieżnymi wartościami stosunku $A_{2/3}$. Dla KF z Płaszowa są to wartości 2,49 ($A_{254/300}$) i 6,06 ($A_{250/350}$), natomiast dla KF z Kujawy jest to 2,64 ($A_{254/300}$) i 5,91 ($A_{250/350}$). Wysokie $A_{2/3}$ świadczą o niskim stopniu kondensacji aromatycznej oraz obecności stosunkowo dużej ilości struktur alifatycznych [Yang i in. 2014], fakt ten potwierdza analiza elementarna, zwłaszcza wysoki stosunek atomowy H/C oraz O/C.

Tab. 4.39. Ilorazy wartości absorpcji UV-VIS dla KF wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy oraz dla KF z literatury

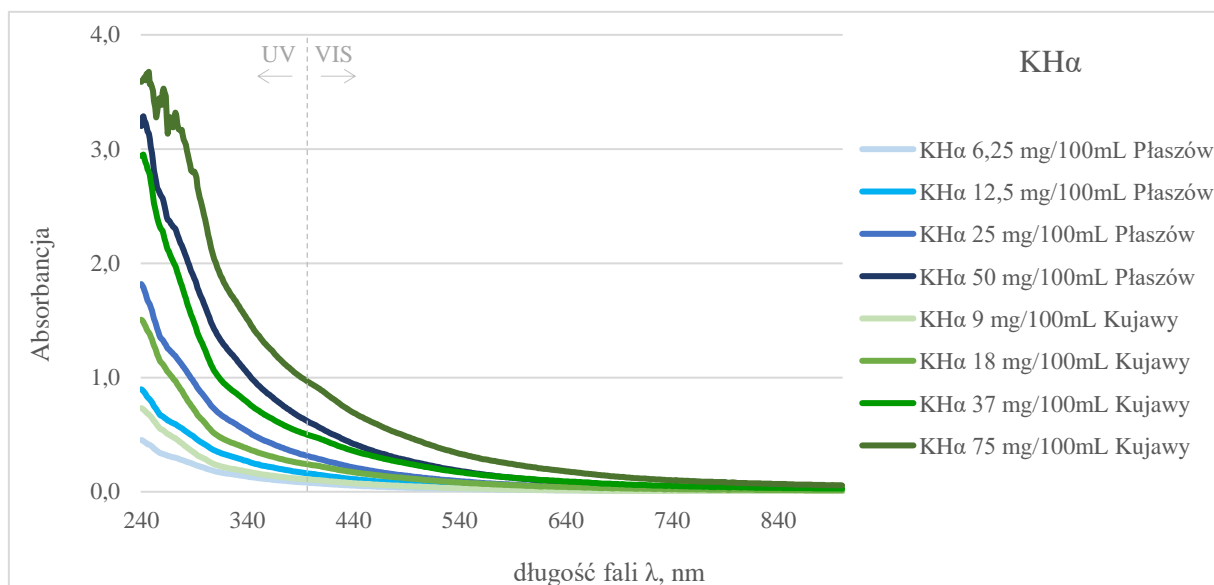
| Źródło | Współczynniki absorpcji światła – KF | | | |
|--------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| | iloraz długość fali λ/λ [nm] | | | |
| | $A_{2/3}$ 254/300 | $A_{2/3}$ 250/350 | $A_{4/6}$ 465/665 | $A_{4/6}$ 425/625 |
| KF – 1 | - | 3,39 | - | - |
| KF – 2 | - | 9,94 | - | - |
| KF – 3 | 1,71 | - | 2,04 | 2,90 |
| KF – 4 | 1,7 | - | 7,93 | - |
| KF – 5 | 1,7 | - | 6,56 | - |
| KF – 6 | - | - | - | 9,06 |
| KF – 7 | - | - | 6,0 – 18,5 | - |
| KF – Płaszów | 2,49 | 6,06 | 8,50 | 7,00 |
| KF – Kujawy | 2,64 | 5,91 | - | - |

1 – prefermentowany osad ściekowy [Li i in. 2017]
2 – prefermentowany osad ściekowy [Yang i in. 2014]
3 – ścieki oczyszczone OŚ Płaszów [Anielak i in. 2018]
4 – ścieki oczyszczone OŚ Jamno [Pempkowiak i in. 2008]
5 – ścieki oczyszczone OŚ Unieście [Pempkowiak i in. 2008]
6 – woda z rzeki Wisły [Pempkowiak i in. 2008]
7 – gleba [Kononova 1968]
Płaszów – osad prefermentowany OŚ Płaszów [dane własne]
Kujawy – osad prefermentowany OŚ Kujawy [dane własne]

Wartości współczynnika $A_{254/300}$ dla KF ekstrahowanych ze ścieków oczyszczonych trzech oczyszczalni wyniosły: dla KF z OŚ Płaszów 1,71 [Anielak i in. 2018], dla KF z OŚ Jamno i OŚ Unieście 1,7 [Pempkowiak i in. 2008]. Porównując dane literaturowe i wyniki własne, można wysnuć wniosek, że KF z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i OŚ Kujawy cechowały się wyższym stopniem kondensacji aromatycznych składników humusowych niż KF ze ścieków oczyszczonych. W literaturze dostępne są wyniki badań dotyczących KF otrzymanych z prefermentowanych osadów ściekowych. Dla analizowanych próbek kwasów, wartości $A_{250/350}$ były równe 3,39 i 9,94 [Li i in. 2017, Yang i in. 2014]. KF z OŚ Płaszów oraz z OŚ Kujawy cechują się wyższym stopniem humifikacji od KF ekstrahowanych przez Li i in. 2017, natomiast są mniej zhumifikowane i bardziej alifatyczne niż KF pozyskane przez Yang i in. 2014.

Wartości ilorazu $A_{4/6}$ dla KF z OŚ Płaszów kształtują się na poziomie 7,00 ($A_{465/665}$) i 8,50 ($A_{465/665}$). Wielkości te są minimalnie wyższe niż dla KF ze ścieków oczyszczonych z OŚ Unieście oraz OŚ Jamno [Pempkowiak i in. 2008], co może wskazywać na większy udział struktur alifatycznym w KF z osadów prefermentowanych. $A_{4/6}$ dla omawianych KF zawierają się w zakresach wartości tego ilorazu dla KF ekstrahowanych z gleby 6,0 – 18,5 [Kononova 1968].

Kwasy huminowe alfa



Rys. 4.36. Widma UV-VIS KHα wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy

Przedstawione na rys. 4.36. widmo dla KHα posiada typowy dla KHu przebieg krzywych absorbancji, oznacza to, że wraz ze wzrostem długości fali spada wartość absorbancji. Stosunkowo wysokie wartości absorbancji obserwowane dla widma KHα w zakresie UV, wiąże się z wysoką zawartością struktur aromatycznych [Chen i in. 2002], co potwierdza analiza składu elementarnego. Zgodnie z literaturą [Pempkowiak i in. 2008], w miarę zwiększającej się masy cząsteczkowej, postępującej kondensacją pierścieni aromatycznych oraz wzrostem ilorazu zawartości węgla aromatycznego do zawartości węgla alifatycznego, następuje zwiększenie się wartości absorbancji.

Analiza widma UV/VIS KHα pozwala na ich ocenę jakościową, którą można wykonać na podstawie ilorazów wartości absorbancji przy określonych długościach fal, tutaj wykorzystano ilorazy $A_{2/3}$, $A_{2/6}$ oraz $A_{4/6}$ (tab. 4.40.). Analiza elementarna wskazuje na dużą zbieżność składu KHα wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i OŚ Kujawy do KH opisywanych w literaturze. Podobieństwo składu elementarnego pozwala wnioskować o zbliżonym charakterze omawianych KHα oraz KH literaturowych. Porównywanie wartości wskaźników wyznaczonych dla KHα (OŚ Płaszów i OŚ Kujawy) i dla KH analizowanych w publikacjach naukowych wynika także z braku danych na temat KHα w literaturze krajowej i światowej.

Dla KHα Płaszów wartość współczynnika $A_{2/3}$ przyjmuje wartości 1,62 ($A_{254/300}$) i 3,27 ($A_{250/300}$), z kolei dla KHα Kujawy są to wielkości 1,83 ($A_{254/300}$) i 3,41 ($A_{250/300}$). Dla KH Kujawy iloraz $A_{254/300}$ jest równy 1,82 oraz $A_{254/300}$ wynoszący 3,47. Zbliżone wartości

otrzymali Li i in. 2017 i Yang i in. 2014 dla KH również ekstrahowanych z prefermentowanych osadów ściekowych 3,22 i 4,49, co może świadczyć o podobnym stopniu kondensacji aromatycznych składników humusowych i rozmiarze cząstek. KHα z OŚ Płaszów i OŚ Kujawy cechują się większymi wartościami $A_{2/3}$ niż KH pozyskane z kompostu (2,33) i gleby brunatnej (2,80) [Enev i in. 2014], może to wskazywać na minimalnie wyższy stopień humifikacji KHα z osadów prefermentowanych.

Tab. 4.40. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KHα wyekstrahowanych met. IHSS z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy

| Źródło | Współczynniki absorbancji światła – KHα | | | | |
|---------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | iloraz długość fali λ/λ [nm] | | | | |
| | $A_{2/3}$ 254/300 | $A_{2/3}$ 250/350 | $A_{2/6}$ 250/665 | $A_{4/6}$ 465/665 | $A_{4/6}$ 425/625 |
| KH – 1 | - | 3,22 | - | - | - |
| KH – 2 | - | 4,49 | - | - | - |
| KH – 3 | - | - | - | 5,17 – 6,00 | - |
| KH – 4 | - | - | - | 5,73 – 6,66 | - |
| KH – 5 | - | - | - | 4,06 – 4,78 | - |
| KH – 6 | - | - | - | 5,92 – 6,43 | - |
| KH – 7 | - | - | - | 7,0 | - |
| KH – 8 | - | - | - | 8,6 | - |
| KH – 9 | - | - | - | 3 – 5,8 | - |
| KH – 10 | - | - | - | < 6 | - |
| KH – 11 | - | 2,80 | - | 6,75 | - |
| KH – 12 | - | 2,33 | - | 6,46 | - |
| KHα – Płaszów | 1,62 | 3,27 | 41,41 | 4,66 | 4,95 |
| KHα – Kujawy | 1,83 | 3,41 | 44,44 | 4,67 | 4,93 |
| KH – Kujawy | 1,82 | 3,47 | 72,74 | 5,92 | 6,27 |

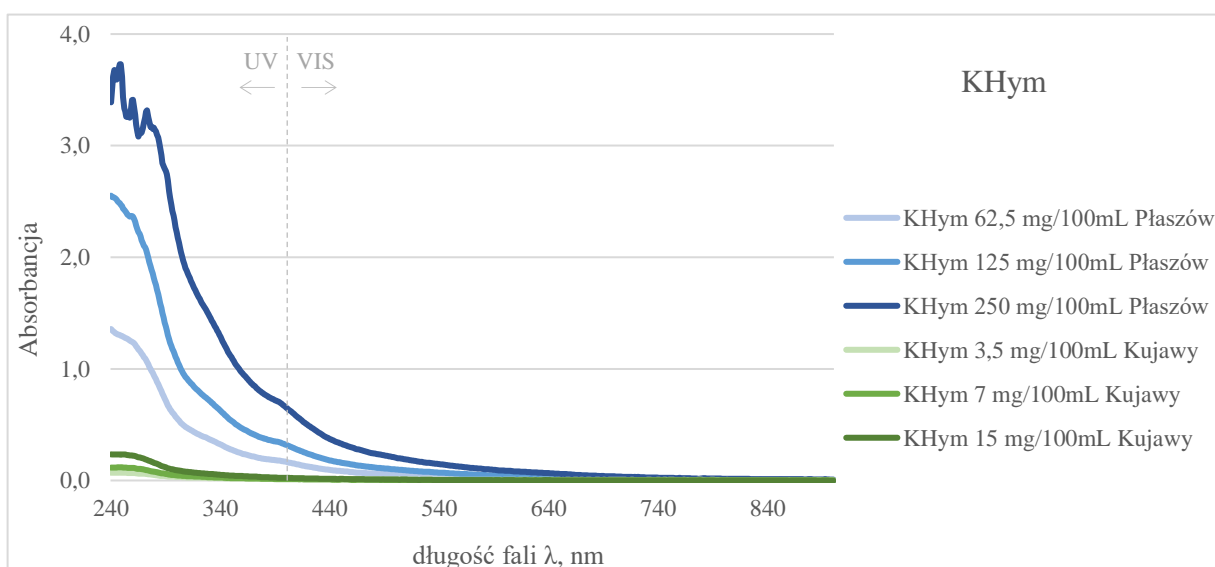
1 – prefermentowany osad ściekowy [Li i in. 2017]
2 – prefermentowany osad ściekowy [Yang i in. 2014]
3 – torf (różne rodzaje) [Rybachuk i in. 2016]
4 – torf (różne rodzaje) [Dmitrieva i in. 2017]
5 – spropel (różne rodzaje) [Gurova i in. 2020]
6 – węgiel brunatny [Khil'ko i in. 2019]
7 – stały osad pofermentacyjny z biogazowni [Niemiałkowska-Butrym i in. 2012]
8 – osad stały z oczyszczalni ścieków [Niemiałkowska-Butrym i in. 2012]
9 – gleba [Schnitzer i Khan 1972, Stevenson 1994]
10 – gleba [Kononova 1968]
11 – gleba brunatna [Enev i in. 2014]
12 – kompost [Enev i in. 2014]
Płaszów – osad prefermentowany OŚ Płaszów [dane własne]
Kujawy – osad prefermentowany OŚ Kujawy [dane własne]

Współczynnik $A_{4/6}$ określa stosunek substancji w początkowej fazie humifikacji do substancji będących w zaawansowanej humifikacji, wartość nie zależy od stężenia, lecz od pochodzenia materii organicznej [Niemiałkowska-Butrym i in. 2012].

Wartość tego ilorazu powinno się stosować w celu porównania K_{Hu} wyizolowanych z tych samych środowisk [Pempkowiak i in. 2008]. Dla omawianych K_{Hα} stosunek $A_{4/6}$ przyjmował zbliżone wartości dla kwasów wyekstrahowanych z obydwu oczyszczalni ścieków, co może świadczyć, że K_{Hα} z OŚ Płaszów i OŚ Kujawy charakteryzują się bardzo zbliżoną budową chemiczną cząsteczek. Wartość współczynnika $A_{4/6}$ dla K_{Hα} Płaszów $A_{4/6}$ przyjmuje wartości 4,66 ($A_{465/665}$) i 4,95 ($A_{425/625}$), natomiast dla K_{Hα} Kujawy są to wielkości 4,67 ($A_{465/665}$) i 4,93 ($A_{425/625}$). Podobne wartości $A_{4/6}$ uzyskano dla K_H z różnych rodzajów osadów spropelowych, była to wartość równa 4,06 – 4,78 [Gurova i in. 2020]. Powyższe dane zawierają się w zakresach zaproponowanych dla K_H ze środowisk lądowych przez Kononovą [Kononova 1968], gdzie $A_{4/6} < 6$ oraz Schnitzera i Khana [Schnitzer i Khan 1972], gdzie $A_{4/6}$ przyjmuje wartości od 3 do 5,8. Stosunek $A_{2/6}$ wyniósł 41,41 dla K_{Hα} Płaszów i 44,4 dla K_{Hα} Kujawy.

Kwasy hymatomelanowe

Dla omawianych K_{Hym} obserwuje się typowy dla K_{Hu} przebieg krzywych absorbancji w zakresie światła widzialnego i nadfioletu (rys. 4.37.), wraz ze zmniejszaniem długości fali następuje monotoniczny wzrost wartości absorbancji światła. Stosunkowo niskie wartości absorbancji występujące w przypadku próbek K_{Hym} z OŚ Kujawy (A_{240} : 3,5 mg/100mL = 0,07, A_{240} : 7 mg/100mL = 0,12, A_{240} : 15 mg/100mL = 0,23) mogą wynikać z małej zawartości elementów aromatycznych, które są głównym czynnikiem odpowiedzialnym za absorbancję w zakresie UV, przyczyną może być także niskie stężenie badanych próbek.



Rys. 4.37. Widma UV-VIS K_{Hym} wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy

Do oceny charakteru kwasów na podstawie widma UV-VIS zastosowano ilorazy $A_{2/3}$, $A_{2/6}$ oraz $A_{4/6}$ (tab. 4.41.), na podstawie których można wnioskować o masie cząsteczkowej, aromatyzacji, stopniu humifikacji badanych kwasów oraz o obecności substancji opornych na humifikację (np. ligniny).

Tab. 4.41. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KHym wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy

| Źródło | Współczynniki absorbancji światła – KHym | | | | |
|----------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | iloraz długość fali λ/λ [nm] | | | | |
| | $A_{2/3}$ 254/300 | $A_{2/3}$ 250/350 | $A_{2/6}$ 250/665 | $A_{4/6}$ 465/665 | $A_{4/6}$ 425/625 |
| KHym – 1 | - | - | - | 1,98 – 3,63 | - |
| KHym – 2 | - | - | - | 5,31 – 6,87 | - |
| KHym – 3 | - | - | - | 5,16 – 5,92 | - |
| KHym – 4 | - | - | - | 7,50 – 12,13 | - |
| KHym – Płaszów | 2,00 | 4,19 | 88,60 | 5,64 | 6,39 |
| KHym – Kujawy | 2,36 | 4,76 | 87,25 | 5,50 | 5,68 |

1 – torf (różne rodzaje) [Rybachuk i in. 2016]
 2 – torf (różne rodzaje) [Dmitrieva i in. 2017]
 3 – sapropel (różne rodzaje) [Gurova i in. 2020]
 4 – węgiel brunatny [Khil'ko i in. 2019]

KHym otrzymane z osadów prefermentowanych OŚ Płaszów i OŚ Kujawy cechowały się zbliżonymi wartościami współczynników absorbancji (tab. 4.41.), co świadczy o ich podobnej budowie chemicznej cząsteczek. Wielkość stosunku $A_{254/300}$ dla KHym Płaszów wynosiła 2,00, dla $A_{250/350}$ było to 4,19. Dla próbek KHym Kujawy wartości ilorazów kształtowały się na poziomie 2,36 ($A_{254/300}$) i 4,76 ($A_{250/350}$). Stosunkowo wysokie wartości $A_{2/3}$ wskazują niską masę cząsteczkową, niski stopień kondensacji aromatycznej oraz obecność znacznej ilości struktur alifatycznych w strukturze omawianych kwasów [Yang i in. 2014]. Współczynnik $A_{2/6}$ był równy 88,6 dla KHym Płaszów i 87,25 dla KHym Kujawy. Wartość stosunku współczynnika $A_{4/6}$ dla KHym Płaszów $A_{4/6}$ była równa 5,64 ($A_{465/665}$) i 6,39 ($A_{425/625}$), z kolei dla KHym Kujawy są to wielkości 5,50 ($A_{465/665}$) i 5,68 ($A_{425/625}$). Na podstawie wielkości współczynnika, który dla badanych KHym kształtował się na podobnym poziomie, można wnioskować o małej dojrzałości ekstrahowanych kwasów [Chen i in. 1977, Gonet i Wegner 1990] oraz zbliżonym stopniu humifikacji i aromatyzacji KHym [Pempkowiak Kupryszewski 1980]. Zgodnie z literaturą porównywalne wartości $A_{465/665}$ jak dla KHym z prefermentowanych osadów ściekowych występują dla KHym z różnych rodzajów torfu ($A_{4/6} = 5,31 - 6,87$) [Dmitrieva i in. 2017] oraz osadów sapropelowych ($A_{4/6} = 5,16 - 5,92$) [Gurova i in. 2020].

4.4.5. Analiza termogravimetryczna

Na podstawie krzywych TGA, dla poszczególnych próbek kwasów, wyznaczono zakresy temperaturowe, w których występuje utrata masy próbki. Zgodnie z literaturą dotyczącą analizy termogravimetrycznej i termogravimetrii różnicowej wykonanej dla KHu, powiązано określone zakresy temperatury z reakcjami przyczyniającymi się do zmiany masy próbki (tab. 4.42.).

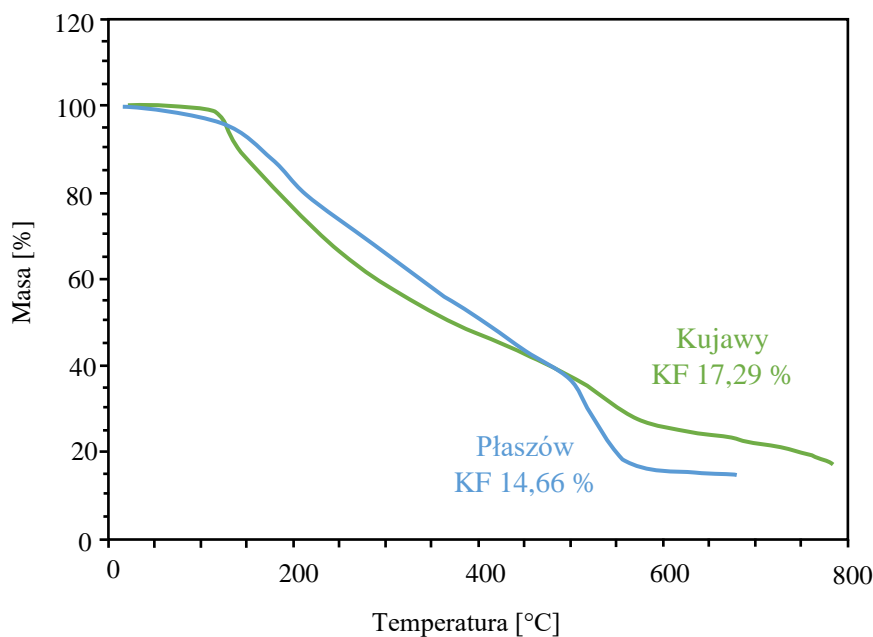
Tab. 4.42. Procesy, w następstwie których następuje utrata masy próbki KHu wraz z zakresami temperatury

| Temperatura [°C] | Proces |
|------------------|---|
| 30 – 220 | Parowanie wody fizycznie zaadsorbowanej i wbudowanej strukturalnie w cząstki organiczne |
| 100 – 430 | Degradacja węglowodanów, grup funkcyjnych, termiczne odwodnienie struktur alifatycznych |
| < 350 | Termiczne odwodnienie hydroksylowanych struktur alifatycznych z wytworzeniem niskocząsteczkowych alkoholi |
| 250 – 430 | Rozkład prostych i nietrwałych struktur organicznych takich jak grupy funkcyjne (karbonylowe, karboksylowe, fenolowe, metylowe, metylenowe), wiązania alkoholowych, polisacharydowe C-O, proste związki aromatyczne (składniki biodegradowalne), rozkład węglowodanów obecnych w strukturze humusowej oraz długołańcuchowych węglowodorów alifatycznych |
| 200 – 500 | Termicznie indukowane utlenianie składników organicznych ze wzrostem stabilności termicznej |
| 300 – 450 | Degradacja monomerów ligniny |
| 380 – 500 | Dysocjacja i rozpad struktur wielonienasyconych oraz eliminacja wodoru poprzez kraming heterocyklicznych grup tlenowych |
| 350 – 650 | Utlenianie i polikondensacja struktur aromatycznych, termiczna degradacja jąder aromatycznych, rozkład struktur aromatycznych, rozszczepienie wiązań C-C |
| 420 – 475 | Degradacja związków azotu (np. materiał białkowy), degradacja długołańcuchowych węglowodorów |
| 430 – 650 | Rozkład związków azotu, długołańcuchowych węglowodorów, struktur aromatycznych, poliaromatycznych i poliheterocyklicznych, rozerwanie wiązań C-C |
| 500 – 650 | Degradacja związków alkiloaromatycznych i dimerów ligniny |
| 500 – 800 | Rozkład acyklicznych struktur węglowych |
| 630 – 950 | Rozkład tlenków mineralnych i węglanów w materii organicznej |

Na podstawie: Boguta i in. 2017, Calace i in. 2006, Campanella i in. 1990, Dell'Albate 2002, 2003, Ioselis i in. 1985, Kara i in. 2020, Kučerik i in. 2006, Moraes 2011, Peuravuori i in. 1999, Rosa i in. 2005, Santos i in. 2018, Trompowsky i in. 2005, Zhang i in. 2011.

Kwasy fulwowe

Na rys. 4.38. przedstawiono termogram dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów i OŚ Kujawy. Przebieg krzywych TGA jest w dużej mierze zbieżny dla analizowanych kwasów. Na podstawie termogramu można wyróżnić trzy zakresy temperatur, w których obserwuje się zmianę masy próbki KF.

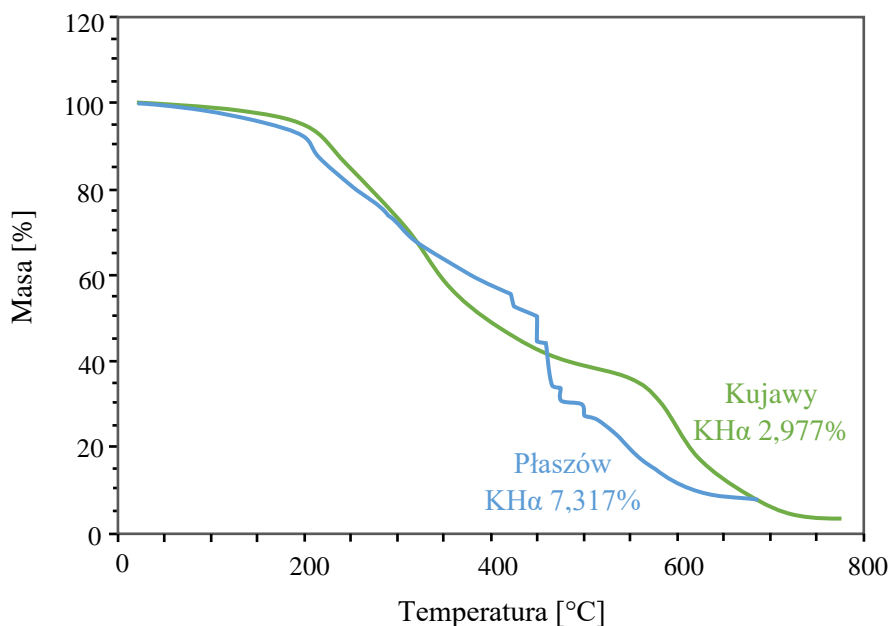


Rys. 4.38. Krzywe TGA dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy

W pierwszym zakresie do 120 – 140 °C, następuje ubytek masy równy 3 – 5% wynikający z parowania wody fizycznie zaadsorbowanej wbudowanej w cząsteczki organiczne [Boguta i in. 2017, Zhang i in. 2011]. Drugi zakres (do temperatury 550 – 580°C) charakteryzuje się największym spadkiem masy, wynoszącym od 72 do 78%. Zgodnie z literaturą [Campanella i in. 1990, Kučerík i in. 2006, Zhang i in. 2011], od 120 do 400°C ma miejsce termiczna degradacja składników organicznych, w tym grup funkcyjnych, wiązań polisacharydowych C–O, węglowodanów oraz prostych struktur aromatycznych. W zakresie temperatur do 350°C następuje termiczne odwodnienie struktur alifatycznych [Dell’Abate i in. 2002, 2003, Boguta i in. 2017, Zhang i in. 2011], natomiast powyżej 350°C następuje rozkład struktur aromatycznych i rozszczepienie wiązań C – C oraz wzrasta stabilność termiczna próbki [Zhang i in. 2011]. Trzeci zakres temperaturowy dla KF z OŚ Kujawy występuje w zakresie 580 – 800°C, natomiast dla KF z OŚ Płaszów jest to przedział 550 – 700°C. Utrata masy próbki jest tutaj związana z degradacją związków azotu [Kučerík i in. 2006, Zhang i in. 2011, Dell’Abate i in. 2002, 2003], dla KF z Kujawy masa zmniejszyła się w tym obszarze o 10%, a dla KF z Płaszowa była to strata 2% masy próbki. Obserwowana różnica prawdopodobnie jest związana z inną temperaturą, do której prowadzono proces podgrzewania próbki.

Zawartość popiołu była zbliżona w obydwu badanych próbkach, wyższa wartość równa 17,29% wystąpiła w KF Kujawy, natomiast w KF Płaszów pozostałość nieorganiczna wyniosła 14,66%.

Kwasy huminowe alfa



Rys. 4.39. Krzywa TGA dla KHA wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy

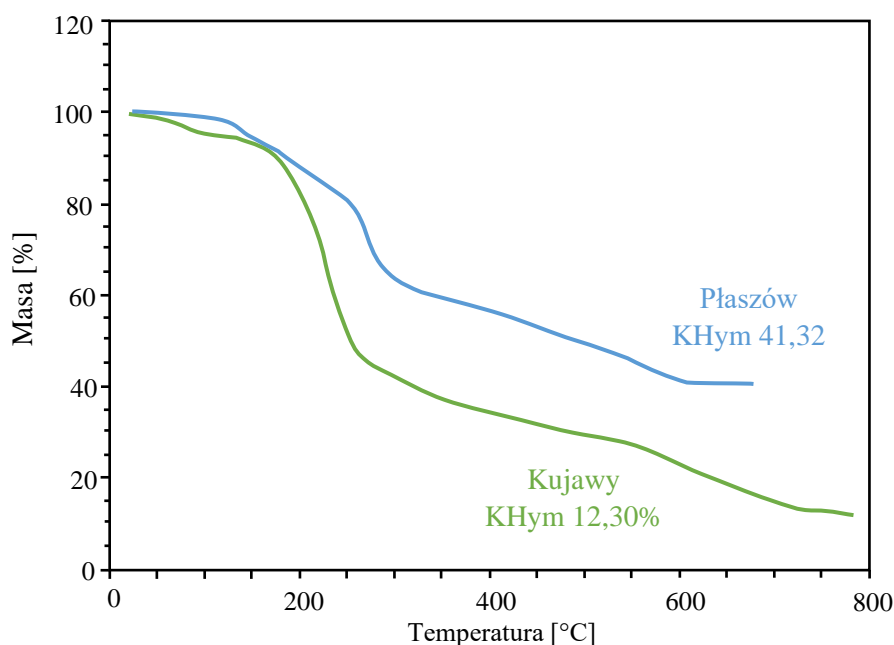
Dla próbek KHA obserwuje się trzy zakresy temperaturowe utraty masy (rys. 4.39.). W pierwszym zakresie (do 200°C), wyróżnionym na podstawie termogramów, obserwuje się utratę masy próbki związaną z parowaniem wody, dla KHA wyniosła ona 6 – 9%. W drugim zakresie (do 600 – 680°C) następuje największy ubytek masy wynoszący od 80 do 88%, przy czym wartość większa jest przypisywana KHA z OŚ Kujawy. Od temperatury 200 do 350°C następuje termiczny rozkład prostych i nietrwałych struktur organicznych, takich jak grupy funkcyjne, węglowodany, wiązania polisacharydowe, proste struktury aromatyczne oraz ugrupowania alifatyczne [Santos i in. 2018, Campanella i in. 1990]. Największe różnice w przebiegu krzywych TGA dla KHA występują w zakresie 450 – 600°C. Ubytek masy w tym zakresie wiąże się z degradacją bardziej stabilnych struktur, jakie stanowią jądra aromatyczne [Trompowsky i in. 2005]. Dla KHA Płaszów trzeci zakres występował powyżej temperatury 550°C, natomiast dla KHA Kujawy była to wartość > 680°C. Zmniejszenie masy próbki w tym zakresie było niewielkie dla badanych kwasów i wynosiło 3%. Spadek masy może tutaj wynikać z degradacji związków azotu oraz alicyklicznych struktur węglowych [Calace i in. 2006].

Zawartość popiołu w badanych próbkach określona na podstawie analizy TGA jest niska, w KHA Płaszów wyniosła 7,32%, natomiast w KHA Kujawy było to 2,98%.

Kwasy hymatomelanowe

Krzywa TGA dla próbek KHym (rys. 4.40.) cechuje się występowaniem trzech zakresów temperaturowych ubytku masy. Spadek masy w pierwszym zakresie (do 120 – 160°C) wynosi 2,5 – 8% i jest związany z odwodnieniem, w trzecim zakresie (od 600 – 700°C) zmniejszenie masy próbki wynika z degradacją związków azotu i jest równe 1% [Peuravuori i in. 1999, Kučerík i in. 2006]. Największy ubytek masy równy 55 - 78%, obserwuje się w drugim w zakresie temperatur, tj. 120 – 600°C dla KHym Płaszów i 160 – 700°C dla KHym Kujawy. Silnie alifatyczny charakter KHym może wpływać na wyraźny ubytek masy w zakresie 160 – 270°C, gdzie następuje zmniejszenie masy wywołane degradacją ugrupowań alifatycznych [Kara i in. 2020]. Zmiana masy od 120 do 350°C widoczna na termogramie związana jest także z termicznym rozkładem grup funkcyjnych (karboksylowych, karbonylowych, fenolowych, alkoholowych, metylenowych, amidowych i aminowych) oraz degradacja związków polisacharydowych C – O i węglowodanów [Boguta i in. 2017, Campanella i in. 1990, Esteves i Duarte 1999, Dell’Abate i in. 2002, 2003].

W KHym Płaszów obserwuje się bardzo wysoką zawartość popiołu równą 41,3%, w przypadku KHym Kujawy pozostałość nieorganiczna jest znacznie niższa i wynosi 12,30%.



Rys. 4.40. Krzywa TGA dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy

4.4.6. Ilości otrzymanych kwasów humusowych

Dane dotyczące ilości otrzymanych K_{Hu} zestawiono w tabeli 4.43. Osad przefermentowany z OŚ Płaszów, stanowiący materiał wyjściowy do badań cechował się suchą masą wynoszącą 4,85%, natomiast dla osadu z OŚ Kujawy była to wartość niższa równa 3,58%. Ilości poszczególnych frakcji przeliczone zostały na suchą masę osadu. KF wyekstrahowano z osadów obydwu oczyszczalni w podobnych ilościach, był to zakres od 5,07 g/kg_{sm} (Płaszów) do 5,30 g/kg_{sm} (Kujawy). Uzyskano stosunkowo wysoką ilość KH α , w przypadku osadów z OŚ Płaszów było to 74,72 g/kg_{sm}, dla osadów z OŚ Kujawy wartość była niższa i wynosiła 61,06 g/kg_{sm}. Największą różnicę w pozyskanych ilościach kwasów obserwuje się dla frakcji KH_{ym}, których zawartość wahała się w zakresie od 5,25 g/kg_{sm} (Kujawy) do 43,66 g/kg_{sm} (Płaszów).

Tab. 4.43. Ilości K_{Hu} wyekstrahowanych z osadów OŚ Płaszów i Kujawy, podane w przeliczeniu na suchą masę osadu

| Frakcja SH | Płaszów | Kujawy |
|------------------|---------------------------------------|--------|
| | Ilość kwasów [g/kg _{sm}] | |
| KF | 5,07 | 5,30 |
| KH α | 74,72 | 61,06 |
| KH _{ym} | 43,66 | 5,25 |
| KH | - | 49,70 |
| sucha masa | 4,85 | 3,58 |

4.5. Opis i charakterystyka substancji humusowych wyekstrahowanych metodą autorską z osadów przefermentowanych

SH wyekstrahowałam według metody autorskiej opisanej w zgłoszeniu patentowym nr P.441242 [Anielak, Kłeczek, Łuszczek 2022]. Źródło SH stanowiły osady przefermentowane pobrane z WKF oczyszczalni ścieków komunalnych Kujawy w Krakowie. W wyniku ekstrakcji otrzymałam wodny roztwór zawiesiny SH (mieszanka KF + KH + Hu). Uzyskany roztwór o stężeniu 67,5 g/L SH, został poddany analizie jakościowej i testom fitotoksyczności. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że 100 g suchego produktu SH można pozyskać z wilgotnego osadu o objętości $V = 32$ L. Produkt SH można stosować w postaci płynnej lub stałej (po odparowaniu wody), np. w postaci proszku lub granulatu.

W dysertacji przedstawiłam skład elementarny oraz zawartość mikrozanieczyszczeń w osadzie przefermentowanym (pkt. 4.6.2) i w uzyskanym produkcie SH (pkt. 4.6.3). W pkt. 4.6.4 zestawiałam informacje dotyczące badań nad obecnością patogenów w próbkach SH. Ocenę przydatności otrzymanych SH do celów nawozowych, wykonaną na podstawie testów fitotoksyczności oraz analizy statystycznej wyników opisałam w pkt. 4.6.5.

4.5.1. Charakterystyka osadu przefermentowanego stanowiącego materiał do ekstrakcji SH

W tabeli 4.44. przedstawiono skład elementarny osadu przefermentowanego stanowiącego źródło SH ekstrahowanych metodą autorską. Osad podczas przygotowania do procesu ekstrakcji był wirowany z prędkością 4000 obr./min. Procentowy udział węgla w osadzie był równy 51,07%, tlenu 33,39%, azotu 8,54% oraz wodoru 7,00%. Zawartość popiołu wyniosła 46,15%. Skład pozostałości mineralnej zestawiono w tab. 4.45.

Tab. 4.44. Skład elementarny osadu przefermentowanego OŚ Kujawy

| Osad przefermentowany – Kujawy | | | | | |
|------------------------------------|------|------|-------|-----------------------|-------------------------------|
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | | | | Zawartość popiołu [%] | Prędkość wirowania [obr./min] |
| C | H | N | O | | |
| 51,07 | 7,00 | 8,54 | 33,39 | 46,15 | 4000 |

Spośród oznaczonych mikrozanieczyszczeń nieorganicznych, pierwiastki o największym stężeniu w badanym osadzie przefermentowanym to: potas (57 709 $\mu\text{g/g}$), fosfor (42 078 $\mu\text{g/g}$), wapń (18 656 $\mu\text{g/g}$), żelazo (5 436 $\mu\text{g/g}$) magnez (3 560 $\mu\text{g/g}$) oraz

glin (1 376 $\mu\text{g/g}$). Osad zawierał niewielkie ilości takich metali ciężkich jak cynk (247 $\mu\text{g/g}$), miedź (48 $\mu\text{g/g}$), chrom (47 $\mu\text{g/g}$), mangan (33 $\mu\text{g/g}$) oraz nikiel (8 $\mu\text{g/g}$).

Tab. 4.45. Mikrozanieczyszczenia w osadzie przefermentowanym OŚ Kujawy

| Symbol | Gęstość [g/cm^3] | Osad przefermentowany Kujawy | |
|----------------|-----------------------------|--|--|
| | | Stężenie [$\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$] | |
| K | 0,89 | 57 709 | |
| Ca | 1,55 | 18 656 | |
| Mg | 1,738 | 3 560 | |
| P | 1,823 | 42 078 | |
| Sr | 2,64 | 65 | |
| Al | 2,70 | 1 376 | |
| Ba | 3,51 | 30 | |
| Metale ciężkie | | | |
| Zn | 7,14 | 247 | |
| Cr | 7,15 | 47 | |
| Mn | 7,21 | 33 | |
| Fe | 7,874 | 5 436 | |
| Ni | 8,908 | 8 | |
| Cu | 8,96 | 48 | |

4.5.2. Charakterystyka SH wyekstrahowanych metodą autorską

Skład elementarny oraz ilorazy atomowe SH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych zgodnie z metodą autorską został przedstawiony w tab. 4.46. Porównując dane dotyczące materiału wyjściowego zawarte w tab. 4.44. oraz wyniki otrzymane dla produktu SH, wykazano, że skład elementarny obu substancji jest w dużej mierze zbieżny. W osadzie przefermentowanym obserwuje się wyższą zawartość węgla, równą 51,07%, natomiast w SH jest to 50,06%. Z kolei procentowy udział wodoru jest wyższy w SH, gdzie wynosi 7,92%, niż w osadzie, w którym jest to wartość 7,00%. Zawartość tlenu w SH była na poziomie 33,49%, natomiast azotu 8,53%.

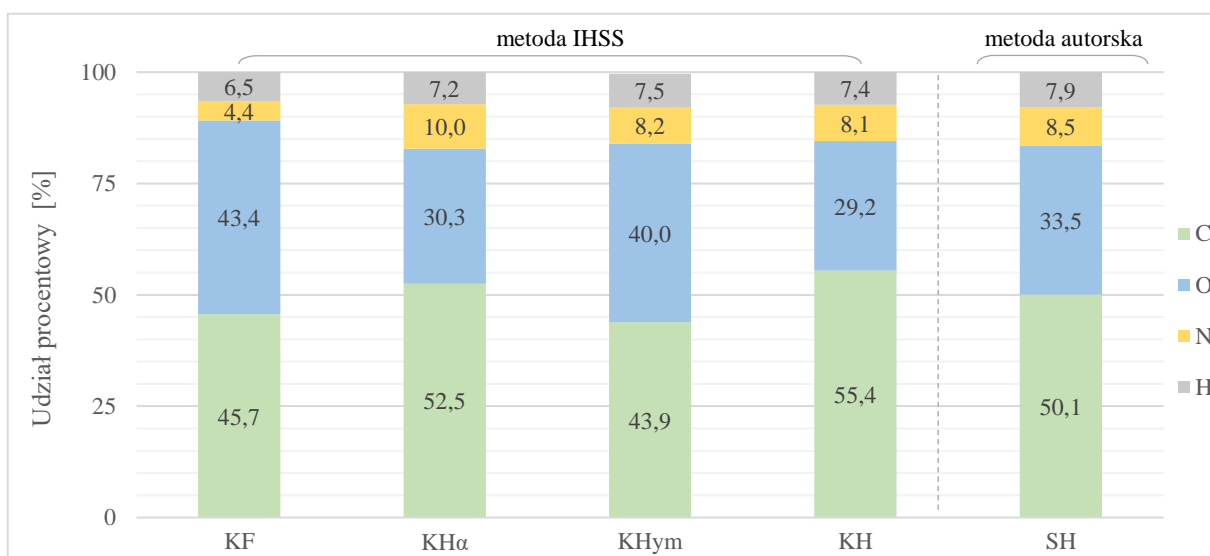
Wyraźną różnicę pomiędzy osadem przefermentowanym a wyekstrahowanymi SH, obserwuje się w zawartości popiołu, w osadzie było to 46,15%, natomiast dla SH jest to wartość znacznie niższa, równa 27,31%. Na podstawie wyników, można stwierdzić, że ekstrakcja SH metodą autorską przyczynia się do redukcji mikrozanieczyszczeń nieorganicznych w otrzymywanym produkcie SH w stosunku do materiału wyjściowego, jakim był osad przefermentowany.

Tab. 4.46. Skład elementarny i ilorazy atomowe SH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy metodą autorską

| SH – Kujawy | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|-------|---------------------|------|------|------|-----------------------|
| Zawartość w masie bezpopielnej [%] | | | | Ilorazy atomowe [-] | | | | Zawartość popiołu [%] |
| C | H | N | O | O/C | H/C | C/N | O/H | |
| 50,06 | 7,92 | 8,53 | 33,49 | 0,50 | 1,90 | 6,84 | 0,26 | 27,31 |

Iloraz O/C wynosi 0,50, co oznacza, że otrzymane SH zawierają głównie frakcje o strukturze aromatycznej typowej dla KH. Mała wartości O/C wynika z dużej zawartości węgla, przy stosunkowo niskiej zawartości tlenu. Wskaźniki te mogą świadczyć o niskiej polarności grup alifatycznych [Anielak, **Kłeczek**, Łuszczek 2023] i wysokiej hydrofobowości omawianych SH. Iloraz C/N wynosi 6,84 dla omawianych SH. Zbliżone wartości ilorazu obserwuje się dla KH α wyekstrahowanych metodą IHSS, gdzie C/N były równe 6,68 (Płaszów) i 6,16 (Kujawy). Wartość C/N równa 6,84, wynika z dużej zawartości azotu w badanych substancjach.

Na rys. 4.41. zestawiono skład elementarny poszczególnych frakcji KHu otrzymanych metodą IHSS oraz SH wyizolowanych według metody autorskiej. Analiza składu SH wykazała, że zastosowanie metody autorskiej daje produkt zbliżony do KHu wyekstrahowanych zgodnie z zaleceniami IHSS.



Rys. 4.41. Skład elementarny SH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy metodą IHSS oraz metodą autorską

Udział procentowy węgla w SH otrzymanych metodą autorską wynoszący C = 50,1%, jest porównywalny jak w KH α wyekstrahowanych według IHSS, gdzie C = 52,5%. Obserwuje się dużą zbieżność zawartości tlenu w produkcie SH, gdzie O = 33,5% oraz w

KH α (O = 30,3%) i w KH (O = 29,2%). Występują zbieżne ilości azotu w strukturze SH uzyskanych metodą autorską (N = 8,5%) oraz w KHym (N = 8,2%), KH (N = 8,1%) i KH α (N = 10,0%) otrzymanych według IHSS. Obecność wodoru jest bardzo zbliżona dla wszystkich frakcji przedstawionych na rys. 4.41. Różnice pomiędzy zawartością wodoru w produkcie SH (H = 7,9%), a KHym (H = 7,5%), KH (H = 7,4%) i KH α (H = 7,2%), wynoszą mniej niż 1 punkt %. SH wyekstrahowane metodą autorską, pod względem składu elementarnego, są najbardziej podobne do KH oraz KH α , natomiast najmniej do KF oraz KHym otrzymanych według zaleceń IHSS.

Dane przedstawione w tabelach 4.44 – 4.47. pozwalają szczegółowo przeanalizować, jak ekstrakcja SH z osadu prefermentowanego metodą autorską wpływa na skład elementarny oraz jakie mikrozanieczyszczenia są łatwo usuwane w danym procesie, a które pozostają w produkcie końcowym.

Tab. 4.47. Mikrozanieczyszczenia w SH wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych OŚ Kujawy metodą autorską

| Symbol | Gęstość [g/cm ³] | SH Kujawy | |
|----------------|------------------------------|--|--|
| | | Stężenie [$\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$] | |
| K | 0,89 | 36 559 | |
| Ca | 1,55 | 5 133 | |
| Mg | 1,738 | 524 | |
| P | 1,823 | 29 222 | |
| Sr | 2,64 | 31 | |
| Al | 2,70 | 2 221 | |
| Ba | 3,51 | 25 | |
| Metale ciężkie | | | |
| Zn | 7,14 | 415 | |
| Cr | 7,15 | 51 | |
| Mn | 7,21 | 21 | |
| Fe | 7,874 | 6 761 | |
| Ni | 8,908 | 32 | |
| Cu | 8,96 | 53 | |

W przypadku pierwiastków takich jak Mg, Ca, Sr, K, Mn, P oraz Ba obserwuje się zmniejszenie ich ilości – wyższą ich zawartość w osadzie prefermentowanym i znacznie niższą w wyekstrahowanych SH (tab. 4.47). Zawartość K w SH jest stosunkowo wysoka (36 559 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$), ale niższa niż w osadzie (57 709 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$), spadła także ilość P z 42 078 do 29 222 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$. W wyekstrahowanych SH następuje zmniejszenie zawartości Ca o 72% (5 133 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$) w stosunku do ilości Ca w osadzie pofermentacyjnym (18 656 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$). W przypadku Mg redukcja zawartości w SH wynosi 85% (3 560 do 524 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$), natomiast dla Sr jest to wartość równa 52% (65,0 do 31,0 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$). Obserwuje się także wyraźne zmniejszenie ilości

Mn w SH ($21 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$) w stosunku do osadu ($33 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$). Dla Ba wartości są podobne w osadzie ($30,0 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$) i w SH ($25,0 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$).

Jednocześnie warunki ekstrakcji sprzyjają wymywaniu Fe, Al i Zn z osadu. Zawartość Fe zwiększyła się z $5\,436 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$ w osadzie prefermentowanym do $6\,761 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$ w otrzymanym produkcie SH. Obecność Al była na poziomie $1\,376 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$ w osadzie i wzrosła do $2\,221 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$ w SH. Ilość Zn wyniosła $247 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$ w osadzie, podczas gdy w analizowanej próbce SH była to wartość równa $415 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$. Nie udało się obniżyć stężeń Cu, Cr i Ni, których zawartość w osadzie prefermentowanym wyniosła odpowiednio $48 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$, $47 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$ i $8 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$, podczas gdy obecność tych pierwiastków w SH była na poziomie $\text{Cu} = 53 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$, $\text{Cr} = 51 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$ oraz $\text{Ni} = 32 \mu\text{g/g}_{\text{sm}}$.

Na rynku dostępne są różne produkty nawozowe na bazie SH, jednym z nich jest Humiagra (producent Agraplant). Produkt stanowi mieszaninę KF i KH oraz ich soli, powstaje metodami hydrolityczno-oksydacyjnego rozkładu lignosulfonianu. Humiagra zawiera w masie bezpopielnej 55,34% węgla, 38,13% tlenu, 5,19% wodoru oraz 1,34% azotu. Zawartość popiołu w produkcie handlowym wyniosła 38,13%, a skład mikrozanieczyszczeń nieorganicznych przedstawiono w tab. 4.48.

Tab. 4.48. Mikrozanieczyszczenia w produkcie handlowym HumiAgra

| Symbol | Gęstość [g/cm^3] | HumiAgra |
|----------------|-----------------------------|--|
| | | Stężenie [$\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$] |
| K | 0,89 | 76 405 |
| Na | 0,97 | 1 636 |
| Ca | 1,55 | 992 |
| Mg | 1,738 | 150 |
| B | 2,34 | 202 |
| Sr | 2,64 | 6 |
| Al | 2,70 | 31 |
| Ba | 3,51 | 2 |
| Metale ciężkie | | |
| Zn | 7,14 | 157 |
| Mn | 7,21 | 165 |
| Fe | 7,874 | 47 |
| Co | 8,90 | 101 |
| Cu | 8,96 | 776 |

SH wyekstrahowane metoda autorską cechują się znacznie wyższą zawartością wodoru (7,92%) i azotu (8,53%), niż HumiAgra, dla której były to ilości $\text{H} = 5,19\%$ i $\text{N} = 1,34\%$. Produkt HumiAgra miał więcej węgla (55,34%) i tlenu (38,13%) niż SH z osadu prefermentowanego, odpowiednio 33,49% i 50,06%. Dużą różnicę pomiędzy

charakterystyką obu produktów obserwuje się w przypadku zawartości popiołu, który jest wyznacznikiem ilości zanieczyszczeń nieorganicznych. Dla HumiAgy było to 38,13%, podczas gdy w SH otrzymanych metodą autorską była to znacznie niższa wartość, równa 27,31%.

Produkt handlowy był silnie zanieczyszczony jonami K (76 405 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$) oraz Na (1 636 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$), prawdopodobnie ze względu na zastosowaną metodę otrzymywania SH. HumiAgra zawiera więcej Cu (776 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$) i Mn (165 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$) niż SH z osadów przefermentowanych, dla których Cu = 53 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$ i Mn = 21 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$. Ponadto HumiAgra zawiera Co w ilości 101 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$, SH otrzymane metodą autorską nie zawierają tego pierwiastka.

W SH otrzymanych z osadów przefermentowanych stężenie Fe (6 761 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$), Al (2 221 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$) oraz Zn (415 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$) jest dość wysokie, dla HumiAgy są to wartości zdecydowanie mniejsze, równe Fe = 47 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$, Al = 31 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$ oraz Zn = 157 $\mu\text{g/g}_{\text{sm}}$. Wysokie stężenia P, Fe, Ca oraz Al w SH wyekstrahowanych metodą autorską mogą wynikać z charakterystyki materiału wyjściowego jakim są osady przefermentowane pochodzące z OŚ Kujawy. Podczas procesu oczyszczania ścieków fosfor jest akumulowany w osadach, do osadów dozowane są substancje chemiczne (koagulanty oraz polielektrolity), co skutkuje podwyższeniem stężenia wybranych pierwiastków. Ponadto, w procesie ekstrakcji SH metodą autorską dozowany jest kwas H_3PO_4 , który podwyższa zawartość fosforu, wpływającego korzystnie na rozwój roślin.

Nawozy pochodzenia organicznego są postrzegane jako alternatywa dla nawozów mineralnych. Prawo określa jakimi cechami powinny charakteryzować się określone produkty nawozowe oraz jakie składniki mogą zawierać. Zgodnie z podstawą prawną dotyczącą nawozów [Dz.U. 2007, nr 147, poz. 1033 z późn. zm.; Dz.U. 2022 poz. 2364; Dz.U. 2024 poz. 105; Dz. Urz. UE L 170 z 25.06.2019, str. 1, z późn. zm.], roztwór SH wyekstrahowany metodą autorską można rozpatrywać jako potencjalny: nawóz organiczny, nawóz organiczno-mineralny, polepszacz gleby lub biostymulator niemikrobiologiczny.

Nawóz jest produktem, którego funkcja polega na dostarczaniu składników pokarmowych roślinom lub grzybom, zawiera on określoną ilość węgla organicznego oraz składników pokarmowych (N, P, K). Funkcja polepszacza gleby, to utrzymanie, poprawa lub ochrona właściwości fizycznych lub chemicznych, struktury lub aktywności biologicznej gleby, do której jest dodawany. Biostymulator to produkt, którego funkcja polega na stymulowaniu procesów odżywiania roślin niezależnie od zawartości składników pokarmowych w produkcie, którego wyłącznym celem jest poprawa co najmniej jednej z

wymienionych cech rośliny lub ryzosfery rośliny: efektywność wykorzystania składników pokarmowych, odporność na stres abiotyczny, cechy jakościowe lub przyswajalność składników pokarmowych z form trudnodostępnych w glebie lub ryzosferze.

Dla opisanych produktów nawozowych zostały określone dopuszczalne wartości metali ciężkich (tab. 4.49.) oraz dopuszczalne poziomy patogenów. Niedopuszczalne jest występowanie żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.* *Trichuris sp.* *Toxocara sp.* i bakterii z rodzaju *Salmonella*. Mikroorganizmy takie jak *Escherichia coli* lub *Enterococcaceae* mogą być obecne na poziomie 1 000 mg w 1 g lub 1 ml badanej próbki.

Tab. 4.49. Dopuszczalne wartości metali ciężkich w produktach nawozowych i osadach ściekowych stosowanych rolniczo i na cele nierolne

| Podstawa prawna | | As | Zn | Cr | Cd | Ni | Cu | Pb | Hg |
|----------------------------|--|---|------|------|----------|-----|------|------|----|
| | | Stężenie metali ciężkich [mg/kg _{sm}] | | | | | | | |
| Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765 | Nawóz organiczny lub organiczno-mineralny | b.d. | b.d. | 100 | 5 | 60 | b.d. | 140 | 2 |
| Rozp. UE nr 2019/1009 | Nawóz organiczny PFC 1(A) | 40 | 800 | 2 | 1,5 | 50 | 300 | 120 | 1 |
| | Nawóz organiczno-Mineralny PFC 1(B) | 40 | 1500 | 2 | 3 lub 60 | 50 | 600 | 120 | 1 |
| | Organiczny polepszacz gleby PFC 3(A) | 40 | 800 | 2 | 2 | 50 | 300 | 120 | 1 |
| | Biostymulator niemikrobiologiczny PFC 6(B) | 40 | 1500 | 2 | 1,5 | 50 | 600 | 120 | 1 |
| Dz.U. 2015 poz. 257 | Rolnictwo lub rekultywacja na cele rolne | b.d. | 2500 | 500 | 20 | 300 | 1000 | 750 | 16 |
| | Rekultywacja na cele nierolne | b.d. | 3500 | 1000 | 25 | 400 | 1200 | 1000 | 20 |
| 86/278/EWG | Rolnictwo | b.d. | 4000 | b.d. | 40 | 400 | 1750 | 1200 | 25 |

Zawartość As, Cd, Pb oraz Hg w produktach nawozowych jest regulowana prawnie, SH wyekstrahowane metodą autorską z osadów przefermentowanych nie zawierają tych metali ciężkich. Ilość Zn w SH wyniosła 415 mg/kg_{sm}, wartość dopuszczalna zależy od konkretnego produktu nawozowego wynosi 800 mg/kg_{sm} lub 1500 mg/kg_{sm}. Dla Ni maksymalne stężenie jest równe 50 mg/kg_{sm} (UE) lub 60 mg/kg_{sm} (Polska), w SH obecność Ni była na poziomie 32 mg/kg_{sm}. Ilość Cu w SH wyniosła 53 mg/kg_{sm}, zgodnie z prawem wartość ta może być równa 300 mg/kg_{sm} lub nawet 600 mg/kg_{sm}. Stężenie Zn, Ni oraz Cu w SH otrzymanych metodą autorską jest znacznie poniżej wartości dopuszczalnych ustalonych w prawie polskim i europejskim. W przypadku Cr, jego ilość w SH była równa 51 mg/kg_{sm}, w polskim prawie maksymalne stężenie wynosi 100 mg/kg_{sm}, natomiast w prawie europejskim wartość ta wynosi 2 mg/kg_{sm}.

Zgodnie z wymogami dotyczącymi dopuszczalnych wartości metali ciężkich w produktach nawozowych oraz w osadach ściekowych stosowanych rolniczo lub na cele nierolne, z uwzględnieniem procesu rekultywacji, SH wyekstrahowane metodą autorską mogą być rozpatrywane jako materiał organiczny stosowany dogłębowo celem poprawy jakości gleby oraz rozwoju roślin. Ze względu na źródło pozyskiwanych SH, przed zastosowaniem należy uwzględniać aktualny skład otrzymanego produktu. Ponadto ważnym aspektem jest zawartość mikrozanieczyszczeń organicznych w produkcie SH, m.in. farmaceutyków, dla których nie ma obecnie odpowiednich regulacji prawnych.

4.5.3. Analiza zawartości patogenów w SH wyekstrahowanych metodą autorską

Przeprowadzono badania w akredytowanym Centralnym Laboratorium Wodociągów Miasta Krakowa S.A. na występowanie *Salmonelli Sp.* i żywych pasożytów ATT w wybranych próbkach SH otrzymanych według metody autorskiej. Uzyskano wyniki negatywne [Anielak i Kłeczek 2022a].

4.5.4. Ocena przydatności otrzymanych substancji do celów rolniczych – doświadczenie wieloczynnikowe z zastosowaniem testu fitotoksyczności Phytotestkit

Przeprowadzono doświadczenie wieloczynnikowe z zastosowaniem testu Phytotestkit, w którym badano wpływ trzech czynników: A (substancje humusowe), B (związki azotu) i C (związku fosforu), na wzrost roślin. Próbkę kontrolną stanowiła woda dejonizowana. Badanie pozwoliło to na porównanie wpływu SH z tradycyjnie stosowanymi środkami nawożącymi oraz oceny wpływu SH na wczesny wzrost roślin. Do testów wykorzystano trzy gatunki roślin: *Lepidium sativum*, *Sinapis alba* oraz *Sorghum saccharatum*.

Na podstawie zaleceń producentów nawozów oraz hodowców optymalne dawki nawozów dla wykorzystywanych roślin zawierają się w zakresie: 30-60 kg P₂O₅/ha i 40-80 kg N/ha dla gorczycy, 40-60 kg P/ha i 50 kg N/ha dla rzeżuchy oraz 50-70 kg P₂O₅/ha i 120-150 kg N/ha dla sorgo. Jako nawóz azotowy zastosowano saletrę amonową 34N firmy Anwil. Produkt zawiera 34% azotu, w tym 17% w formie amonowej i 17% w formie azotanowej. Jako źródło związków fosforu wykorzystano Superfosfat wzbogacony firmy Ampol-Merol. Nawóz zawiera 40% fosforanów P₂O₅ oraz 10% tlenku wapnia CaO.

SH ekstrahowane były z osadów przefermentowanych zgodnie z metodą autorską [Anielak, Kłeczek, Łuszczek 2022]. Do badań przyjęto zmniejszone dawki nawozu azotowego w ilości 10 kg/ha oraz nawozu fosforowego równą 10 kg/ha. Dawkę SH

określono na podstawie literatury. Nawozy zostały podane w formie wodnych roztworów. Zalecane dawki należało przeliczyć na objętość substancji dozowanych na płytkę $V = 20 \text{ cm}^3$ oraz na powierzchnię płytki $P = 110 \text{ cm}^2$ (tab. 4.50.).

Tab. 4.50. Dawkowana ilość substancji nawożących

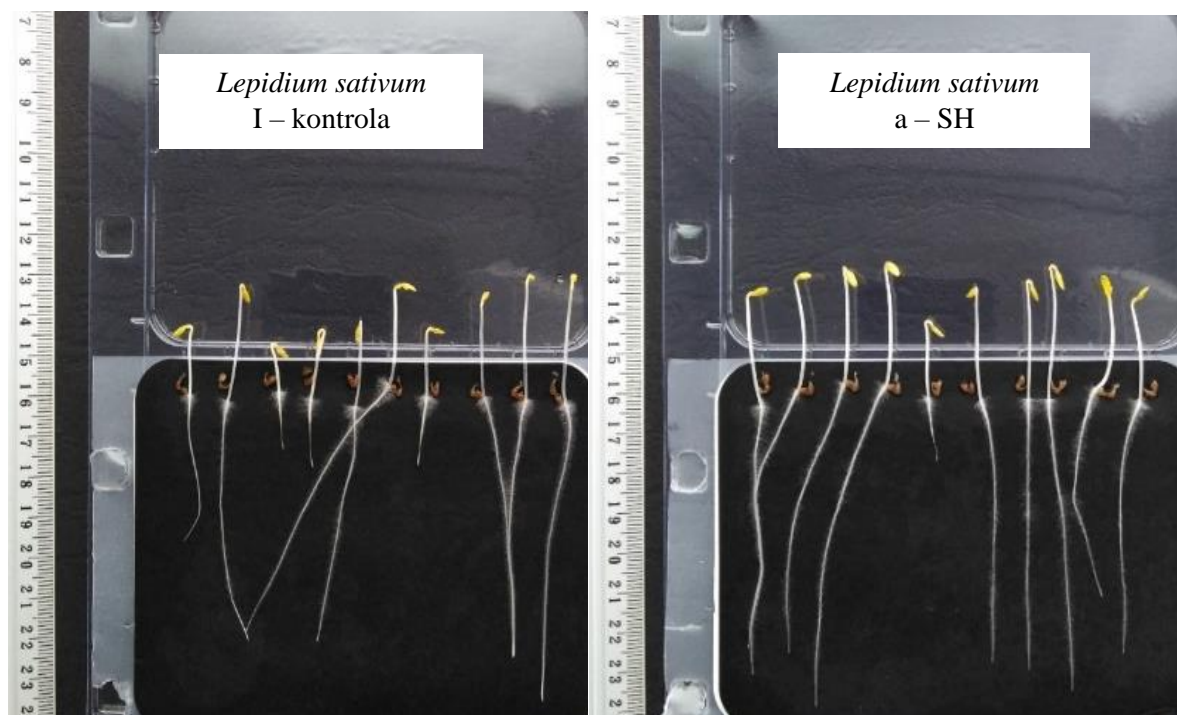
| Czynnik nawożący | | Dawkowana ilość | | | |
|------------------|--------------------------|-----------------|---------|-------|------------------|
| | | [kg/ha] | [mg/L] | [g/L] | [mg/pow. płytki] |
| A | Substancje humusowe – SH | 4,9 | 270,0 | 0,27 | 5,4 |
| B | Związki azotu – N | 10,0 | 2 750,0 | 2,75 | 11,0 |
| C | Związki fosforu – P | 10,0 | 2 750,0 | 2,75 | 11,0 |

Badania zaplanowano według macierzy wieloczynnikowej (tab. 4.51.), założone zostały metodą bloków kompletnie zrandomizowanych. Każdy z czynników występuje na dwóch poziomach: 0 i 1. Zestawienie poziomów obejmuje $L = 2 \times 2 \times 2 = 2^3 = 8$ kombinacji. Uporządkowanie kombinacji w kolejności podanej w tab. 4.51. nazywane jest uporządkowaniem Yatesa [Oktaba 1976].

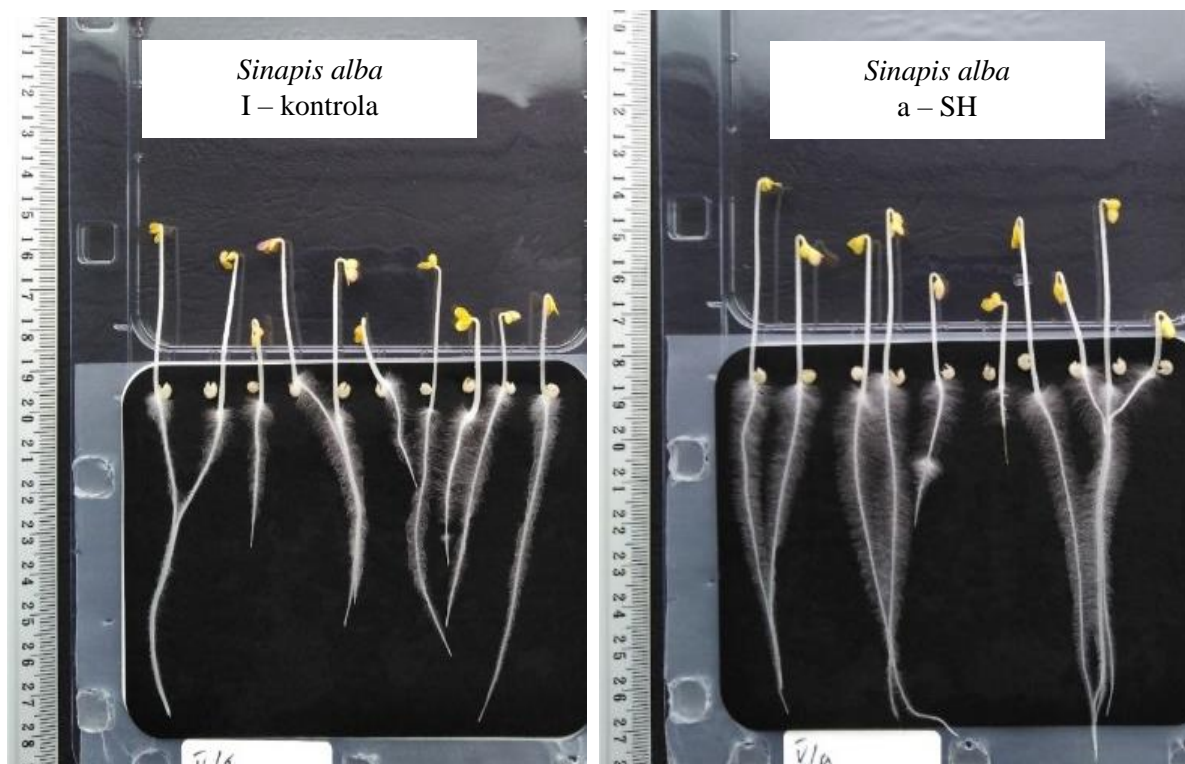
Tab. 4.51. Macierz planowania doświadczenia wraz z dawkami czynników nawozowych

| L.p. | Kombinacja | Poziom czynnika | | | | | |
|------|------------|-------------------|-------|-------|-----------------|---------|---------|
| | | Obecność czynnika | | | Dawkowana ilość | | |
| | | A (SH) | B (N) | C (P) | A [g/L] | B [g/L] | C [g/L] |
| 1 | I | - | - | - | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 2 | a | + | - | - | 0,27 | 0,0 | 0,0 |
| 3 | b | - | + | - | 0,0 | 2,75 | 0,0 |
| 4 | ab | + | + | - | 0,27 | 2,75 | 0,0 |
| 5 | c | - | - | + | 0,0 | 0,0 | 2,75 |
| 6 | ac | + | - | + | 0,27 | 0,0 | 2,75 |
| 7 | bc | - | + | + | 0,0 | 2,75 | 2,75 |
| 8 | abc | + | + | + | 0,27 | 2,75 | 2,75 |

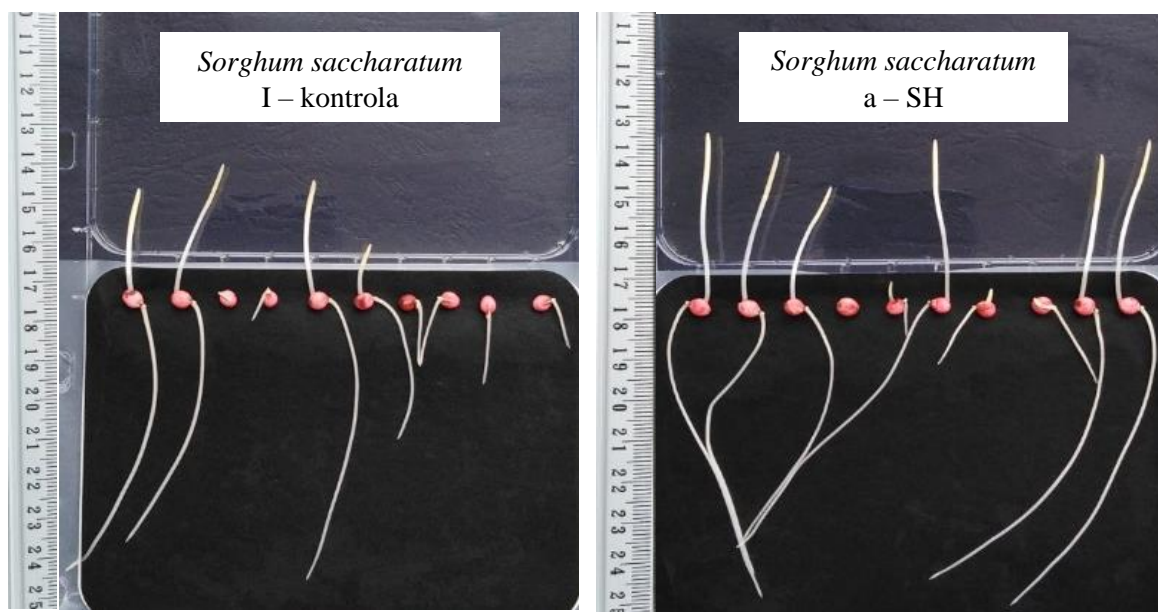
Poniżej zamieszczono wybrane zdjęcia prezentujące wyniki testów dla każdego z trzech gatunków roślin. Fotografie po lewej stronie stanowią obraz próbek kontrolnych, natomiast fotografie po prawej stronie przedstawiają wyniki próbek z dodatkiem SH (rys. 4.42-4.44.).



Rys. 4.42. *Lepidium sativum* po trzech dniach inkubacji: próbka kontrolna i z nawożeniem SH



Rys. 4.43. *Sinapis alba* po trzech dniach inkubacji: próbka kontrolna i z nawożeniem SH.



Rys. 4.44. *Sorghum saccharatum* po trzech dniach inkubacji: próbka kontrolna i z nawożeniem SH.

Na przykładzie *Lepidium sativum* (rys. 4.42.) można zauważyć, że pod wpływem dodatku SH, rośliny lepiej wykształciły korzenie. Część korzenna próbek poddanych działaniu SH jest dłuższa niż próbek kontrolnych. Podobną zależność obserwuje się w przypadku pędów. Części zielone w próbkach traktowanych SH są dłuższe niż te w próbkach kontrolnych, ponadto cechują się zbliżoną długością dla wszystkich testowanych roślin. Zarówno w próbce kontrolnej i traktowanej SH wykiełkowały wszystkie nasiona.

Próbki *Sinapis alba*, do których zostały dodane SH charakteryzowały się dłuższymi korzeniami względem roślin kontrolnych oraz zwiększoną ilością korzeni bocznych (rys. 4.43.). W porównaniu do próbek kontrolnych, zauważa się także większą długość pędów dla roślin poddawanych działaniu SH. Podobnie jak w przypadku *Lepidium sativum*, również dla *Sinapis alba* wykiełkowały wszystkie testowane nasiona.

Na podstawie zamieszczonego rysunku (rys. 4.44.) obserwuje się większą ilość oraz długość części zielonych dla roślin *Sorghum saccharatum* traktowanych SH. Dla próbki kontrolnej zostało zauważone 4 rozwinięte pędy, podczas gdy dla próbek z dodatkiem SH jest to 6 pędów, które dodatkowo są podobnej długości. W przypadku części korzennej, w roślinach kontrolnych zostało wykształconych 3 korzenie o długości powyżej 5 cm, natomiast dla roślin poddawanych działaniu SH jest to 6 korzeni. Zarówno w próbkach kontrolnych jak i traktowanych nie wykiełkowało jedno nasiono.

Poniżej zestawiono szczegółowe wyniki testów Phytotestkit, które obejmują: ilość wykiełkowanych nasion (tab. 4.52), długości części korzennych roślin (tab. 4.53 - 4.55) oraz długości części zielonych roślin (tab. 4.56).

Tab. 4.52. Ilość wykiełkowanych nasion

| Kombinacja | | Ilość wykiełkowanych nasion [szt.] | | |
|-----------------------|---------|------------------------------------|---------------------|----------------------------|
| | | <i>Lepidium sativum</i> | <i>Sinapis alba</i> | <i>Sorghum saccharatum</i> |
| 1 - I | Blok 1 | 10 | 10 | 9 |
| | Blok 2 | 10 | 10 | 10 |
| | Średnia | 10 | 10 | 9,5 |
| 2 - a SH | Blok 1 | 10 | 10 | 9 |
| | Blok 2 | 10 | 10 | 10 |
| | Średnia | 10 | 10 | 9,5 |
| 3 - b N | Blok 1 | 10 | 10 | 9 |
| | Blok 2 | 10 | 10 | 10 |
| | Średnia | 10 | 10 | 9,5 |
| 4 - ab SH + N | Blok 1 | 10 | 10 | 10 |
| | Blok 2 | 10 | 10 | 9 |
| | Średnia | 10 | 10 | 9,5 |
| 5 - c P | Blok 1 | 10 | 10 | 10 |
| | Blok 2 | 10 | 9 | 10 |
| | Średnia | 10 | 9,5 | 10 |
| 6 - ac SH + P | Blok 1 | 9 | 9 | 10 |
| | Blok 2 | 10 | 10 | 10 |
| | Średnia | 9,5 | 9,5 | 10 |
| 7 - bc N + P | Blok 1 | 10 | 10 | 10 |
| | Blok 2 | 10 | 10 | 9 |
| | Średnia | 10 | 10 | 9,5 |
| 8 - abc SH + N + P | Blok 1 | 10 | 10 | 10 |
| | Blok 2 | 10 | 10 | 9 |
| | Średnia | 10 | 10 | 9,5 |

Zgodnie ze standardową procedurą obsługi testu Phytotestkit, ze względu na niejednorodność, tylko nasiona, które wykształciły korzenie dłuższe niż 1 mm, zostały uznawane jako kiełkujące. W obliczeniach odrzucono wyniki dla nasion, które nie wyrosły.

Dla próbki kontrolnej *Lepidium sativum* wykiełkowało 20/20 nasion, a dla próbek nawożonych zgodnie z różnymi kombinacjami czynników była to wartość 139/140 nasion. W próbkach kontrolnych *Sinapis alba* wykiełkowało 20/20 nasion. Dla roślin poddanych działaniu czynników nawożących w różnych kombinacjach było to łącznie 138/140 wykiełkowanych nasion. Najmniejszą ilością wykiełkowanych nasion, zarówno dla próbek kontrolnych jak i dla próbek badawczych cechowało się *Sorghum saccharatum*. Dla próbek kontrolnych było to 19/20 nasion, natomiast dla próbek nawożonych 135/140 nasion.

Obliczono średnią arytmetyczną, medianę, wartość minimalną i maksymalną dla uzyskanych wyników długości części korzennych (tab. 4.51 – 4.53).

Tab. 4.53. Długość części korzennej *Lepidium sativum*

| <i>Lepidium sativum</i> – Długość części korzennej [mm] | | | | | |
|---|---------|-------------------|---------------|-------------------|--------------------|
| Kombinacja | | Średnia \bar{x} | Mediana m_e | Wartość minimalna | Wartość maksymalna |
| 1 - I | Blok 1 | 50 | 66 | 11 | 74 |
| | Blok 2 | 41 | 48 | 14 | 64 |
| | Średnia | 46 | 57 | 13 | 69 |
| 2 - a SH | Blok 1 | 74 | 76 | 61 | 83 |
| | Blok 2 | 64 | 66 | 53 | 71 |
| | Średnia | 69 | 71 | 57 | 77 |
| 3 - b N | Blok 1 | 59 | 56 | 55 | 68 |
| | Blok 2 | 45 | 50 | 19 | 62 |
| | Średnia | 52 | 53 | 37 | 65 |
| 4 - ab SH + N | Blok 1 | 58 | 57 | 50 | 67 |
| | Blok 2 | 53 | 53 | 44 | 65 |
| | Średnia | 56 | 55 | 47 | 66 |
| 5 - c P | Blok 1 | 70 | 71 | 62 | 77 |
| | Blok 2 | 58 | 58 | 48 | 68 |
| | Średnia | 64 | 65 | 55 | 73 |
| 6 - ac SH + P | Blok 1 | 66 | 66 | 60 | 73 |
| | Blok 2 | 70 | 73 | 56 | 77 |
| | Średnia | 68 | 70 | 58 | 75 |
| 7 - bc N + P | Blok 1 | 62 | 62 | 56 | 70 |
| | Blok 2 | 66 | 67 | 55 | 73 |
| | Średnia | 64 | 65 | 56 | 72 |
| 8 - abc SH + N + P | Blok 1 | 59 | 58 | 48 | 70 |
| | Blok 2 | 52 | 52 | 46 | 59 |
| | Średnia | 56 | 55 | 47 | 65 |

Dla długości części korzennej *Lepidium sativum* występuje znacząca rozbieżność pomiędzy wartością średniej arytmetycznej a medianą długości części korzennych badanych roślin, $\bar{x} = 46$ mm oraz $m_e = 57$ mm. Dla próbek nawożonych obserwuje się zbieżne wielkości średniej i mediany. Wartości długości korzeni układały się w kolejności: N < SH+N+P = SH+N < kontrola < P = N+P < SH+P < SH. Próbkę z zastosowaniem kombinacji N+P (65 mm), P (65 mm), SH+P (70 mm) oraz SH (71 mm) odznaczały się wyższymi od kontroli wartościami długości części korzennej. Najdłuższe części korzenne odnotowano dla kombinacji SH+P = 70 mm oraz SH = 71 mm. Najkrótsze długości wystąpiły dla N (53 mm), SH+N (55 mm) oraz SH+N+P = 55 mm.

Tab. 4.54. Długość części korzennej *Sinapis alba*

| <i>Sinapis alba</i> – Długość części korzennej [mm] | | | | | |
|---|---------|-------------------|---------------|-------------------|--------------------|
| Kombinacja | | Średnia \bar{x} | Mediana m_e | Wartość minimalna | Wartość maksymalna |
| 1 - I | Blok 1 | 61 | 64 | 30 | 69 |
| | Blok 2 | 63 | 63 | 38 | 81 |
| | Średnia | 62 | 63 | 34 | 75 |
| 2 - a SH | Blok 1 | 82 | 83 | 70 | 94 |
| | Blok 2 | 82 | 82 | 71 | 92 |
| | Średnia | 82 | 82 | 71 | 93 |
| 3 - b N | Blok 1 | 77 | 79 | 66 | 90 |
| | Blok 2 | 46 | 47 | 38 | 55 |
| | Średnia | 61 | 63 | 52 | 73 |
| 4 - ab SH + N | Blok 1 | 79 | 79 | 69 | 87 |
| | Blok 2 | 65 | 63 | 60 | 71 |
| | Średnia | 72 | 71 | 65 | 79 |
| 5 - c P | Blok 1 | 90 | 91 | 80 | 94 |
| | Blok 2 | 78 | 83 | 62 | 89 |
| | Średnia | 84 | 87 | 71 | 92 |
| 6 - ac SH + P | Blok 1 | 85 | 86 | 66 | 97 |
| | Blok 2 | 79 | 79 | 65 | 92 |
| | Średnia | 82 | 82 | 66 | 95 |
| 7 - bc N + P | Blok 1 | 59 | 58 | 52 | 65 |
| | Blok 2 | 70 | 69 | 65 | 78 |
| | Średnia | 64 | 64 | 59 | 72 |
| 8 - abc SH + N + P | Blok 1 | 67 | 66 | 60 | 75 |
| | Blok 2 | 68 | 65 | 63 | 77 |
| | Średnia | 67 | 66 | 62 | 76 |

Średnia arytmetyczna długości części korzennej *Sinapis alba* wyniosła 62 mm, a mediana 63 mm. Średnie wartości długości części korzennych uporządkowane w kolejności rosnącej: N < kontrola < N+P < SH+N+P < SH+N < SH+P = SH < P. Na podstawie mediany wykazano, że dla kombinacji SH+N (71 mm), SH (82 mm), SH+P (82 mm) oraz P (87 mm) obserwuje się długości korzeni wyraźnie większe niż w próbie kontrolnej. Najniższe długości odnotowano dla N, gdzie $m_e = 63$ mm.

Tab. 4.55. Długość części korzennej *Sorghum saccharatum*

| <i>Sorghum saccharatum</i> – Długość części korzennej [mm] | | | | | |
|--|---------|-------------------|---------------|-------------------|--------------------|
| Kombinacja | | Średnia \bar{x} | Mediana m_e | Wartość minimalna | Wartość maksymalna |
| 1 - I | Blok 1 | 33 | 24 | 7 | 73 |
| | Blok 2 | 41 | 41 | 20 | 62 |
| | Średnia | 37 | 32 | 14 | 68 |
| 2 - a SH | Blok 1 | 62 | 73 | 16 | 84 |
| | Blok 2 | 57 | 66 | 7 | 83 |
| | Średnia | 59 | 70 | 12 | 84 |
| 3 - b N | Blok 1 | 33 | 31 | 5 | 61 |
| | Blok 2 | 28 | 26 | 8 | 63 |
| | Średnia | 31 | 28 | 7 | 62 |
| 4 - ab SH + N | Blok 1 | 59 | 68 | 27 | 78 |
| | Blok 2 | 46 | 45 | 22 | 74 |
| | Średnia | 52 | 56 | 25 | 76 |
| 5 - c P | Blok 1 | 31 | 30 | 19 | 58 |
| | Blok 2 | 33 | 30 | 22 | 53 |
| | Średnia | 32 | 30 | 21 | 56 |
| 6 - ac SH + P | Blok 1 | 61 | 65 | 30 | 80 |
| | Blok 2 | 44 | 43 | 22 | 77 |
| | Średnia | 53 | 54 | 26 | 79 |
| 7 - bc N + P | Blok 1 | 57 | 59 | 30 | 77 |
| | Blok 2 | 45 | 44 | 18 | 72 |
| | Średnia | 51 | 51 | 24 | 75 |
| 8 - abc SH + N + P | Blok 1 | 37 | 36 | 13 | 63 |
| | Blok 2 | 26 | 27 | 8 | 35 |
| | Średnia | 32 | 31 | 11 | 49 |

Dla próbek kontrolnych *Sorghum saccharatum* obserwuje się rozbieżność pomiędzy średnią arytmetyczną a medianą długości części korzennych, były to następujące wartości, $\bar{x} = 37$ mm oraz $m_e = 32$ mm. Średnie wartości długości korzeni układały się w kolejności: $N < P < SH+N+P < kontrola < N+P < SH+P < SH+N < SH$. Rośliny, które wykształciły najdłuższe korzenie były nawożone SH, ich długość była równa $m_e = 70$ mm. Inne próbki o długościach części korzennych wyraźnie wyższych niż kontrola obserwuje się dla kombinacji N+P (51 mm), SH+P (54 mm) oraz SH+N (56 mm). Rośliny *Sorghum saccharatum* o najniższych długościach części korzennej, niższych niż dla próbek kontrolnych, wystąpiły dla N, P oraz SH+N+P, były to wartości równe odpowiednio 28 mm, 30 mm i 31 mm.

Próbki roślin *Lepidium sativum*, *Sinapis alba*, *Sorghum saccharatum* wykształciły najdłuższe części korzenne przy nawożeniu SH oraz SH+P. Może to wynikać z dużej zawartości azotu, fosforu, potasu oraz innych składników odżywczych w SH wyekstrahowanych z osadów prefermentowanych. Długości części korzennych niższe niż dla próbek kontrolnych zaobserwowano dla kombinacji N oraz SH+N+P. Niekorzystny efekt nawożenia może być wynikiem przenawożenia badanych roślin.

Tab. 4.56. Długość części zielonej dla trzech odmian roślin poddanych badaniu

| Kombinacja | | Długość części zielonej [mm] | | | | | |
|-----------------------|---------|------------------------------|---------|---------------------|---------|----------------------------|---------|
| | | <i>Lepidium sativum</i> | | <i>Sinapis alba</i> | | <i>Sorghum saccharatum</i> | |
| | | Średnia | Mediana | Średnia | Mediana | Średnia | Mediana |
| 1 - I | Blok 1 | 27 | 31 | 36 | 35 | 26 | 29 |
| | Blok 2 | 23 | 23 | 29 | 30 | 21 | 21 |
| | Średnia | 25 | 27 | 33 | 33 | 24 | 25 |
| 2 - a SH | Blok 1 | 28 | 29 | 32 | 31 | 30 | 38 |
| | Blok 2 | 28 | 28 | 33 | 36 | 32 | 35 |
| | Średnia | 28 | 29 | 33 | 34 | 31 | 37 |
| 3 - b N | Blok 1 | 25 | 26 | 37 | 41 | 25 | 27 |
| | Blok 2 | 23 | 23 | 38 | 40 | 30 | 40 |
| | Średnia | 24 | 25 | 38 | 41 | 28 | 34 |
| 4 - ab SH + N | Blok 1 | 28 | 29 | 41 | 42 | 31 | 33 |
| | Blok 2 | 26 | 26 | 40 | 40 | 36 | 37 |
| | Średnia | 27 | 28 | 41 | 41 | 34 | 35 |
| 5 - c P | Blok 1 | 33 | 35 | 37 | 39 | 29 | 28 |
| | Blok 2 | 26 | 27 | 29 | 27 | 32 | 33 |
| | Średnia | 30 | 31 | 33 | 33 | 31 | 31 |
| 6 - ac SH + P | Blok 1 | 29 | 30 | 38 | 38 | 26 | 28 |
| | Blok 2 | 28 | 28 | 39 | 38 | 34 | 41 |
| | Średnia | 29 | 29 | 39 | 38 | 30 | 35 |
| 7 - bc N + P | Blok 1 | 25 | 27 | 39 | 39 | 30 | 31 |
| | Blok 2 | 21 | 23 | 34 | 33 | 35 | 36 |
| | Średnia | 23 | 25 | 37 | 36 | 33 | 34 |
| 8 - abc SH + N + P | Blok 1 | 26 | 26 | 42 | 43 | 27 | 25 |
| | Blok 2 | 27 | 28 | 36 | 36 | 21 | 21 |
| | Średnia | 27 | 27 | 39 | 40 | 24 | 23 |

Długość części zielonych *Lepidium sativum* jest bardzo zbliżona zarówno dla próbek kontrolnych jak i dla próbek nawożonych. Średnia arytmetyczna długość dla roślin kontrolnych wyniosła $\bar{x} = 37$ mm, mediana $m_e = 27$ mm. Największy wynik długości obserwuje się dla kombinacji P (31 mm). Długości części zielonych *Lepidium sativum* uporządkowane rosnąco: N+P = N < kontrola = SH+N+P < SH+N < SH = SH+P < P.

Dla *Sinapis alba* średnia arytmetyczna i mediana były równe, wyniosły $\bar{x} = m_e = 33$ mm. Najdłuższe części zielone zaobserwowano dla kombinacji SH+N (41 mm), N (41 mm) oraz SH+N+P (40 mm). Wyniki długości części zielonych dla *Sinapis alba* w kolejności rosnącej są następujące: kontrola = P < SH < N+P < SH+P < SH+N+P < N < SH+N

W przypadku *Sorghum saccharatum* występują największe różnice pomiędzy długością części zielonych próbek kontrolnych i nawożonych. Średnia arytmetyczna długości była równa $\bar{x} = 24$ mm, a mediana $m_e = 25$ mm. Najdłuższe części zielone zaobserwowano dla kombinacji SH+P (35 mm), SH+N (35 mm) oraz SH (37 mm). Długości części zielonych *Sorghum saccharatum* uporządkowane w kolejności rosnącej to: SH+N+P < < kontrola < P < N+P < N < SH+P = SH+N < SH.

Obliczono procent efektu działania danej substancji nawożącej na kiełkowanie nasion, wzrost korzeni i pędów, według równania 4.21. Wyniki zestawiono w tabeli 4.57. Minus przed wartością wynikową wskazuje na ujemny efekt działania substancji nawożących. Kolorem zielonym zaznaczono wyniki pozytywnego działania substancji nawożącej przy zastosowaniu danej kombinacji.

Obliczone efekty w większości wskazują na brak pozytywnego lub negatywnego oddziaływania badanych związków na kiełkowanie nasion. Wyjątek stanowią próbki *Lepidium sativum* przy kombinacji SH+P i *Sinapis alba* dla P oraz SH+P, gdzie obserwuje się niewielki negatywny efekt. Dla *Sorghum saccharatum* przy zastosowaniu kombinacji P oraz SH+P odnotowuje się również niewielki, lecz pozytywny wpływ danych substancji na kiełkowanie nasion.

Dla wszystkich badanych gatunków roślin, obserwuje się pozytywny wpływ zastosowanych substancji nawożących na wzrost korzeni. W pojedynczych przypadkach, tj. kombinacja N dla *Sinapis alba* oraz kombinacje N, P, SH+N+P dla *Sorghum saccharatum*, ma miejsce negatywne oddziaływanie. Największe pozytywne efekty zostały osiągnięte przy zastosowaniu kombinacji SH+P oraz SH. Dla *Lepidium sativum* efekty te wyniosły odpowiednio SH+P = 49,5% i SH = 51,8%, dla *Sinapis alba* były to wartości na poziomie SH+P = 32,3% i SH = 32,8%, dla *Sorghum saccharatum* efekty były równe SH+P = 42,7% i SH = 60,7%. Wysokie efekty działania obserwuje się również dla *Sinapis alba*, przy nawożeniu P (35,1%) oraz dla *Sorghum saccharatum* przy nawożeniu SH+N (41,5%).

Wyniki wskazują na pozytywny wpływ zastosowanych kombinacji substancji nawożących na wzrost pędów, poza trzema przypadkami. Dwa z nich występują dla *Lepidium sativum*, gdzie obserwuje się negatywne oddziaływanie przy nawożeniu N i N+P oraz jeden dla *Sinapis alba*, gdzie nawożenie SH przyniosło efekt neutralny. Dla *Lepidium*

sativum wyróżnia się najmniejsze pozytywne efekty w porównaniu z pozostałymi roślinami, natomiast najlepsze efekty działania substancji nawożących cechują się próbki *Sorghum saccharatum*. Kombinacja, przy której występują najlepsze pozytywne efekty dla wszystkich trzech roślin to SH+N, dla *Lepidium sativum* efekt wynosi 8,0%, dla *Sinapis alba* 24,6%, a dla *Sorghum saccharatum* 42,6%. Indywidualnie, najlepsze pozytywne efekty działania substancji nawożących na wzrost pędów dla *Lepidium sativum* odnotowuje się przy kombinacji SH (12%), dla *Sinapis alba* było to SH+N (24,6%), dla *Sorghum saccharatum* również SH+N (42,6%)

Wyraźnie pozytywne efekty działania SH na wzrost pędów i korzeni wynikać mogą z korzystnego dla roślin składu, SH zawierają nie tylko azot i fosfor, ale także potas oraz szereg innych składników korzystnie wpływających na rozwój roślin.

Tab. 4.57. Efekt działania substancji nawożących na kiełkowanie nasion oraz wzrost pędów i korzeni

| Ilość wykiełkowanych nasion [%] | | | | |
|---------------------------------|------------|-------------------------|---------------------|----------------------------|
| Kombinacja | | <i>Lepidium sativum</i> | <i>Sinapis alba</i> | <i>Sorghum saccharatum</i> |
| 2 – a | SH | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 3 – b | N | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 4 – ab | SH + N | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 5 – c | P | 0,0 | -5,0 | 5,3 |
| 6 – ac | SH + P | -5,0 | -5,0 | 5,3 |
| 7 – bc | N + P | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 8 – abc | SH + N + P | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Długość części korzennej [%] | | | | |
| Kombinacja | | <i>Lepidium sativum</i> | <i>Sinapis alba</i> | <i>Sorghum saccharatum</i> |
| 2 – a | SH | 51,8 | 32,8 | 60,7 |
| 3 – b | N | 13,3 | -0,8 | -16,4 |
| 4 – ab | SH + N | 21,3 | 16,0 | 41,5 |
| 5 – c | P | 40,8 | 35,1 | -14,4 |
| 6 – ac | SH + P | 49,5 | 32,3 | 42,7 |
| 7 – bc | N + P | 41,2 | 3,9 | 38,4 |
| 8 – abc | SH + N + P | 22,3 | 8,9 | -14,6 |
| Długość części zielonej [%] | | | | |
| Kombinacja | | <i>Lepidium sativum</i> | <i>Sinapis alba</i> | <i>Sorghum saccharatum</i> |
| 2 – a | SH | 12,0 | 0,0 | 31,9 |
| 3 – b | N | - 4,0 | 15,4 | 17,0 |
| 4 – ab | SH + N | 8,0 | 24,6 | 42,6 |
| 5 – c | P | 1,8 | 1,5 | 29,8 |
| 6 – ac | SH + P | 1,4 | 18,5 | 27,7 |
| 7 – bc | N + P | - 8,0 | 12,3 | 38,3 |
| 8 – abc | SH + N + P | 6,0 | 20,0 | 2,1 |

*minus przed liczbą wskazuje na ujemny efekt działania substancji nawożących

Kombinacje oraz obliczanie istotności efektów prostych, głównych i interakcji przeprowadzono metodą Yatesa z zastosowaniem tablicy Snedecora rozkładu przyjętej zmiennej x przy określonych stopniach swobody (dla większego średniego kwadratu). Metoda Yatesa jest ogólna i może być stosowana w doświadczeniach z dowolną ilością czynników, o ile każdy z czynników występuje tylko w dwóch poziomach. Układ połowy doświadczenia czynnikowego typu 2^3 w $k=2$ blokach kompletnie zrandomizowanych dla *Lepidium sativum* został przedstawiony w Załączniku (tab. Z.1), sumaryczne długości korzeni dla 8 kombinacji zebrane w dwóch tablicach 4-połowych 2×2 dla *Lepidium sativum* również przedstawiono w Załączniku (tab. Z.2).

Omawianych efektów jest $L - 1 = 2 \times 2 \times 2 - 1 = 7$, czyli tyle ile wynosi ilość stopni swobody dla kombinacji. Fakt ten tłumaczy się ortogonalnością 7 efektów, które zostaną określone. Każdy z nich reprezentuje jeden stopień swobody.

Każda kombinacja występuje w bloku jeden raz, fakt ten gwarantuje niezależność bloków i obiektów (ortogonalność). Oznacza ona brak korelacji między blokami i obiektami, wyraża się w braku wpływu długości korzeni dla poszczególnych kombinacji na porównanie średnich blokowych.

Z własności ortogonalności korzysta się w analizie wariancji, wtedy bowiem można wyodrębnić niezależne sumy kwadratów odchyłeń dla poszczególnych źródeł zmienności i oceniać udział każdego z nich w sumie kwadratów odchyłeń dla wszystkich wyników doświadczenia. To z kolei jest podstawą do konstruowania funkcji testowej i weryfikowania hipotez zerowych o braku różnic między obiektami, między blokami itp. Dzięki ortogonalności wnioskowanie dotyczy poszczególnych źródeł zmienności przy eliminacji pozostałych czynników.

Sumaryczne długości części korzennych dla 8 kombinacji uszeregowanych w porządku Yatesa zamieszczone są w kolumnie 2 w tabeli 4.58. Wartości w kolumnie 3, otrzymano na podstawie tworzenia sum i różnic według metody Yatesa, gdzie cztery początkowe liczby są wynikiem sumowania czterech kolejnych par liczb z kolumny 2, natomiast cztery końcowe liczby są różnicami czterech kolejnych par liczb kolumny 2, przy czym różnice tworzymy, odejmując górną liczbę od dolnej liczby pary.

Tab. 4.58. Metoda Yatesa obliczania efektów głównych i interakcji w doświadczeniu czynnikiem 2x2x2 dla *Lepidium sativum*. Sumy kwadratów odchyłeń dla tych wielkości

| <i>Lepidium sativum</i> | | | | | |
|-------------------------|-------------------------------|--------|--------|-----------------|--|
| Nr kombinacji | Suma wyników dla kombinacji Y | I | II | III | Suma kwadratów odchyłeń $nS_z^2 = \frac{z^n}{n}$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | I = 364 | 916,5 | 1770,5 | $\sum y = 3786$ | Popr. $C_y = 223965,6$ |
| 2 | a = 552,5 | 854 | 2015,5 | A = 180 | $nS_A^2 = 506,3$ |
| 3 | b = 412,5 | 1056,5 | 217,5 | B = -160 | $nS_B^2 = 400,0$ |
| 4 | ab = 441,5 | 959 | -37,5 | AB = -260 | $nS_{AB}^2 = 1056,3$ |
| 5 | c = 512,5 | 188,5 | -62,5 | C = 245 | $nS_C^2 = 937,9$ |
| 6 | ac = 544 | 29 | -97,5 | AC = -255 | $nS_{AC}^2 = 1016,0$ |
| 7 | bc = 514 | 31,5 | -159,5 | BC = -35 | $nS_{BC}^2 = 19,1$ |
| 8 | abc = 445 | -69 | -100,5 | ABC = 59 | $nS_{ABC}^2 = 54,4$ |
| Suma | 3786 | – | – | – | $nS_{komb}^2 = 3989,9$ |

Metoda Yatesa do tworzenia sum i różnic została zastosowana do wartości z kolumny 3, uzyskano w ten sposób wartości z kolumny 4. Zastosowanie metody Yatesa do liczb kolumny 4 dało sumę długości $\sum y = 3786$ oraz siedem efektów głównych i interakcji zebranych w kolumnie 5: A = 180, B = -160, C = 245, AB = -260, AC = -255, BC = -35 oraz ABC = 59.

Dla bieżącego toku obliczeń zastosowano metodę Yatesa trzy razy, przez wzgląd na obecność trzech czynników A (SH), B (nawóz azotowy) i C (nawóz fosforowy). Obliczono średnie efekty czynnikowe główne oraz średnie interakcje zgodnie z równaniami 4.22 – 4.29. Przeprowadzono także szczegółową analizę wariancji. Wyniki zamieszczone zostały w tabeli 4.59.

Sumy kwadratów w kolumnie 3 tabeli 4.59. pochodzą z kolumny 6 tabeli 4.58. Funkcja testowa z kolumny 5 została obliczona zgodnie z równaniem 4.20. Wartości graniczne z kolumn 6 oraz 7 odczytano z tablicy Snedecora. Gdy wartość funkcji testowej F^0 przewyższa wartość graniczną $F_{0,05}$, wnioskujemy o istotności efektu na poziomie 0,05, natomiast gdy przewyższa wartość graniczną $F_{0,01}$, wnioskujemy o istotności efektu na poziomie 0,01.

Tab. 4.59. Szczegółowa analiza wariancji doświadczenia czynnikowego 2³ założonego metodą bloków kompletnie zrandomizowanych dla *Lepidium sativum*

| <i>Lepidium sativum</i> | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|------------------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| Źródło zmienności | Stopnie swobody | Suma kwadratów | Średni kwadrat V | F ⁰ | F _{0,05} | F _{0,01} | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| Między blokami | k - 1 = 7 | 580,88 | 83,0 | + | – | – | |
| Między kombinacjami | A | l - 1 = 1 | 506,3 | 506,3 | 4,89 | 4,04 | 7,18 |
| | B | l - 1 = 1 | 400,0 | 400,0 | 3,86 | 4,04 | 7,18 |
| | AB | (l - 1) ² = 1 | 1056,3 | 1056,3 | 10,21 | 4,04 | 7,18 |
| | C | l - 1 = 1 | 937,9 | 937,9 | 9,06 | 4,04 | 7,18 |
| | AC | (l - 1) ² = 1 | 1016,0 | 1016,0 | 9,82 | 4,04 | 7,18 |
| | BC | (l - 1) ² = 1 | 19,1 | 19,1 | + | – | – |
| | ABC | (l - 1) ³ = 1 | 54,4 | 54,4 | + | – | – |
| Reszta (błąd) | (k - 1)(l - 1) = 49 | 5071,6 | 103,5 | – | – | – | |
| Suma | n - 1 = 63 | 9642,4 | – | – | – | – | |

Znaki + w kolumnie 5 tabeli 4.59. oznaczają, że wartość testowa F⁰ jest mniejsza od 1, to natomiast mówi, że odpowiednie źródła zmienności, czyli a) między blokami, b) interakcja BC i c) interakcja ABC, są nieistotne. Brak istotności wymienionych wartości wynika z faktu, że odpowiednie średnie kwadraty są mniejsze od średniego kwadratu dla błędu równego 103,5.

Tab. 4.59. Średnie efekty czynnikowe główne, średnie interakcje oraz ich istotność dla *Lepidium sativum*

| <i>Lepidium sativum</i> | | | | | | Wartości graniczne dla F ⁰ | |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| Czynniki główne | Średnia długość korzenia [mm] | Efekt działania substancji nawożącej | Średnie efekty czynnikowe główne | Efekty główne | Funkcja testowa F ⁰ | F _{0,05} | F _{0,01} |
| \bar{A} | 69 | 51,79 | 5,63 | 180 | 4,89 | 4,04 | 7,18 |
| \bar{B} | 52 | 13,32 | -5,00 | -160 | 3,86 | | |
| \bar{C} | 64 | 40,80 | 7,66 | 245 | 9,06 | | |
| Interakcje | Średnia długość korzenia [mm] | Efekt działania substancji nawożącej | Średnie interakcje | Interakcje | Funkcja testowa F ⁰ | | |
| \overline{AB} | 55 | 21,29 | -8,13 | -260 | 10,21 | | |
| \overline{AC} | 68 | 49,45 | -7,97 | -255 | 9,82 | | |
| \overline{BC} | 64 | 41,21 | -1,09 | -35 | + | | |
| \overline{ABC} | 56 | 22,25 | 1,84 | 59 | + | | |

W tab. 4.60 zostały zestawione wartości średnich efektów czynnikowych głównych, średnie interakcje oraz ich istotność dla *Lepidium sativum*. Efekty działania substancji nawożących na wzrost części korzennej obliczone według wzoru 4.21 wykazały pozytywne działanie przy zastosowaniu każdej z kombinacji. Natomiast pogłębiona analiza na podstawie metody Yatesa wykazała, że pozytywne efekty nawożenia *Lepidium sativum* uzyskano dla SH (czynnik A), P (czynnik C) oraz SH+N+P (kombinacja ABC). Pozytywny i istotny statystycznie na poziomie 0,05 efekt główny dla SH był równy 180. Pozytywny i istotny statystycznie na poziomie 0,01 efekt główny dla P wyniósł 245. Pozytywna, ale nieistotna statystycznie interakcja SH+N+P była równa 59. Ujemny i istotny statystycznie wpływ zauważa się dla kombinacji SH+N (interakcja AB) oraz SH+P (interakcja AC), poziom istotności wynosi 0,01. Efekt główny dla SH+N był równy -255, natomiast dla SH+P była to wartość -260. Ujemny, ale nieistotny statystycznie wpływ działania na badane próbki *Lepidium sativum* został zaobserwowany dla N (czynnik B) oraz N+P (interakcja BC).

W Załączniku przedstawiono układ polowy doświadczenia czynnikowego typu 2^3 w $k=2$ blokach kompletnie zrandomizowanych dla *Sinapis alba* (tab. Z.3) oraz sumaryczne długości korzeni dla 8 kombinacji zebrane w dwóch tablicach 4-polowych 2×2 dla *Sinapis alba* (tab. Z.4). Sumaryczne długości części korzennych dla 8 kombinacji uszeregowanych w porządku Yatesa zamieszczone są w kolumnie 2 w tabeli 4.61. Wartości w kolumnie 3, obliczono w ten sam sposób jak dla danych w tab. 4.58.

Tab. 4.60. Metoda Yatesa obliczania efektów głównych i interakcji w doświadczeniu czynnikowym $2 \times 2 \times 2$ dla *Sinapis alba*. Sumy kwadratów odchyłeń dla tych wielkości

| <i>Sinapis alba</i> | | | | | |
|---------------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------|--|
| Nr kombinacji | Suma wyników dla kombinacji Y | I | II | III | Suma kwadratów odchyłeń $nS_z^2 = \frac{z^n}{n}$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | I = 495 | 1152,5 | 2217,5 | $\sum y = 4594,5$ | Popr. $C_y = 329834,8$ |
| 2 | a = 657,5 | 1065 | 2377 | A = 256,5 | $nS_A^2 = 1028,0$ |
| 3 | b = 491 | 1323,5 | 245,5 | B = -357,5 | $nS_B^2 = 1997,0$ |
| 4 | ab = 574 | 1053,5 | 11 | AB = -41,5 | $nS_{AB}^2 = 26,9$ |
| 5 | c = 668,5 | 162,5 | -87,5 | C = 159,5 | $nS_C^2 = 397,5$ |
| 6 | ac = 655 | 83 | -270 | AC = -234,5 | $nS_{AC}^2 = 859,2$ |
| 7 | bc = 514,5 | -13,5 | -79,5 | BC = -182,5 | $nS_{BC}^2 = 520,4$ |
| 8 | abc = 539 | 24,5 | 38 | ABC = 117,5 | $nS_{ABC}^2 = 215,7$ |
| Suma | 4594,5 | – | – | – | $nS_{komb}^2 = 5044,7$ |

Obliczenia dla *Sinapis alba* były wykonane zgodnie z metodą Yatesa. W kolumnie 5 zestawiono sumę długości $\sum y = 4594,5$ oraz siedem efektów głównych i interakcji: A = 256,5; B = -357,5; C = 159,5; AB = -41,5; AC = -234,5; BC = -182,5 oraz ABC = 117,5.

Tab. 4.61. Szczegółowa analiza wariancji doświadczenia czynnikowego 23 założonego metodą bloków kompletnie zrandomizowanych dla *Sinapis alba*

| <i>Sinapis alba</i> | | | | | | | |
|---------------------|---------------------|--------------------------|------------------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| Źródło zmienności | Stopnie swobody | Suma kwadratów | Średni kwadrat V | F ⁰ | F _{0,05} | F _{0,01} | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| Między blokami | k - 1 = 7 | 119,06 | 17,0 | + | - | - | |
| Między kombinacjami | A | l - 1 = 1 | 1028,0 | 1028,0 | 20,91 | 4,04 | 7,18 |
| | B | l - 1 = 1 | 1997,0 | 1997,0 | 40,63 | 4,04 | 7,18 |
| | AB | (l - 1) ² = 1 | 26,9 | 26,9 | + | - | - |
| | C | l - 1 = 1 | 397,5 | 397,5 | 8,09 | 4,04 | 7,18 |
| | AC | (l - 1) ² = 1 | 859,2 | 859,2 | 17,48 | 4,04 | 7,18 |
| | BC | (l - 1) ² = 1 | 520,4 | 520,4 | 10,59 | 4,04 | 7,18 |
| | ABC | (l - 1) ³ = 1 | 215,7 | 215,7 | 4,39 | 4,04 | 7,18 |
| Reszta (błąd) | (k - 1)(l - 1) = 49 | 2408,6 | 49,2 | - | - | - | |
| Suma | n - 1 = 63 | 7572,4 | - | - | - | - | |

Znaki + w kolumnie 5 tabeli 4.62. oznaczają, że wartość testowa F⁰ jest mniejsza od 1, następujące źródła zmienności są nieistotne: a) między blokami, b) interakcja AB. Brak istotności wymienionych wartości wynika z faktu, że odpowiednie średnie kwadraty są mniejsze od średniego kwadratu dla błędu równego 49,2.

Tab. 4.62. Średnie efekty czynnikowe główne, średnie interakcje oraz ich istotność dla *Sinapis alba*

| <i>Sinapis alba</i> | | | | | | Wartości graniczne dla F ⁰ | |
|---------------------|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| Czynniki główne | Średnia długość korzenia [mm] | Efekt działania substancji nawożącej | Średnie efekty czynnikowe główne | Efekty główne | Funkcja testowa F ⁰ | F _{0,05} | F _{0,01} |
| \bar{A} | 82 | 32,83 | 8,02 | 256,5 | 20,91 | 4,04 | 7,18 |
| \bar{B} | 61 | -0,81 | -11,17 | -357,5 | 40,63 | | |
| \bar{C} | 84 | 35,05 | 4,98 | 159,5 | 8,09 | | |
| Interakcje | Średnia długość korzenia [mm] | Efekt działania substancji nawożącej | Średnie interakcje | Interakcje | Funkcja testowa F ⁰ | | |
| \overline{AB} | 72 | 15,96 | -1,30 | -41,5 | + | | |
| \overline{AC} | 82 | 32,32 | -7,33 | -234,5 | 17,48 | | |
| \overline{BC} | 64 | 3,94 | -5,70 | -182,5 | 10,59 | | |
| \overline{ABC} | 67 | 8,89 | 3,67 | 117,5 | 4,39 | | |

Wartości średnich efektów czynnikowych głównych, średnie interakcje oraz ich istotność dla *Sinapis alba*, zostały zestawione w tab. 4.63. Wyniki obliczone według równania 4.21, wskazują na pozytywne efekty działania substancji nawożących na wzrost korzeni *Sinapis alba*, przy zastosowaniu każdej z kombinacji z wyjątkiem N (czynnik B). Pogłębiona analiza na podstawie metody Yatesa wykazała, że dla *Sinapis alba* pozytywny efekty nawożenia wystąpił przy zastosowaniu SH (czynnik A), P (czynnik C) oraz SH+N+P (interakcja ABC). Pozytywny i istotny statystycznie na poziomie 0,01 efekt główny dla SH był równy 256,5, natomiast dla P było to 159,5. Pozytywna i istotna statystycznie na poziomie 0,05 interakcja SH+N+P była równa 117,5.

Ujemny i istotny statystycznie na poziomie 0,01 efekt główny zauważa się dla N (czynnik B), SH+P (interakcja AC) oraz N+P (interakcja BC). Efekt główny dla N wyniósł -357,5, interakcja dla SH+P była równa -234,5, natomiast interakcja N+P była na poziomie -182,5. Dla kombinacji SH+N (interakcja AB) także obserwuje się negatywny wpływ, jednak jest on nieistotny statystycznie.

Układ polowy doświadczenia czynnikowego typu 2^3 w $k=2$ blokach kompletnie zrandomizowanych dla *Sorghum saccharatum* (tab. Z.5) oraz sumaryczne długości korzeni dla 8 kombinacji zebrane w dwóch tablicach 4-polowych 2×2 dla *Sorghum saccharatum* (tab. Z.6) zostały przedstawione w Załączniku. Sumaryczne długości części korzennych dla 8 kombinacji uszeregowanych w porządku Yatesa zamieszczone są w kolumnie 2 w tabeli 4.64. Wartości w kolumnie 3, obliczono w ten sam sposób jak dla danych w tab. 4.58.

Tab. 4.63. Metoda Yatesa obliczania efektów głównych i interakcji w doświadczeniu czynnikowym $2 \times 2 \times 2$ dla *Sorghum saccharatum*. Sumy kwadratów odchyleń dla tych wielkości

| <i>Sorghum saccharatum</i> | | | | | |
|----------------------------|-------------------------------|--------|------|-----------------|--|
| Nr kombinacji | Suma wyników dla kombinacji Y | I | II | III | Suma kwadratów odchyleń $nS_z^2 = \frac{z^n}{n}$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | I = 295 | 769 | 1433 | $\sum y = 2767$ | Popr. $C_y = 119629,5$ |
| 2 | a = 474 | 664 | 1334 | A = 362 | $nS_A^2 = 2047,6$ |
| 3 | b = 246,5 | 673,5 | 350 | B = -118 | $nS_B^2 = 217,6$ |
| 4 | ab = 417,5 | 660,5 | 12 | AB = -333 | $nS_{AB}^2 = 1732,6$ |
| 5 | c = 252,5 | 179 | -105 | C = -99 | $nS_C^2 = 153,1$ |
| 6 | ac = 421 | 171 | -13 | AC = -338 | $nS_{AC}^2 = 1785,1$ |
| 7 | bc = 408,5 | 168,5 | -8 | BC = 92 | $nS_{BC}^2 = 132,3$ |
| 8 | abc = 252 | -156,5 | -325 | ABC = -317 | $nS_{ABC}^2 = 1570,1$ |
| Suma | 2767 | - | - | - | $nS_{komb}^2 = 7638,4$ |

W kolumnie 5 tab. 4.64 zestawiono sumę długości równą $\sum y = 2767$ oraz siedem efektów głównych i interakcji: A = 365; B = -118; C = -99; AB = -333; AC = -338; BC = 92 oraz ABC = -317. Wyniki szczegółowej analizy wariancji dla *Sorghum saccharatum* przeprowadzonej metodą Yatesa zostały przedstawione w tab. 4.65. Znaki + w kolumnie 5 oznaczają, że wartość testowa F^0 jest mniejsza od 1, co oznacza, że odpowiednie źródła zmienności, czyli a) między blokami, b) efekt główny C i c) interakcja BC, są nieistotne. Wynika to z faktu, że odpowiednie średnie kwadraty są mniejsze od średniego kwadratu dla błędu, który wyniósł 177,6.

Tab. 4.64. Szczegółowa analiza wariancji doświadczenia czynnikowego 23 założonego metodą bloków kompletnie zrandomizowanych dla *Sorghum saccharatum*

| <i>Sorghum saccharatum</i> | | | | | | | |
|----------------------------|-----------------------|-----------------|------------------|--------|------------|------------|------|
| Źródło zmienności | Stopnie swobody | Suma kwadratów | Średni kwadrat V | F^0 | $F_{0,05}$ | $F_{0,01}$ | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| Między blokami | $k - 1 = 7$ | 1209,3 | 172,8 | + | – | – | |
| Między kombinacjami | A | $l - 1 = 1$ | 2047,6 | 2047,6 | 11,53 | 4,04 | 7,18 |
| | B | $l - 1 = 1$ | 217,6 | 217,6 | 1,22 | – | – |
| | AB | $(l - 1)^2 = 1$ | 1732,6 | 1732,6 | 9,75 | 4,04 | 7,18 |
| | C | $l - 1 = 1$ | 153,1 | 153,1 | + | – | – |
| | AC | $(l - 1)^2 = 1$ | 1785,1 | 1785,1 | 10,05 | 4,04 | 7,18 |
| | BC | $(l - 1)^2 = 1$ | 132,3 | 132,3 | + | – | – |
| | ABC | $(l - 1)^3 = 1$ | 1570,1 | 1570,1 | 8,84 | 4,04 | 7,18 |
| Reszta (błąd) | $(k - 1)(l - 1) = 49$ | 8704,8 | 177,6 | – | – | – | |
| Suma | $n - 1 = 63$ | 17552,5 | – | – | – | – | |

Wartości średnich efektów czynnikowych głównych, średnie interakcje oraz ich istotność dla *Sorghum saccharatum*, przedstawiono w tab. 4.66. Efekt działania substancji nawożącej obliczone zgodnie z równaniem 4.21, są pozytywne przy zastosowaniu SH (czynnik A), SH+N (interakcja AB), SH+P (interakcja AC) oraz SH+N+P (interakcja ABC). Pogłębiona analiza wskazuje jednak na wystąpienie korzystnego działania na *Sorghum saccharatum* tylko przy nawożeniu SH (czynnik A) oraz N+P (interakcja BC). Pozytywny i istotny statystycznie na poziomie 0,01 efekt główny dla SH był równy 362. Interakcja N+P była pozytywna, ale nieistotna statystycznie. Ujemna i istotna statystycznie na poziomie 0,01 interakcje występuje dla SH+N (interakcja AB), SH+P (interakcja AC) oraz SH+N+P (interakcja ABC). Interakcja dla SH+P była równa -338, dla SH+N było to -333, a dla SH+N+P wyniosła -317. Dla kombinacji N (czynnik B) oraz P (czynnik C) obserwuje się nieistotne statystycznie ujemne efekty główne.

Tab. 4.6665. Średnie efekty czynnikowe główne, średnie interakcje oraz ich istotność dla *Sorghum saccharatum*

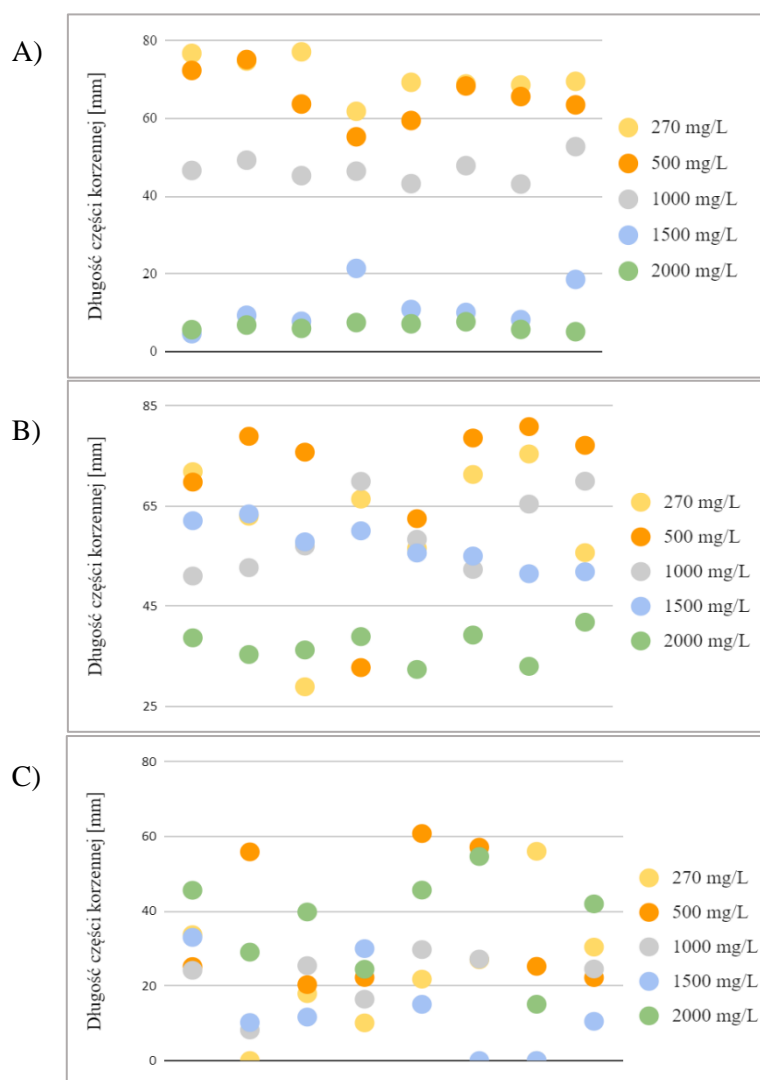
| <i>Sorghum saccharatum</i> | | | | | | Wartości graniczne dla F ⁰ | |
|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| Czynniki główne | Średnia długość korzenia [mm] | Efekt działania substancji nawożącej | Średnie efekty czynnikowe główne | Efekty główne | Funkcja testowa F ⁰ | F _{0,05} | F _{0,01} |
| \bar{A} | 59 | 60,68 | 11,31 | 362 | 11,53 | 4,04 | 7,18 |
| \bar{B} | 31 | -16,44 | -3,69 | -118 | 1,22 | | |
| \bar{C} | 32 | -14,41 | -3,09 | -99 | + | | |
| Interakcje | Średnia długość korzenia [mm] | Efekt działania substancji nawożącej | Średnie interakcje | Interakcje | Funkcja testowa F ⁰ | | |
| \overline{AB} | 52 | 41,53 | -10,41 | -333 | 9,75 | | |
| \overline{AC} | 53 | 42,71 | -10,56 | -338 | 10,05 | | |
| \overline{BC} | 51 | 38,47 | 2,88 | 92 | + | | |
| \overline{ABC} | 32 | -14,58 | -9,91 | -317 | 8,84 | | |

4.5.5. Dobór optymalnej dawki SH dla danych gatunków roślin

Na podstawie analizy efektów głównych i interakcji stwierdzono pozytywny wpływ nawożenia SH na wzrost roślin. Następnym krokiem było określenie optymalnej dawki SH, w tym celu przeprowadzono badanie po krokach w obszarze, gdzie przy wartościach czynników niezależnych nie występują równocześnie zależności progresywne i regresywne dla czynników zależnych. Do testów zastosowano następujące dawki SH: 0, 270, 500, 1000, 1500 oraz 2000 mg/L. Uzyskane wyniki długości części korzennych dla trzech odmian roślin z zastosowaniem różnych stężeń SH zamieszczono w Załączniku (tab.Z.7.) oraz na rys. 4.45.

Na rys. 4.45 przedstawiono wyniki długości części korzennych dla trzech odmian roślin. Oś pozioma przedstawia numery nasion od 1-8, na osi Y podane są wartości długości korzeni w mm.

Poszczególne kolory odpowiadają różnym stężeniom SH. Analizując dane na rysunku, można wnioskować, że najlepsze efekty wzrostu korzeni *Lepidium sativum* i *Sinapis alba* osiągnięto dla stężeń SH równych 270 mg/L oraz 500 mg/L. Dla *Sorghum saccharatum* zależność długości części korzennych od stężenia SH nie jest wyraźna.



Rys. 4.45. Długości części korzennej wybranych roślin dla różnych stężeń SH: A) *Lepidium sativum*, B) *Sinapis alba*, C) *Sorghum saccharatum*. Wartości skorygowane, odrzucone w oparciu o medianę.

W tab. 4.67 przedstawiono wyniki testów przeprowadzonych z różnymi stężeniami SH. Wykiełkowało 60/60 nasion *Lepidium sativum*, dla *Sinapis alba* była to ilość 59/60, natomiast dla *Sorghum saccharatum* 55/60. Długości części korzeniowych dla roślin kontrolnych były równe: 64 mm (*Lepidium sativum*), 52 mm (*Sinapis alba*) oraz 31 mm (*Sorghum saccharatum*).

Najdłuższe korzenie *Lepidium sativum* wykształciła przy stężeniu SH 270 mg/L (70 mm) i 500 mg/L (66 mm). Próbki rośliny *Sorghum saccharatum* osiągnęły najdłuższe korzenie dla stężenia SH 500 mg/L. Przy większych dawkach SH obserwuje się spadek długości części korzeniowych *Sorghum saccharatum*, natomiast przy stężeniu SH 2000 mg/L występuje drugi najlepszy wynik równy 41 mm. Próbki *Sinapis alba* cechowały największą ilością roślin nawożonych o długościach korzeni większych niż dla kontroli. Najdłuższe korzenie *Sinapis alba* zostały wykształcone przy stężeniu SH 500 mg/L (77 mm), 270 mg/L (66 mm) oraz 1000 i 1500 mg/L (58 mm).

Tab. 4.66. Ilość wykiełkowanych nasion, długość części korzennej oraz długość części zielonej dla testów przeprowadzonych z różnymi stężeniami SH

| Ilość wykiełkowanych nasion [szt.] | | | | | | |
|------------------------------------|-------------------------|---------|---------------------|---------|----------------------------|---------|
| Stężenie SH [mg/L] | <i>Lepidium sativum</i> | | <i>Sinapis alba</i> | | <i>Sorghum saccharatum</i> | |
| 0 | 10 | | 10 | | 10 | |
| 270 | 10 | | 10 | | 9 | |
| 500 | 10 | | 9 | | 10 | |
| 1000 | 10 | | 10 | | 9 | |
| 1500 | 10 | | 10 | | 8 | |
| 2000 | 10 | | 10 | | 9 | |
| Długość części korzennej [mm] | | | | | | |
| Stężenie SH [mg/L] | <i>Lepidium sativum</i> | | <i>Sinapis alba</i> | | <i>Sorghum saccharatum</i> | |
| | Średnia | Mediana | Średnia | Mediana | Średnia | Mediana |
| 0 | 65 | 64 | 52 | 52 | 31 | 31 |
| 270 | 72 | 70 | 66 | 66 | 45 | 34 |
| 500 | 68 | 66 | 75 | 77 | 52 | 57 |
| 1000 | 51 | 49 | 60 | 58 | 35 | 27 |
| 1500 | 19 | 20 | 59 | 58 | 26 | 30 |
| 2000 | 7 | 7 | 38 | 39 | 37 | 41 |
| Długość części zielonej [mm] | | | | | | |
| Stężenie SH [mg/L] | <i>Lepidium sativum</i> | | <i>Sinapis alba</i> | | <i>Sorghum saccharatum</i> | |
| | Średnia | Mediana | Średnia | Mediana | Średnia | Mediana |
| 0 | 30 | 31 | 28 | 29 | 27 | 27 |
| 270 | 28 | 28 | 34 | 36 | 34 | 34 |
| 500 | 25 | 25 | 34 | 37 | 33 | 33 |
| 1000 | 22 | 22 | 31 | 32 | 19 | 19 |
| 1500 | 17 | 16 | 31 | 35 | 20 | 20 |
| 2000 | 11 | 11 | 28 | 28 | 23 | 23 |

Długości części zielonych dla roślin kontrolnych były równe: 31 mm (*Lepidium sativum*), 29 mm (*Sinapis alba*) oraz 27 mm (*Sorghum saccharatum*). Próbki *Lepidium sativum* miały najdłuższe pędy przy stężeniu SH 270 mg/L (28 mm), jednak była to wartość poniżej kontroli. Dla *Sinapis alba* największe długości części zielonych obserwuje się przy stężeniach SH równych 500 mg/L (37 mm), 270 mg/L (36 mm) oraz 1500 mg/L (35 mm). Najdłuższe pędy

Sorghum saccharatum wystąpiły przy stężeniu SH 270 mg/L (34 mm) i 500 mg/L (33 mm).

Podsumowując, dla badanych próbek roślin *Lepidium sativum*, *Sinapis alba* oraz *Sorghum saccharatum*, długości części korzennych i zielonych osiągały największe wartości przy stężeniach SH 270 mg/L i 500 mg/L. Zastosowanie większych dawek skutkowało zmniejszaniem się uzyskiwanych wyników, im większe dawki tym mniejsze długości korzeni i pędów dla testowanych roślin,

W tabeli 4.68 przedstawiono efekty działania różnych stężeń SH na kiełkowanie nasion oraz wzrost pędów i korzeni.

Tab. 4.678. Efekt działania różnych stężeń SH na kiełkowanie nasion oraz wzrost pędów i korzeni

| Ilość wykiełkowanych nasion [%] | | | | |
|---------------------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|----------------------------|
| L.p. | Stężenie SH [mg/L] | <i>Lepidium sativum</i> | <i>Sinapis alba</i> | <i>Sorghum saccharatum</i> |
| 1 | 270 | 0,0 | 0,0 | -10,0 |
| 2 | 500 | 0,0 | -10,0 | 0,0 |
| 3 | 1000 | 0,0 | 0,0 | -10,0 |
| 4 | 1500 | 0,0 | 0,0 | -20,0 |
| 5 | 2000 | 0,0 | 0,0 | -10,0 |
| Długość części korzennej [%] | | | | |
| L.p. | Stężenie SH [mg/L] | <i>Lepidium sativum</i> | <i>Sinapis alba</i> | <i>Sorghum saccharatum</i> |
| 1 | 270 | 10,77 | 26,92 | 45,16 |
| 2 | 500 | 4,62 | 44,23 | 65,63 |
| 3 | 1000 | -21,54 | 15,38 | 12,90 |
| 4 | 1500 | -70,77 | 13,46 | -16,13 |
| 5 | 2000 | -89,23 | -26,92 | 19,35 |
| Długość części zielonej [%] | | | | |
| L.p. | Stężenie SH [mg/L] | <i>Lepidium sativum</i> | <i>Sinapis alba</i> | <i>Sorghum saccharatum</i> |
| 1 | 270 | -6,67 | 21,43 | 25,93 |
| 2 | 500 | -16,67 | 21,43 | 22,22 |
| 3 | 1000 | -26,67 | 10,71 | -29,63 |
| 4 | 1500 | -43,33 | 10,71 | -25,93 |
| 5 | 2000 | -63,33 | 0,0 | -14,81 |

*minus przed liczbą wskazuje na ujemny efekt działania substancji nawożących

Dla *Sinapis alba* przy stężeniu SH 500 mg/L oraz *Sorghum saccharatum* w prawie całym zakresie badanych stężeń (z wyjątkiem 500 mg/L), obserwuje się obniżoną ilość wykiełkowanych nasion. Może to wskazywać to na negatywny wpływ stężenia SH na omawiany parametr dla wymienionych roślin testowych lub wynikać z niejednorodności nasion. W związku z powyższym nasiona, które nie wykiełkowały nie są brane pod uwagę w dalszych obliczeniach. W pozostałych przypadkach, czyli dla wszystkich badanych próbek *Lepidium sativum*, *Sinapis alba* (oprócz 500 mg/L) oraz *Sorghum saccharatum*, przy stężeniu SH 500 mg/L, brak jest negatywnego bądź pozytywnego wpływu SH na kiełkowanie nasion.

W przypadku długości części korzennej obserwuje się wyraźniejsze zależności pomiędzy wartością parametru a stężeniem SH. *Lepidium sativum* cechuje się najmniejszą tolerancją, jeśli chodzi o stężenie SH, pozytywny efekt widać przy dwóch stężeniach 270 mg/L (10,77%) i 500 mg/L (4,62%). Próbkę *Sorghum saccharatum* charakteryzują się pozytywnym efektem działania SH w prawie całym zakresie stężeń, poza 1500 mg/L.

Najlepszy efekt na wzrost korzeni uzyskano przy stężeniu 500 mg/L (65,63%), co jest to największym pozytywnym efektem działania SH na wzrost korzeni spośród trzech testowanych gatunków roślin. Dla *Sinapis alba* zauważa się pozytywny efekt w zakresie stężeń 270-1500 mg/L. Najlepszy efekt działania SH uzyskano dla stężenia 500 mg/L (44,23%).

Rośliną najbardziej tolerancyjną na różne stężenia SH pod względem wpływu na wzrost pędów jest *Sinapis alba*. Obserwuje się pozytywny efekt w całym zakresie stężeń, który przyjmuje wartość najwyższą równą 21,43% przy dawkach 270 i 500 mg/L. Również dla *Sorghum saccharatum*, właśnie dla stężeń 270 i 500 mg/L zauważa się największe pozytywne efekty działania SH na wzrost pędów, są to wartości wynoszące odpowiednio 25,93 % i 22,22%. Przy pozostałych stężeniach, tj. 1000-2000 notuje się jednak negatywny wpływ dawki SH na wzrost pędów. Wyjątek, jeśli chodzi o długość części zielonej, stanowi *Lepidium sativum*, dla której w całym zakresie stężeń zauważa się negatywny efekt działania SH. Najmniejsza wartość tego efektu występuje przy dawce 270 mg/L i wynosi -6,67%.

Podsumowując, najmniejsze efekty działania SH na parametry wzrostowe testowanych roślin obserwuje się dla *Lepidium sativum*, prawdopodobnie zastosowane dawki są zbyt wysokie dla tej rośliny. Pozytywne efekty uzyskuje się dla *Sorghum saccharatum*, gdzie zarówno wpływ na wzrost korzeni jak i pędów cechuje się najwyższymi wartościami, obserwuje się jednak obniżoną ilość wykiełkowanych nasion. Największą tolerancją na badane stężenia cechuje się *Sinapis alba*, która wykazuje pozytywne efekty działania SH na wszystkie parametry wzrostowe w całym zakresie stężeń. Najlepsze efekty dla *Sinapis alba* i *Sorghum saccharatum* obserwuje się przy dawce SH = 500 mg/L.

4.5.6. Możliwość wykorzystania SH z osadów przefermentowanych w Polsce

W Polsce w roku 2022 wytworzono 580 659 t sm komunalnych osadów ściekowych [Bank Danych Lokalnych 2024]. Z roku na rok obserwuje się trend wzrostowy ilości powstających osadów (ok. 3,5% - 2,8% rocznie), na podstawie informacji zawartych w Projekcie Krajowego planu gospodarki odpadami, przewiduje się, że w roku 2028 ilość osadów ściekowych wyniesie 888 000 t sm/rok. Na rys. 4.46. przedstawiłam ilość osadów ściekowych wytworzonych w komunalnych oczyszczalniach ścieków w 2021 roku. Największą ilość osadów ściekowych w roku 2021 wytworzono w województwie mazowieckim (90 965 t sm), najmniejszą w województwie opolskim (12 589 t sm), natomiast w województwie małopolskim było to 46 497 t sm, z czego 16 057 t sm wytworzono w samym Krakowie.



Rys. 4.46. Ilość osadów ściekowych wytworzonych w komunalnych oczyszczalniach ścieków w 2022 roku [oprac. własne na podstawie Banku Danych Lokalnych, dostęp: 3.01.2024 r.]

W roku 2022 w Polsce było 54 149 ha zdewastowanych gruntów, natomiast zdegradowanych 7 812 ha – łącznie 61 961 ha. Udział gruntów wymagających rekultywacji stanowił 0,20% powierzchni kraju i jest porównywalny do wielkości największego miasta w Polsce, czyli Gdańska (pow. 68 300 ha) [Bank Danych Lokalnych 2024]. Dlatego wykorzystanie osadów ściekowych do celów rolniczych w kontekście GOZ jest szczególnie istotnym zagadnieniem w ostatnich latach i wymaga dalszych badań w tym kierunku.

Na przykładzie województwa małopolskiego można obliczyć szacunkową ilość możliwych do wyprodukowania SH. Ilość osadów ściekowych w ciągu roku w województwie małopolskim była równa 46 497 tys. t sm, co odpowiada 127,4 tys. t sm dziennie. Przyjmując uwodnienie 97%, dziennie wytwarzane jest 4 246,7 m³ osadów ściekowych.

Roztwór SH uzyskany metodą autorską miał stężenie równe 67,5 g/L. Z 1 L wilgotnego osadu przefermentowanego można uzyskać 0,79 L gotowego roztworu SH. Z osadu o objętości 4 246,7 m³ można otrzymać 3 354,9 m³ gotowego roztworu SH.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że 100 g suchego produktu SH można pozyskać z wilgotnego osadu o objętości $V = 32$ L. Z osadu o objętości 4 246,7 m³ można otrzymać 13,27 t suchego produktu SH.

Na podstawie dawki SH przyjętej w doświadczeniu wieloczynnikowym z zastosowaniem testu fitotoksyczności Phytotestkit, która wyniosła 4,9 kg/ha SH, można obliczyć, że 1 t SH może być wykorzystana do rekultywacji 204,1 ha nieużytków lub terenów zdegradowanych. Aby uzyskać 1 t suchego produktu SH, procedurze ekstrakcji należy poddać 320,0 m³ wilgotnego osadu przefermentowanego.

Ekstrakcja SH z przefermentowanych osadów ściekowych, które obecnie stanowią materiał poddawany utylizacji, wpisuje się w ideę GOZ. Główny produkt uboczny oczyszczalni ścieków, poddany obróbce zgodnej z omawianą metodą autorską, może stanowić cenny produkt nawozowy. Równocześnie, pozyskiwanie SH z przefermentowanych osadów ściekowych przyczyni się do efektywniejszego oczyszczania ścieków i zmniejszy ilość zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych, które zaadsorbowanie przez SH przedostają się do wód powierzchniowych wraz ze ściekami oczyszczonymi.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań SH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z dwóch komunalnych oczyszczalni ścieków, OŚ Płaszów oraz OŚ Kujawy. Ekstrakcja SH została przeprowadzona dwoma metodami. Postępując według metody IHSS z modyfikacją, wyizolowano następujące frakcje SH: KF, KH, KH α oraz KHym. W wyniku zastosowania autorskiej metody ekstrakcji otrzymano wodny roztwór rozpuszczonych SH.

Charakterystyka jakościowa poszczególnych frakcji SH wykazała, że substancje wyekstrahowane metodą IHSS są bogate w węgiel, tlen, azot oraz wodór. SH zawierają także składniki nieorganiczne, których zawartość jest korzystna ze względu na możliwość wykorzystania ich do celów rolniczych oraz do procesów rekultywacji gruntów. Ilość otrzymanych KF była równa 5,07 g/kg_{sm} (Płaszów) i 5,29 g/kg_{sm} (Kujawy), dla KH α były to wartości na poziomie 74,72 g/kg_{sm} (Płaszów) i 61,06 g/kg_{sm} (Kujawy), a dla KHym było to 43,66 g/kg_{sm} (Płaszów) oraz 15,31 g/kg_{sm} (Kujawy).

Najwyższa zawartość węgla, równa 52,50% wystąpiła w KH α Kujawy, natomiast najniższa wynosząca 43,87% w KHym Kujawy. Udział procentowy tlenu w strukturze badanych kwasów był największy w KF Płaszów O = 43,47%, natomiast najmniej tlenu było w KH α Kujawy O = 30,34%. Ilość wodoru w składzie była najwyższa w KHym Płaszów (9,49%), z kolei najniższa ilość tego pierwiastka wystąpiła w KF Płaszów (6,47%). Obecność azotu była największa w KHym Płaszów (11,01%), natomiast najmniejsza w KF Kujawy (4,36%). Na podstawie składu elementarnego obliczono ilorazy atomowe O/H, O/C/H/C oraz C/N, które dostarczają cennych informacji na temat aromatyzacji, kondensacji, stopnia dojrzałości oraz zawartości tlenowych grup funkcyjnych. Spośród badanych frakcji SH, najniższą zawartość popiołu mają KH α z OŚ Kujawy (2,98%) oraz KH α z OŚ Płaszów (7,32%), największe ilości popiołu, obserwuje się w KHym Płaszów (41,32%) i KF Płaszów (17,29%). Prawdopodobnie, podczas procesu ekstrakcji KH, znaczna część zanieczyszczeń nieorganicznych została zaadsorbowana w KHym. Wyekstrahowane kwasy zawierały następujące pierwiastki: Cl, K, Na, Ca, Mg, P, S, Si, B, Sr, Al., Br i Ba. W składzie kwasów obserwuje się także obecność metali ciężkich (gęstość > 4,5 g/cm³): Zn, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag i Pb. Zaadsorbowane kationy metali poprzez mostkowanie mogą sorbować mikrozanieczyszczenia nieorganiczne anionowe, a także substancje organiczne – powstałe kompleksy często są odporne na rozkład.

Interpretacja widm IR wykazała, że wyekstrahowane substancje to KHu. Analizowane kwasy zawierają m.in. karboksylowe i hydroksylowe grupy funkcyjne, które są nośnikami zanieczyszczeń jonododatnich. Na podstawie analizy FTIR potwierdzono także obecność elementów aromatycznych w strukturze badanych kwasów, co świadczy o możliwości sorpcji zanieczyszczeń organicznych.

Analiza widm UV-VIS wykazała, że dla badanych substancji obserwuje się typowy dla KHu przebieg krzywych absorbancji w zakresie światła widzialnego i nadfioletu, gdzie wraz ze wzrostem długości fali spada wartość absorbancji światła. Absorbancja światła obserwowana dla widma w zakresie UV, wiąże się ze stosunkowo wysoką zawartością struktur aromatycznych. Obliczono ilorazy wartości absorbancji UV-VIS $A_{2/3}$, $A_{2/6}$ i $A_{4/6}$, na podstawie których można wnioskować o masie cząsteczkowej, aromatyzacji oraz stopniu humifikacji badanych kwasów.

Analiza termograwimetryczna dostarczyła informacji o zawartości mikrozanieczyszczeń nieorganicznych (popiołu) w próbkach. Krzywe TGA dla próbek badanych KHu cechują się występowaniem trzech zakresów temperaturowych ubytku masy. Spadek masy w pierwszym zakresie (do 120 – 200°C) wyniósł około 10%, dla drugiego zakresu (do 550 – 600°C) była to utrata masy próbki równa około 80%, natomiast w trzecim zakresie (do 700 – 800°C) ubytek był na poziomie 10%. Zgodnie z literaturą, powiązано określone zakresy temperatury z procesami, w następstwie których następuje zmiana masy próbki KHu.

Źródłem SH ekstrahowanych zgodnie z metodą autorską były osady prefermentowane z OŚ Kujawy. Uzyskany produkt stanowił wodny roztwór zawiesiny SH (mieszanina KF+KH). Roztwór miał stężenie równe 67,5 g/L SH. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że 100 g suchego produktu SH można pozyskać z wilgotnego osadu o objętości $V = 32$ L. Przedstawiono skład elementarny oraz zawartość mikrozanieczyszczeń nieorganicznych w wykorzystywanym osadzie. SH otrzymane metodą autorską zawierały składniki elementarne w ilościach: C = 50,06%, O = 33,49%, N = 8,53% i H = 7,92%. Zawartość popiołu w wyekstrahowanych SH była równa 27,31%, w osadzie prefermentowanym było to aż 46,15%. Ekstrakcja SH metodą autorską przyczyniła się do redukcji mikrozanieczyszczeń nieorganicznych w otrzymanym produkcie SH w stosunku do materiału wyjściowego, jakim był osad prefermentowany. Nastąpiło zmniejszenie ilości Mg, Ca, Sr, K, Mn, P oraz Ba – obserwuje się wyższą ich zawartość w osadzie prefermentowanym i znacznie niższą w wyekstrahowanych SH. Jednocześnie warunki ekstrakcji sprzyjały wymywaniu Fe, Al i Zn z osadu, nie udało się także obniżyć stężeń Cu,

Cr i Ni. Wysokie stężenia P, Fe, Ca oraz Al w SH mogą wynikać z charakteru materiału wyjściowego jakim są osady przefermentowane pochodzące z OŚ Kujawy. Podczas procesu oczyszczania ścieków, akumulacja fosforu w osadzie oraz dozowanie środków chemicznych może skutkować podwyższeniem stężenia wybranych pierwiastków. Ponadto, ekstrakcja SH metodą autorską obejmuje dodatek H_3PO_4 , co również może wpływać na podwyższenie zawartości fosforu.

Porównano skład elementarny i zawartość mikrozanieczyszczeń w produkcie handlowym Humiagra (producent Agraplant), stanowiącym mieszaninę KF i KH oraz SH otrzymanych metodą autorską. Istotną różnicę zauważa się w zawartości popiołu, dla HumiAgry było to 38,13%, natomiast w SH otrzymanych metodą autorską była to znacznie niższa wartość, równa 27,31%.

Nawozy pochodzenia organicznego są postrzegane jako alternatywa dla nawozów mineralnych. Roztwór SH wyekstrahowany metodą autorską można rozpatrywać jako potencjalny: nawóz organiczny, nawóz organiczno-mineralny, polepszacz gleby lub biostymulator niemikrobiologiczny. Otrzymane SH nie zawierały żywych jaj pasożytów jelitowych ATT i bakterii z rodzaju *Salmonella*. Stężenie metali ciężkich (z wyjątkiem chromu) w SH było znacznie poniżej wartości dopuszczalnych ustalonych w prawie polskim i europejskim dla wybranych produktów nawozowych. Przed zastosowaniem SH należy uwzględnić aktualny skład otrzymanego produktu, zwłaszcza ze względu na źródło SH jakim są przefermentowane osady ściekowe. Ponadto ważnym aspektem jest zawartość mikrozanieczyszczeń organicznych w produkcie SH, m.in. farmaceutyków, dla których nie ma obecnie odpowiednich regulacji prawnych.

Przeprowadzono doświadczenie wieloczynnikowe z zastosowaniem testu fitotoksyczności Phytotestkit dla frazy ciekłej oceniające wpływ czynników nawożących na wczesny rozwój wybranych gatunków roślin. Do testów wykorzystano trzy gatunki roślin: *Lepidium sativum*, *Sinapis alba* oraz *Sorghum saccharatum*. Czynniki nawożące stanowiły SH, nawóz azotowy i nawóz fosforowy. Przyjęto następujące dawki nawozów: 4,9 SH kg/ha, 10,0 kg/ha N oraz 10,0 kg/ha P. Badania zaplanowano według macierzy wieloczynnikowej, założone zostały metodą bloków kompletnie zrandomizowanych. Badanie obejmowało 8 kombinacji: SH, N, P, SH+N, SH+P, N+P oraz SH+N+P. Analiza statystyczna wyników została wykonana metodą Yatesa. Rośliny nawożone SH charakteryzowały się dłuższymi korzeniami względem roślin kontrolnych oraz zwiększoną ilością korzeni bocznych.

Na podstawie analizy efektów głównych i interakcji stwierdzono pozytywny wpływ nawożenia SH na wzrost roślin w porównaniu z nawożeniem chemicznym (azot i fosfor).

Następnym krokiem było określenie optymalnej dawki SH. Testowane rośliny *Lepidium sativum*, *Sinapis alba* oraz *Sorghum saccharatum*, osiągały największe długości części korzennych i zielonych przy stężeniach SH równych 270 mg/L i 500 mg/L. Zastosowanie większych dawek SH skutkowało zmniejszaniem się uzyskiwanych wyników, im większe dawki tym mniejsze długości korzeni i pędów dla testowanych roślin. Zastosowanie metody autorskiej do otrzymywania SH, pozwala na redukcję mikrozanieczyszczeń nieorganicznych (w tym metali ciężkich), usunięcie patogenów, pasożytów i ich form przetrwalnikowych bez wykorzystywania żywic sorpcyjnych i jonowymiennych, wymagających regeneracji.

Komunalne osady ściekowe stanowią uboczny produkt oczyszczania ścieków. Przefermentowane osady ściekowe generują odcieki, które są recykulowane do reaktora biologicznego. Odcieki te zawierają substancje nieulegające biodegradacji (głównie SH), oraz duże ilości substancji biogenych, w tym związków fosforu przyczyniających się do powstawania struwitu i niszczenia urządzeń mechanicznych oczyszczalni.

Ekstrakcja SH z przefermentowanych osadów ściekowych przyczynia się do wzrostu efektywności procesu oczyszczania ścieków i niezawodności pracy urządzeń oczyszczalni, ponieważ eliminuje proces recykulowania odcieków do reaktora biologicznego, co wpływa na zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń opornych na biodegradację, które obciążają osad czynny oraz zmniejszenie ilości fosforanów, które zostają w SH. Ponadto, SH nie będą odprowadzane ze ściekami oczyszczonymi do wód powierzchniowych, co zmniejszy w środowisku wodnym migrację SH i innych substancji, z którymi tworzą one labilne i bierne kompleksy.

Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- Przefermentowane osady ściekowe mogą stanowić źródło SH, zawierają duże ilości KHu. Wyekstrahowane substancje są bogate w węgiel i azot oraz składniki odżywcze (m.in. P, K, Mg, Ca, Na, Cl, S, Fe). Charakterystyka otrzymanych SH jest zgodna z danymi literaturowymi.
- Przy zastosowaniu metody IHSS z modyfikacją, z osadów prefermentowanych wyekstrahowano poszczególne frakcje SH w ilościach: 5,07 – 5,29 g/kg_{sm} dla KF, 61,06 – 74,72 g/kg_{sm} dla KH α oraz 15,31 – 43,66 g/kg_{sm} dla KHym.
- Metoda autorska ekstrakcji SH jest efektywna, prosta i możliwa do wykorzystania na skalę przemysłową. Wykorzystanie zaproponowanej metody daje produkt o charakterystyce zbliżonej do KHu otrzymanych zgodnie z metodą IHSS.
- W wyniku ekstrakcji metodą autorską otrzymałam wodny roztwór zawiesiny SH (mieszanina KF + KH + Hu). Uzyskany roztwór miał stężenie równe 67,5 g/L SH. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że 100 g suchego produktu SH można pozyskać z wilgotnego osadu o objętości $V = 32$ L. Przybliżona ilość osadów ściekowych wytworzonych w ciągu roku 2022 w województwie małopolskim była równa 4 246,7 m³. Z osadu o takiej objętości, można otrzymać 3 354,9 m³ gotowego roztworu SH lub 13,27 t suchego produktu SH.
- Zastosowanie metody autorskiej, przyczyniło się do redukcji mikrozanieczyszczeń nieorganicznych w produkcie końcowym SH (popiół: 27,31%), w porównaniu do materiału wyjściowego jakim były osady prefermentowane (popiół: 46,15%).
- SH wyekstrahowane metodą autorską nie zawierały żywych jaj pasożytów jelitowych ATT i bakterii z rodzaju Salmonella. Stężenie metali ciężkich (z wyjątkiem chromu) w SH było znacznie poniżej wartości dopuszczalnych ustalonych w prawie polskim (Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765) i europejskim (Dz. Urz. UE L 170 z 25.06.2019, str. 1, z późn. zm.) dla wybranych produktów nawozowych.
- Roztwór SH otrzymany zgodnie z metodą autorską stanowi perspektywiczny materiał organiczny, który można zastosować doglebowo celem poprawy jakości gleby oraz rozwoju roślin, zarówno w rolnictwie jak i do procesów rekultywacji gruntów. Wyekstrahowane SH można rozpatrywać jako potencjalny: nawóz organiczny, nawóz organiczno-mineralny, polepszacz gleby lub biostymulator niemikrobiologiczny.

- Wyniki doświadczenia wieloczynnikowego z zastosowaniem testu fitotoksyczności Phytotestkit dla frazy ciekłej oraz analiza statystyczna, wykazały pozytywny wpływ SH na wczesny rozwój wybranych gatunków roślin w porównaniu z nawożeniem chemicznym (azot i fosfor).
- Dla badanych próbek roślin *Lepidium sativum*, *Sinapis alba* oraz *Sorghum saccharatum*, długości części korzennych i zielonych osiągnęły największe wartości przy stężeniach SH równych 270 mg/L i 500 mg/L. Zastosowanie większych dawek skutkowało zmniejszaniem się uzyskiwanych wyników, im większe dawki tym mniejsze długości korzeni i pędów dla testowanych roślin.
- Otrzymane SH nie powodują szkodliwego zasolenia gleby i mogą być z powodzeniem stosowane jako wartościowy nawóz oraz jako skuteczny środek w procesie remediacji zdegradowanych gleb i nieużytków.
- Przed zastosowaniem SH należy uwzględniać aktualny skład otrzymanego produktu, szczególnie przez wzgląd na źródło ich pochodzenia oraz budowę, która umożliwia sorpcję metali ciężkich i zanieczyszczeń organicznych (m.in. farmaceutyków).
- Przyjmując dawkę SH równą 4,9 kg/ha, obliczono, że 1 t SH może być wykorzystana do rekultywacji 204,1 ha nieużytków lub terenów zdegradowanych. Do uzyskania 1 t suchego produktu SH, procedurze ekstrakcji należy poddać 320,0 m³ wilgotnego osadu przefermentowanego.
- Ekstrakcja SH z przefermentowanych osadów ściekowych przyczynia się do poprawy jakości pracy oczyszczalni ścieków komunalnych – zmniejszenie obciążenia osadu czynnego, zmniejszenie zawartości związków fosforu w odciekach, ograniczenie migracji SH do wód powierzchniowych wraz ze ściekami oczyszczonymi.
- Możliwość uzyskania taniego i wysoko efektywnego produktu nawozowego SH z przeznaczonych do utylizacji przefermentowanych osadów ściekowych. Przedstawiona propozycja wykorzystania produktu odpadowego z oczyszczalni ścieków pod kątem rolniczym wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ).
- Usunięcie SH z procesu oczyszczania ścieków może przyczynić się do ograniczenia migracji mikrozanieczyszczeń do środowiska wodnego.

Zagadnienia, które wymagające dalszych badań to sorpcja zanieczyszczeń organicznych przez SH obecne w ściekach oraz rozszerzona analiza wpływu SH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych na rozwój innych gatunków roślin. Należy szczegółowo poznać rolę SH jako nośnika zanieczyszczeń, które są transferowane do wód powierzchniowych poprzez sorpcję alifatyczno-aromatyczną. SH pozyskiwane z osadów przefermentowanych pochodzących z różnych oczyszczalni ścieków komunalnych, mogą różnić się charakterystyką jakościową. Badanie wpływu otrzymywanych SH na rośliny, może obejmować także doświadczenie wazonowe lub eksperyment przeprowadzony w warunkach polowych.

Załącznik

Tab. Z.1. Układ polowy doświadczenia czynnikowego typu 2^3 w $k=2$ blokach kompletnie zrandomizowanych dla *Lepidium sativum*. Kombinacje w uporządkowaniu Yatesa

| <i>Lepidium sativum</i> – Bloki | | | | | | | | | Suma |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | |
| 1 (I) | 24 | 65 | 19 | 39 | 66 | 16 | 68 | 69 | 364 |
| 2 (a) | 70 | 74 | 76 | 67 | 71 | 76 | 58 | 62 | 553 |
| 3 (b) | 54 | 55 | 53 | 53 | 37 | 39 | 63 | 61 | 412 |
| 4 (ab) | 51 | 58 | 60 | 53 | 61 | 48 | 59 | 53 | 441 |
| 5 (c) | 61 | 63 | 63 | 69 | 70 | 61 | 68 | 60 | 512 |
| 6 (ac) | 68 | 62 | 73 | 70 | 67 | 73 | 58 | 75 | 544 |
| 7 (bc) | 68 | 71 | 66 | 61 | 67 | 57 | 60 | 67 | 514 |
| 8 (abc) | 50 | 56 | 55 | 56 | 58 | 65 | 56 | 52 | 445 |
| Suma | 445 | 503 | 462 | 466 | 495 | 434 | 488 | 496 | 3786 |

Tab. Z.2. Sumaryczne długości korzeni dla 8 kombinacji zebrane w dwóch tablicach 4-polowych 2x2 dla *Lepidium sativum*

| <i>Lepidium sativum</i> | | | | | | | |
|-------------------------|----------------|----------------|------|------------------------|----------------|----------------|------|
| c ₁ | | | | c ₀ | | | |
| Poziomy A Poziomy B | a ₁ | a ₀ | | Poziomy A Poziomy B | a ₁ | a ₀ | |
| b ₁ | abc = 445 | bc = 514 | 959 | b ₁ | ab = 441 | b = 412 | 853 |
| b ₀ | ac = 544 | c = 512 | 1056 | b ₀ | a = 553 | I = 364 | 917 |
| Suma | 989 | 1026 | 2015 | Suma | 994 | 776 | 1770 |
| | | | | | | Suma | 3785 |

Tab. Z.3. Układ polowy doświadczenia czynnikowego typu 2^3 w $k=2$ blokach kompletnie zrandomizowanych dla *Sinapis alba*. Kombinacje w uporządkowaniu Yatesa

| <i>Sinapis alba</i> – Bloki | | | | | | | | | Suma |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | |
| 1 (I) | 74 | 70 | 65 | 55 | 65 | 34 | 62 | 72 | 495 |
| 2 (a) | 81 | 71 | 75 | 86 | 84 | 93 | 84 | 85 | 658 |
| 3 (b) | 61 | 53 | 57 | 59 | 66 | 71 | 63 | 63 | 491 |
| 4 (ab) | 71 | 70 | 70 | 66 | 70 | 76 | 74 | 79 | 574 |
| 5 (c) | 87 | 74 | 85 | 87 | 89 | 88 | 77 | 83 | 669 |
| 6 (ac) | 73 | 82 | 91 | 92 | 85 | 83 | 74 | 76 | 655 |
| 7 (bc) | 71 | 66 | 62 | 69 | 64 | 62 | 61 | 61 | 514 |
| 8 (abc) | 65 | 72 | 65 | 70 | 67 | 64 | 69 | 68 | 539 |
| Suma | 581 | 557 | 568 | 583 | 589 | 569 | 563 | 585 | 4595 |

Tab. Z.4. Sumaryczne długości korzeni dla 8 kombinacji zebrane w dwóch tablicach 4-polowych 2x2 dla *Sinapis alba*

| <i>Sinapis alba</i> | | | | | | | |
|-----------------------|----------------|----------------|------|-----------------------|----------------|----------------|------|
| c ₁ | | | | c ₀ | | | |
| Poziomy A \ Poziomy B | a ₁ | a ₀ | | Poziomy A \ Poziomy B | a ₁ | a ₀ | |
| b ₁ | abc = 539 | bc = 514 | 1053 | b ₁ | ab = 574 | b = 491 | 1065 |
| b ₀ | ac = 655 | c = 669 | 1324 | b ₀ | a = 658 | I = 495 | 1153 |
| Suma | 1194 | 1183 | 2377 | Suma | 1232 | 986 | 2218 |
| | | | | | | Suma | 4595 |

Tab. Z.5. Układ polowy doświadczenia czynnikowego typu 2³ w k=2 blokach kompletnie zrandomizowanych dla *Sorghum saccharatum*. Kombinacje w uporządkowaniu Yatesa

| <i>Sorghum saccharatum</i> – Bloki | | | | | | | | | Suma |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-------|------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | |
| 1 (I) | 61 | 47 | 33 | 37 | 25 | 20 | 36 | 38 | 295 |
| 2 (a) | 74 | 67 | 36 | 80 | 19 | 45 | 74 | 81 | 474 |
| 3 (b) | 19 | 45 | 34 | 28 | 26 | 48 | 27 | 22 | 247 |
| 4 (ab) | 65 | 48 | 34 | 73 | 67 | 53 | 27 | 52 | 418 |
| 5 (c) | 36 | 32 | 28 | 26 | 43 | 33 | 30 | 26 | 253 |
| 6 (ac) | 52 | 43 | 59 | 67 | 35 | 61 | 54 | 53 | 421 |
| 7 (bc) | 51 | 48 | 42 | 44 | 73 | 45 | 45 | 63 | 409 |
| 8 (abc) | 36 | 32 | 44 | 45 | 19 | 31 | 21 | 25 | 252 |
| Suma | 393 | 360 | 307 | 398 | 306 | 333,5 | 312 | 357,5 | 2767 |

Tab. Z.6. Sumaryczne długości korzeni dla 8 kombinacji zebrane w dwóch tablicach 4-polowych 2x2 dla *Sorghum saccharatum*

| <i>Sorghum saccharatum</i> | | | | | | | |
|----------------------------|----------------|----------------|------|-----------------------|----------------|----------------|------|
| c ₁ | | | | c ₀ | | | |
| Poziomy A \ Poziomy B | a ₁ | a ₀ | | Poziomy A \ Poziomy B | a ₁ | a ₀ | |
| b ₁ | abc = 252 | bc = 409 | 661 | b ₁ | ab = 418 | b = 247 | 665 |
| b ₀ | ac = 421 | c = 253 | 674 | b ₀ | a = 474 | I = 295 | 769 |
| Suma | 673 | 662 | 1335 | Suma | 892 | 542 | 1434 |
| | | | | | | Suma | 2767 |

Tab. Z.7. Długości części korzennych dla trzech odmian roślin z zastosowaniem różnych stężeń SH

| Długość części korzennej [mm] | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|---------|---------|
| <i>Lepidium sativum</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| Stężenie SH [mg/L] | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | min | max | średnia | mediana |
| 0 | 69 | 66 | 69 | 64 | 69 | 75 | 64 | 64 | 73 | 67 | 64 | 75 | 65 | 64 |
| 270 | 77 | 59 | 75 | 77 | 62 | 69 | 69 | 35 | 69 | 70 | 35 | 77 | 72 | 70 |
| 500 | 72 | 75 | 12 | 64 | 45 | 55 | 59 | 68 | 66 | 63 | 12 | 75 | 68 | 66 |
| 1000 | 47 | 49 | 45 | 46 | 43 | 48 | 43 | 59 | 53 | 57 | 43 | 59 | 51 | 49 |
| 1500 | 32 | 5 | 9 | 8 | 21 | 26 | 11 | 10 | 8 | 19 | 5 | 32 | 19 | 20 |
| 2000 | 6 | 7 | 6 | 8 | 7 | 8 | 6 | 4 | 5 | 18 | 4 | 18 | 7 | 7 |
| <i>Sinapis alba</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| Stężenie SH [mg/L] | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | min | max | średnia | mediana |
| 0 | 52 | 37 | 55 | 59 | 52 | 61 | 52 | 54 | 78 | 49 | 37 | 78 | 52 | 52 |
| 270 | 72 | 63 | 29 | 66 | 57 | 71 | 25 | 7 | 75 | 56 | 7 | 75 | 66 | 66 |
| 500 | 70 | 79 | 76 | 33 | 63 | 79 | 0 | 81 | 25 | 77 | 25 | 81 | 75 | 77 |
| 1000 | 51 | 53 | 57 | 70 | 58 | 24 | 52 | 65 | 70 | 71 | 24 | 71 | 60 | 58 |
| 1500 | 62 | 63 | 58 | 60 | 70 | 46 | 56 | 55 | 52 | 52 | 46 | 70 | 59 | 58 |
| 2000 | 50 | 39 | 35 | 36 | 39 | 32 | 13 | 39 | 33 | 42 | 13 | 50 | 38 | 39 |
| <i>Sorghum saccharatum</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| Stężenie SH [mg/L] | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | min | max | średnia | mediana |
| 0 | 48 | 10 | 71 | 18 | 42 | 59 | 23 | 64 | 9 | 38 | 9 | 71 | 31 | 31 |
| 270 | 34 | 0 | 18 | 10 | 74 | 71 | 22 | 27 | 56 | 30 | 10 | 74 | 45 | 34 |
| 500 | 25 | 56 | 20 | 72 | 22 | 61 | 57 | 25 | 22 | 67 | 20 | 72 | 52 | 57 |
| 1000 | 24 | 8 | 59 | 53 | 25 | 16 | 30 | 27 | 0 | 25 | 8 | 59 | 35 | 27 |
| 1500 | 33 | 10 | 12 | 30 | 52 | 15 | 0 | 32 | 0 | 11 | 10 | 52 | 26 | 30 |
| 2000 | 46 | 8 | 29 | 40 | 24 | 46 | 0 | 55 | 15 | 42 | 8 | 55 | 37 | 41 |

Źródła

1. Adani, F., Tambone, F. 2005. Long-term effect of sewage sludge application on soil humic acids. *Chemosphere*, 60, 9, 1214-1221.
2. Aguirre, E., Leménager, D., Bacaicoa, E., Fuentes, M., Baigorri, R., and Zamarreño, A. M. 2009. The root application of a purified leonardite humic acid modifies the transcriptional regulation of the main physiological root responses to Fe deficiency in Fe-sufficient cucumber plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 47, 3, 215-223.
3. Ali, A.Y.A., Ibrahim, M.E.H., Zhou, G., Nimir, N.E.A., Elsiddig, A.M.I., Jiao, X., Zhu, G., Salih, E.G.I., Suliman, M.S.E., Elradi, S.B.M. 2021. Gibberellic acid and nitrogen efficiently protect early seedlings growth stage from salt stress damage in Sorghum. *Scientific Reports*, 11.
4. Amir, S., Benlboukht, F., Cancian, N., Winterton, P., Hafidi, M. 2008. Physico-chemical analysis of tannery solid waste and structural characterization of its isolated humic acids after composting. *Journal of hazardous materials*, 160, 2-3, 448-455.
5. Andriani, D., Wresta, A., Atmaja, T. D., Saepudin, A. 2014. A review on optimization production and upgrading biogas through CO₂ removal using various techniques. *Applied biochemistry and biotechnology*, 172, 1909-1928.
6. Angelova, V. R., Akova, V. I., Artinova, N. S., Ivanov, K. I. 2013. The effect of organic amendments on soil chemical characteristics. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 19, 5, 958-971.
7. Anielak, A. M. 2003. Examples of the application of electrokinetic potential in environmental engineering. In *Environmental Engineering Studies: Polish Research on the Way to the EU*, 215-224.
8. Anielak, A.M. 2015. Wysokoefektywne metody oczyszczania wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. ISBN:9788301181529.
9. Anielak, A. 2019. Kwasy humusowe. Ekstrakcja, analiza i znaczenie w środowisku oraz metody ich usuwania. *Przemysł Chemiczny*, 98, 10, 1580-1586.
10. Anielak A.M., Grzegorzczuk M., Schmidt R. 2008. Wpływ chlorków na powstawanie substancji chloroorganicznych w procesie utleniania kwasów fulwowych. *Przemysł Chemiczny*, 87, 5, 404-407.
11. Anielak, A.M., **Kłeczek, A.** 2022a. Humus Acids in the Digested Sludge and Their Properties. *Materials*, 15, 4.
12. Anielak, A.M., **Kłeczek, A.** 2022b. Wpływ mikrozanieczyszczeń na charakterystykę i właściwości kwasów huminowych. *Przemysł Chemiczny*, 101, 3, 201-204.
13. Anielak, A. M., **Kłeczek, A.**, Łuszczek, B. 2022. Zgłoszenie patentowe nr P.441242 „Sposób otrzymywania substancji humusowych w procesie utylizacji pofermentacyjnych komunalnych odpadów ściekowych”.
14. Anielak, A. M., **Kłeczek, A.**, Łuszczek, B. 2023. Innovative Method of Extraction of Humic Substances from Digested Sludge and Assessment of the Impact of Their on the Growth of Selected Plants. *Energies*, 16, 3.

15. Anielak, A.M., Kryłów, M., Łomińska-Płatek, D. 2018. Characterization of fulvic acids contained in municipal sewage purified with activated sludge. *Archives of Environmental Protection*, 44, 1, 70-76.
16. Anielak, A.M., Łomińska-Płatek, D., Kryłów, M. 2020. Origin and characteristics of fulvic acids – precursors of oxidation and disinfection by-products. *Desalination and Water Treatment*, 199, 380-386.
17. Anielak, A. M., Styszko, K., **Kłeczek, A.**, Łomińska-Płatek, D. 2022a. Humic Substances—Common Carriers of Micropollutants in Municipal Engineering. *Energies*, 15, 22.
18. Anielak, A. M., Styszko, K., **Kłeczek, A.**, Łomińska-Płatek, D. 2022b. Substancje humusowe – powszechnie występujące w gospodarce komunalnej nośniki mikrozanieczyszczeń. W: Włodarczyk-Makuła, M., red. *Mikrozanieczyszczenia w Środowisku Człowieka: XV Konferencja Naukowa, 14- 16.09.2022, Częstochowa, Polska*. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
19. Anielak, A.M., Styszko, K., Kwaśny, J. 2023. The Importance of Humic Substances in Transporting “Chemicals of Emerging Concern” in Water and Sewage Environments. *Molecules*, 28, 18.
20. Anielak, A.M., Świdarska, R. 2001. The influence of the adsorbents' electrokinetic potential on the adsorption process of humic substances. *Environment Protection Engineering*, 27, 1, 23-34.
21. Araújo, B. R., Romão, L. P., Doumer, M. E., Mangrich, A. S. 2017. Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. *Journal of Environmental Management*, 190, 122-131.
22. Avvakumova, N. P., Gerchikov, A. Y., Khairullina, V. R., Zhdanova, A. V. 2011. Antioxidant properties of humic substances isolated from peloids. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 45, 192-193.
23. Bahemmat, M., Farahbakhsh, M., Kianirad, M. 2016. Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil. *Journal of hazardous materials*, 312, 307-318.
24. Banach-Szott, M., Dębska, B., Tobiasova, E. 2021. Properties of humic acids depending on the land use in different parts of Slovakia. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 41, 58068-58080.
25. Bank Danych Lokalnych, 2023, Stan i ochrona środowiska. <https://bdl.stat.gov.pl/bdl/metadane/grupy/9> (dostęp: 3.01.2024)
26. Bartoszek, M., Polak, J., Sułkowski, W. W. 2008. NMR study of the humification process during sewage sludge treatment. *Chemosphere*, 73, 9, 1465-1470.
27. Bento, L.R., Melo, C.A., Ferreira, O.P., Moreira, A.B., Mounier, S., Piccolo, A., Spaccini, R., Bisinoti, M.C. 2020. Humic extracts of hydrochar and Amazonian Dark Earth: Molecular characteristics and effects on maize seed germination. *Science of The Total Environment*, 708.
28. Bodzek, M. 2013. Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 16.

29. Boguta, P., Sokołowska, Z. 2014. Statistical relationship between selected physicochemical properties of peaty-muck soils and their fraction of humic acids. *International Agrophysics*, 28, 3, 269-278.
30. Boguta, P., Sokołowska, Z., Skic, K. 2017. Use of thermal analysis coupled with differential scanning calorimetry, quadrupole mass spectrometry and infrared spectroscopy (TG-DSC-QMS-FTIR) to monitor chemical properties and thermal stability of fulvic and humic acids. *PLoS One*, 12, 12.
31. Braziewicz J., Braziewicz E., Chojnacki S., Pajek M., Semaniak J. 1994. Analiza rentgenowska próbek środowiskowych. Monitoring Środowiska Regionu Świętokrzyskiego, 2, Kielce, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, 39-46.
32. Calace, N., Cardellicchio, N., Petronio, B. M., Pietrantonio, M., Pietroletti, M. 2006. Sedimentary humic substances in the northern Adriatic Sea (Mediterranean Sea). *Marine Environmental Research*, 61, 1, 40-58.
33. Campanella, L., Tomassetti, M., Piccolo, A. 1990. Thermogravimetric and IR analysis of different extracts of humic substances. *Thermochimica Acta*, 170, 67-80.
34. Canellas, L. P., Canellas, N. O.A., da S Irineu, L. E. S., Olivares, F. L., Piccolo, A. 2020. Plant chemical priming by humic acids. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 7, 1, 1-17
35. Canellas, L.P., Olivares, F.L. 2014. Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 1, 1, 1-11.
36. Canellas, L.P., Olivares, F. L., Aguiar, N.O., Jones, D. L., Nebioso, A., Mazzei, P., Piccolo, A. 2015. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Scientia Horticulturae*, 30, 15-27.
37. Canellas, L.P., Olivares, F.L., Okorokova-Façanha, A.L., Façanha, A.R. 2002. Humic acids isolated from earthworm compost enhance root elongation, lateral root emergence, and plasma membrane H⁺-ATPase activity in maize roots. *Plant Physiology*, 130, 4, 1951-1957.
38. Cao, Y., Pawłowski, A. 2012. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3, 1657-1665.
39. Cha, J.Y., Kim, T.W., Choi, J.H., Jang, K.S., Khaleda, L., Kim, W.Y., Jeon, J.R. 2017. Fungal laccase-catalyzed oxidation of naturally occurring phenols for enhanced germination and salt tolerance of *Arabidopsis thaliana*: A green route for synthesizing humic-like fertilizers. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 65, 1167-1177.
40. Chen, Y., Clapp, C.E., Magen, H. 2004. Mechanisms of plant growth stimulation by humic substances: the role of organo-iron complexes. *Soil Science and Plant Nutrition*, 50, 7, 1089-1095.
41. Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E.J., Pan, H., Dai, S. 2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 48, 59-68.
42. Chen Y., Sensei N, Schnitzer M. 1977. Information provided on humic substances by E4/6 ratios. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 2, 352-358.
43. Chianese, S., Fenti, A., Iovino, P., Musmarra, D., Salvestrini, S. 2020. Sorption of organic pollutants by humic acids: A review. *Molecules*, 25, 4.

44. Chin, Y.P., Aiken, G., O'Loughlin, E. 1994. Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 11, 1853-1858.
45. Conte, P., Agretto, A., Spaccini, R., Piccolo, A. 2005. Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. *Environmental pollution*, 135, 3, 515-522.
46. Cygański, A. Metody spektroskopowe w chemii analitycznej. Warszawa 2017. Wydanie IV. Wydawnictwo WNT: Wydawnictwo Naukowe PWN SA.
47. Dai, J., Ran, W., Xing, B., Gu, M., Wang, L. 2006. Characterization of fulvic acid fractions obtained by sequential extractions with pH buffers, water, and ethanol from paddy soils. *Geoderma*, 135, 284-295.
48. Das, T., Saikia, B.K., Baruah, B.P., Das, D. 2015. Characterizations of humic acid isolated from coals of two Nagaland Coalfields of India in relation to their origin. *Journal of the Geological Society of India*, 86, 468-474.
49. De Hita, D., Fuentes, M., García, A. C., Olaetxea, M., Baigorri, R., Zamarreño, A. M., Berbara, R., Garcia-Mina, J.M. 2019. Humic substances: a valuable agronomic tool for improving crop adaptation to saline water irrigation. *Water Supply*, 19, 6, 1735-1740.
50. Dell'Abate, M. T., Benedetti, A., Trinchera, A., Dazzi, C. 2002. Humic substances along the profile of two Typic Haploxerert. *Geoderma*, 107, 3-4, 281-296.
51. Dell'Abate, M. T., Benedetti, A., Brookes, P. C. 2003. Hyphenated techniques of thermal analysis for characterisation of soil humic substances. *Journal of Separation Science*, 26, 5, 433-440.
52. Dergacheva, M. I., Nekrasova, O. A., Okoneshnikova, M. V., Vasil'eva, D. I., Gavrilov, D. A., Ochur, K. O., Ondar, E. E. 2012. Ratio of elements in humic acids as a source of information on the environment of soil formation. *Contemporary Problems of Ecology*, 5, 497-504.
53. Dick, D.P., Burba, P., Herzog, H. 1999. Influence of Extractant and Soil Type on Molecular Characteristics of Humic Substances from Two Brazilian Soils. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 10, 140-145.
54. Dmitrieva, E.D., Glebov, N.N., Leontyeva, M.M., Siundiukova, K.V. 2017a. The binding capacity of humic substances of peat and hymatomelanic acids in relation to polyaromatic hydrocarbons (as illustrated by naphthalene). *Tomsk State University Journal of Chemistry*, 7, 8-23.
55. Dmitrieva E.D., Leontyeva, M.M., Siundiukova K.V. 2017b. Molecular-mass Distribution of Humic Substances and Hymatomelanic Acids from different origin Peats of the Tula Region. *Chemistry of Plant Raw Material*, 4, 187-194 [rosyjski].
56. Dmitrieva E.D., Siundiukova K.V., Leontieva M.M., Glebov N.N. 2017c. The effect of pH on the binding of heavy metal ions with humic substances and hymatomelanic acids of peats. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 159, 4, 575-588. [rosyjski].
57. Dojlido J. R. 1995. Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok.

58. Drever, J. I., Vance, G. F. 1994. Role of soil organic acids in mineral weathering processes. *Organic acids in geological processes*, 138-161.
59. Dudziak, M., Bodzek, M. 2009. Usuwanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z roztworów wodnych w wysokociśnieniowych procesach membranowych. *Ochrona środowiska*, 31, 3, 33-36.
60. Dudziak, M. 2012a. Retention of mycoestrogens in nanofiltration. Impact of feed water chemistry, membrane properties and operating process conditions. *Environment Protection Engineering*, 38, 2, 5-17.
61. Dudziak, M. 2012b. Removal of zearalenone from water by means of ozonation and integrated system of ozonation/nanofiltration. *Ecological Chemistry and Engineering. A*, 19, 7, 779-785.
62. Dudziak, M. 2013. Usuwanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych w procesie fotokatalizy wspomaganym sorpcją i nanofiltracją. *Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska/Uniwersytet Zielonogórski*.
63. Dyrektywa Rady z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystywania osadów ściekowych w rolnictwie. *Dyrektywa 86/278/EWG*
64. Dziamski A. 2003. Wpływ nawożenia organicznego na zawartość i jakość próchnicy gleb. W: *Substancje humusowe w glebach i nawozach*. Dębska, B., Gonet, S. (red.). PTSH Wrocław, 127-140.
65. Efimova, I. V., Khil'ko, S. L., Smirnova, O. V., Berezhnoi, V. S., Rybachenko, V. I. 2013. Antioxidant properties of humatomelanic acids from brown coal. *Solid Fuel Chemistry*, 47, 193-196.
66. Elmongy, M.S., Wang, X., Zhou, H., Xia, Y. 2020. Humic acid and auxins induced metabolic changes and differential gene expression during adventitious root development in *Azalea* microshoots. *Hort Science*, 55, 6, 926-935.
67. Enev, V., Pospíšilová, L., Klučáková, M., Liptaj, T., Doskočil, L. 2014. Spectral characterization of selected humic substances. *Soil and Water Research*, 9, 1, 9-17.
68. Enev, V., Sedláček, P., Kubíková, L., Sovová, Š., Doskočil, L., Klučáková, M., Pekař, M. 2021. Polarity-based sequential extraction as a simple tool to reveal the structural complexity of humic acids. *Agronomy*, 11, 3.
69. Eshwar, M., Srilatha, M., Rekha, K. B., Sharma, S. H. K. 2017. Characterization of humic substances by functional groups and spectroscopic methods. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6, 10, 1768-1774.
70. Esparza-Soto, M., Westerhoff, P. 2003. Biosorption of humic and fulvic acids to live activated sludge biomass. *Water Research*, 37, 10, 2301-2310.
71. Esteves, V. I., Duarte, A. C. 1999. Thermogravimetric properties of aquatic humic substances. *Marine chemistry*, 63, 3-4, 225-233.
72. Feng, H. J., Hu, L. F., Mahmood, Q., Long, Y., Shen, D. S. 2008. Study on biosorption of humic acid by activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 39, 3, 478-485.

73. Filius, J.D., Meeussen, J.C., Lumsdon, D.G., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H. 2003. Modeling the binding of fulvic acid by goethite: the speciation of adsorbed FA molecules. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 67, 8, 1463-1474.
74. Frimmel, F.H., Abbt-Braun, G., Heumann, K.G., Hock, B., Lüdemann, H.D., Spiteller, M. 2008. *Refractory Organic Substances in the Environment*. John Wiley & Sons.
75. Gao, X., Tan, W., Zhao, Y., Wu, J., Sun, Q., Qi, H., Xie, X., Wei, Z. 2019. Diversity in the mechanisms of humin formation during composting with different materials. *Environmental science & technology*, 53, 7, 3653-3662.
76. Garcia, C., Hernandez, T., Costa, F. 1992. Characterization of humic acids from uncomposted and composted sewage sludge by degradative and non-degradative techniques. *Bioresource Technology*, 41, 1, 53-57.
77. Gerke, J. 2021. Review Article: The effect of humic substances on phosphate and iron acquisition by higher plants: Qualitative and quantitative aspects. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 184, 3, 329-338.
78. Giovanela, M., Parlanti, E., EJ, S. S., MMD, S. 2004. Elemental compositions, FT-IR spectra, and thermal behavior of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments. *Geochemical Journal*, 38, 3, 255-264.
79. Glebova G.I. 1985. Hymatomelanic acids of soils.
80. Gonet, S.S., Dębska, B. 1999. Properties of humic acids produced during decomposition of plant residues in soil. *Rostlinna Vyroba*, 45, 10, 455-460.
81. Gonet S.S., Wegner K. 1990. Wpływ nawożenia na próchnicę gleb. *Zesz. Nauk AR, Wrocław, Rolnictwo*, 53, 196, 127-135.
82. Grimalt, J. O., Sáiz-Jiménez, C. 1989. Lipids of soil humic acids. I. The hymatomelanic acid fraction. *Science of the total environment*, 81, 409-420.
83. Grinhut, T., Hadar, Y., Chen, Y. 2007. Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms. *Fungal biology reviews*, 21, 4, 179-189.
84. Grube, M., Lin, J. G., Lee, P. H., Kokorevicha, S. 2006. Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma*, 130, 3-4, 324-333.
85. Gu, B., Mehlhorn, T. L., Liang, L., McCarthy, J. F. 1996. Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: I. Competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 11, 1943-1950.
86. Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F. 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 219-229.
87. Guppy, C.N., Menzies, N., Moody, P.W., Blamey, F.C.P. 2005. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. *Australian Journal of Soil Research*, 43, 189-202.
88. Gurova, O.A., Somikova, T.Y., Novikov, A.A., Komissarov, I.D., Grekhova, I.V., Litvinenko, N.V. 2020. Spectral characteristics of humic and hymatomelanic acids in lake peats of the right bank of the Ob River (Western Siberia). *Plant Archives*, 20, 1, 2847-2850.

89. Hayes, M. H., Swift, R. S. 1978. The chemistry of soil organic colloids. *The chemistry of soil constituents*, 179-320.
90. Hernandez T., Moreno J.I., Costa F. 1988. Characterization of sewage sludge humic substances, *Biological Wastes*, 26, 167-174.
91. Hou, E., Tang, S., Chen, C., Kuang, Y., Lu, X., Heenan, M., Wen, D. 2018. Solubility of phosphorus in subtropical forest soils as influenced by low-molecular organic acids and key soil properties. *Geoderma*, 313, 172–180.
92. Hu, Z.F., Si, X.R., Zhang, Z.Y., Wen, X.H. 2014. Enhanced EDCs removal by membrane fouling during the UF process. *Desalination*, 336, 18-23.
93. Huo, S., Xi, B., Yu, H., He, L., Fan, S., Liu, H. J. 2008. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 4, 492-498.
94. IHSS <https://humic-substances.org/what-are-humic-substances-2/> [dostęp: 15.05.2023 r.].
95. Instalacje odnawialnych źródeł energii - stan na 31 grudnia 2018 r. Urząd Regulacji Energetyki.
96. Ioselis, P., Rubinsztain, Y., Ikan, R., Aizenshtai, Z., Frenkel, M. M. 1985. Thermal characterization of natural and synthetic humic substances. *Organic Geochemistry*, 8, 1, 95-101.
97. Ishiwari R. 1969. Fractionation and characterization of humic acid from a lake sediment. *Geochemical Journal*, 2, 175-184.
98. Janhom, T., Wattanachira, S., Pavasant, P. 2009. Characterization of brewery wastewater with spectrofluorometry analysis. *Journal of Environmental Management*, 90, 2, 1184-1190.
99. Jerzykiewicz, M. 2012. Humic and humatomelanic acids interaction with lanthanide ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 127-131.
100. Jindo, K., Olivares, F.L., Malcher, D.J.P., Sánchez-Monedero, M.A., Kempenaar, C., Canellas, L.P. 2020. From Lab to Field: Role of Humic Substances Under Open-Field and Greenhouse Conditions as Biostimulant and Biocontrol Agent. *Frontiers in plant science*, 11.
101. Jung, H., Kwon, S., Kim, J.-H., Jeon, J.-R. 2021. Which Traits of Humic Substances Are Investigated to Improve Their Agronomical Value? *Molecules*, 26, 3.
102. Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K. 1998. Separation of organic micropollutants from water by the ultrafiltration process. *Environmental Protection* 1, 7-12.
103. Kang, S., Xing, B. 2005. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins. *Environmental Science & Technology*, 39, 1, 134-140.
104. Kara, F., AdigÜzel, D., Atmaca, U., Celik, M., Naktiyok, J. 2020. Characterization and kinetics analysis of the thermal decomposition of the humic substance from hazelnut husk. *Turkish Journal of Chemistry*, 44, 6, 1483-1494.
105. Karczewska, A. 2008. Ochrona i rekultywacja terenów zdegradowanych. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego, Wrocław.
106. Karta charakterystyki jonitu Amberlite XAD1180N.

107. Karta charakterystyki kationitu Lewatit MonoPlus SP112.
108. Khakbaz, A., Goi, D., Bravo, C., Contin, M. 2021. Thickening and storage of sewage sludge contribute to the degradation of LAS and EOX and the humification of organic matter. *Water*, 13, 7.
109. Khaleda, L., Park, H.J., Yun, D.J., Jeon, J.R., Kim, M.G., Cha, J.Y., Kim, W.Y. 2017. Humic acid confers HIGH-AFFINITY K⁺ TRANSPORTER 1-mediated salinity stress tolerance in Arabidopsis. *Molecules and Cells*, 40, 12, 966-975.
110. Khan, S., Aijun, L., Zhang, S., Hu, Q., Zhu, Y. 2008. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in lettuce grown in the soils contaminated with long-term wastewater irrigation. *Journal of hazardous materials*, 152, 2, 506-515.
111. Khil'ko, S. L., Rogatko, M. I., Makarova, R. A., Semenova, R. G. 2019. Tensiometric and Rheological Characteristics of Fractions of Humic and Hymatomelanic Acids. *Colloid Journal*, 81, 779-789.
112. Kim, S., Chu, K. H., Al-Hamadani, Y. A., Park, C. M., Jang, M., Kim, D. H., Yu, M., Heo, J., Yoon, Y. 2018. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 335, 896-914.
113. Klavins, M., Grandovska, S., Obuka, V., Ievinsh, G. 2021. Comparative study of biostimulant properties of industrially and experimentally produced humic substances. *Agronomy*, 11, 6.
114. Klavins, M., Purmalis, O. 2010. Humic substances as surfactants. *Environmental Chemistry Letters*, 8, 349-354.
115. **Kłeczek, A.** 2022a. Agricultural Use of Natural Biostimulants–Humic Substances: a review. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 24, 1-14.
116. **Kłeczek, A.** 2022b. Analiza właściwości substancji humusowych wykorzystywanych na cele rolnicze oraz do rekultywacji terenów zdegradowanych. W: Pomajda, P., Maciąg, M., Maciąg, K., red. *XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa "Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju" (TYGIEL 2022), 24-27.03.2022, Lublin, Polska*. Lublin: Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, s. 167-168.
117. **Kłeczek, A.** 2021. Osady ściekowe - możliwości zastosowania. W: Danielewska, A., Mołdoch-Mendoń, I., red. *II Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Problem odpadów i ich zagospodarowania”, 23.04.2021, Lublin, Polska*. Lublin: Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, s. 24.
118. **Kłeczek, A., Anielak, A. M.** 2021. Humic substances and significance of their application—a review. *Technical Transactions*, 118, 1.
119. Kobiński, M., Kondratowicz-Maciejewska, K., Banach-Szott, M., Wojewódzki, P., Castejón, J.M.P. 2018. Humus substances and aggregate stability in rhizospheric and nonrhizospheric soil. *Journal of Soils and Sediments*, 18, 2777-2789.
120. Kochany, J., Smith, W. 2001. Application of humic substances in environmental remediation. *Proceedings of WM'01 Conference, February 25*.
121. Kononova M. 1968. Substancje organiczne gleby. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.

122. Krupińska, I. 2012. Problemy związane z występowaniem substancji humusowych w wodach podziemnych. *Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska/Uniwersytet Zielonogórski*, 55-72.
123. Kučerík, J. 2017. Thermogravimetry. White W. (eds) *Encyclopedia of Geochemistry*. Springer, Cham, 1-4.
124. Kučerík, J., Kamenářová, D., Válková, D., Pekař, M., Kislinger, J. 2006. The role of various compounds in humic acids stability studied by TG and DTA. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 84, 3, 715-720.
125. Kulikowska, D., Bernat, K., Wojnowska-Baryła, I., Klik, B., Michałowska, S., Kasiński, S. 2020. Stabilizate from autoclaved municipal solid waste as a source of valuable humic substances in a waste circular economy. *Waste and Biomass Valorization*, 11, 11, 6147-6157.
126. Kulikowska, D., Gusiatin, Z. M., Bułkowska, K., Kierklo, K. 2015. Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil. *Chemosphere*, 136, 42-49.
127. Lee, J.G., Yoon, H.Y., Cha, J.Y., Kim, W.Y., Kim, P.J., Jeon, J.R. 2019. Artificial humification of lignin architecture: Top-down and bottom-up approaches. *Biotechnology Advances*, 37, 8.
128. Li, J., Hao, X., van Loosdrecht, M.C.M., Luo, Y., 2019. Effect of humic acids on batch anaerobic digestion of excess sludge. *Water Research*, 155, 431-443.
129. Li, H., Li, Y., Jin, Y., Zou, S., Li, C. 2014a. Recovery of sludge humic acids with alkaline pretreatment and its impact on subsequent anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89, 5, 707-713.
130. Li, H., Li, Y., Li, C. 2013. Characterization of humic acids and fulvic acids derived from sewage sludge. *Asian journal of chemistry*, 25, 18, 10087–10091.
131. Li, H., Li, Y., Zou, S., Li, C. 2014b. Extracting humic acids from digested sludge by alkaline treatment and ultrafiltration. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16, 93-100.
132. Li, H., Li, Y., Li, C. 2017. Evolution of humic substances during anaerobic sludge digestion. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 16, 7, 1577-1582.
133. Li, H., Wang, J., Zhao, B., Gao, M., Shi, W., Zhou, H., Xie, Z., Zhou, B., Lü, C., He, J. 2018. The role of major functional groups: multi-evidence from the binding experiments of heavy metals on natural fulvic acids extracted from lake sediments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 162, 514-520.
134. Linnik, P. N., Vasilchuk, T. A. 2005. Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs. W Perminova I.V. i in. *Use of humic substances to remediate polluted environments: From theory to practice*. Springer, Dor-drecht, 135-154.
135. Lipczynska-Kochany, E. 2018. Humic substances, their microbial interactions, and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil: A review. *Chemosphere*, 202, 420-437.
136. Lovley, D.R., Coates, J.D., Blunt-Harris, E.L., Phillips, E.J., Woodward, J.C. 1996. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature*, 382, 445-448.

137. Łomińska-Płatek, D., Anielak, A.M. 2021. Quantitative balance and analysis of fulvic acids changes in the process of municipal sewage treatment. *Water Resources and Industry*, 26, 1-11.
138. Mal'tsevaa, E. V., Shekhovtsovab, N. S., Shilyaevac, L. P., Yudinaa, N. V. 2017. Effect of Mechanochemical Modification on the Surfactant and Structural Properties of Humic and Himatomelanic Acids. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 91, 7, 1273-1278.
139. Malik, A., Mor, V.S., Tokas, J., Punia, H., Malik, S., Malik, K., Sangwan, S., Tomar, S., Singh, P., Singh, N., Himangini, Vikram, Nidhi, Singh, G., Vikram, Kumar, V., Sandhya, Karwasra, A. 2021. Biostimulant-Treated Seedlings under Sustainable Agriculture: A Global Perspective Facing Climate Change. *Agronomy*, 11, 1.
140. Merwad AR.M.A. 2018. Using Humic Substances and Foliar Spray with *Moringa* Leaf Extract to Alleviate Salinity Stress on Wheat. *Sustainability of Agricultural Environment in Egypt: Part II: Soil-Water-Plant Nexus*, 265-286.
141. Michalska, J., Turek-Szytów, J., Dudło, A., Surmacz-Górska, J. 2022. Characterization of humic substances recovered from the sewage sludge and validity of their removal from this waste. *EFB Bioeconomy Journal*, 2.
142. Mielnik, L. 2011. Zastosowanie spektroskopii UV-VIS w badaniach właściwości chemicznych i strukturalnych naturalnej materii organicznej (NOM) akumulowanej w osadach dennych jezior. *Gaz, woda i technika sanitarna*, 10.
143. Mielnik, L., Hewelke, E., Weber, J., Oktaba, L., Jonczak, J., Podlasiński, M. 2021. Changes in the soil hydrophobicity and structure of humic substances in sandy soil taken out of cultivation. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 319.
144. Muscolo, A., Cutrupi, S., Nardi, S. 1998. IAA detection in humic matter. *Soil Biology & Biochemistry*, 30, 1199-1201.
145. Nardi, S., Pizzeghello, D., Muscolo, A., Vianello, A. 2002. Physiological effects of humic substances in higher plants. *Soil Biology and Biochemistry*, 34, 11, 1527-1537.
146. Nardi, S., Schiavon, M., Francioso, O. 2021. Chemical Structure and Biological Activity of Humic Substances Define Their Role as Plant Growth Promoters. *Molecules*, 26, 8.
147. Nawrocki, J. 2005. Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody-doswiadczenia ostatnich 30 lat. *Ochrona Środowiska*, 27, 4, 3-12.
148. Niemialkowska-Butrym, I., Talarowska, A., Sokolowska, Z., Boguta, P. 2012. Optical properties of humic acids in selected organic wastes. *Acta Agrophysica*, 19, 4.
149. Nowacka, A., Włodarczyk-Makuła, M., Macherzyński, B. 2014. Comparison of effectiveness of coagulation with aluminum sulfate and pre-hydrolyzed aluminum coagulants. *Desalination and Water Treatment*, 52, 19-21, 3843-3851.
150. Nowacka, A., Włodarczyk-Makuła, M. 2014. Wpływ wybranych koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych na poprawę jakości uzdatnianej wody. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 16.
151. Nowak, R. 2013. Wpływ wybranych składników uzdatnianej wody na skuteczność jej odmanganiania w obecności mas aktywnych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 15, 714-728.

152. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 24 stycznia 2024 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o nawozach i nawożeniu. *Dz.U. 2024 poz. 105*.
153. Oktaba, W. 1976. Elementy statystyki matematycznej i metodyka doświadczalnictwa. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, wydanie czwarte.
154. Olk, D. C., Bloom, P. R., Perdue, E. M., McKnight, D. M., Chen, Y., Farenhorst, A., Senesi, N., Chin, Y.-P., Schmitt-Kopplin, P., Hertkorn, N., Harir, M. 2019. Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters. *Journal of Environmental Quality*, 48, 2, 217-232.
155. Orliński, T., Anielak, A. M. 2021. Characteristics of fulvic acids generated in communes waste landfills. *Archives of Environmental Protection*, 47, 1, 41-52.
156. Orlov D.S. 1985. Humic acids of soils. New Delhi: Amerind, 1985.
157. Östman, M., Lindberg, R.H., Fick, J., Björn, E., Tysklind, M., 2017. Screening of biocides, metals and antibiotics in Swedish sewage sludge and wastewater. *Water Research.*, 15, 318-328.
158. Packham R.F. 1964. Studies of Organic Colour in Natural Waters. *Proc. Soc. Water Treat. Exam.*, 13, 316-334.
159. Pajęczkowska, J., Sułkowska, A., Sułkowski, W. W., Jędrzejczyk, M. 2003. Spectroscopic study of the humification process during sewage sludge treatment. *Journal of Molecular Structure*, 651-653, 141-149.
160. Pasieczna-Patkowska, S. C. 2019. *Zastosowanie spektroskopii IR w inżynierii środowiska*. PAN, Lublin.
161. Pempkowiak, J., Kupryszewski, G. 1980. The input of organic matter to the Baltic from the Vistula River. *Oceanology*, 12.
162. Pempkowiak J., Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Ruta D., 2008 Oczyszczone ścieki źródłem kwasów humusowych w wodach powierzchniowych. *Przemysł Chemiczny*, 87, 5, 542-545.
163. Peng, X. X., Gai, S., Cheng, K., and Yang, F. 2022. Roles of humic substances redox activity on environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 435.
164. Pereira, M. M. A., Morais, L. C., Marques E. A., Martins, A. D., Cavalcanti, V. P., Rodrigues, F. A., Gonçalves, W. M., Blank, A. F., Pasqual, M., Dória, J. 2019. Humic Substances and Efficient Microorganisms: Elicitation of Medicinal Plants—A Review. *Journal of Agricultural Science*, 11, 7, 268-280.
165. Perelomov, L.V., Sarkar, B., Sizova, O.I., Chilachava, K.B., Shvikin, A.Y., Perelomova, I.V., Atroshchenko, Y.M. 2018. Zinc and lead detoxifying abilities of humic substances relevant to environmental bacterial species. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 151, 178-183.
166. Peuravuori, J., Paaso, N., Pihlaja, K. 1999. Kinetic study of the thermal degradation of lake aquatic humic matter by thermogravimetric analysis. *Thermochimica acta*, 325, 2, 181-193.
167. Piekarski, J., Dąbrowski, T., Ignatowicz, K. 2021. Effect of bed height on efficiency of adsorption of odors from sewage sludge using modified biochars from organic waste materials as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 218, 252-259.

168. Piekarski, J., Ignatowicz, K., Dąbrowski, T. 2022. Application of an Adsorption Process on Selected Materials, Including Waste, as a Barrier to the Pesticide Penetration into the Environment. *Materials*, 15, 13, 4680.
169. Piłkuła, D. 2018. Wykorzystywanie właściwości spektralnych kwasów huminowych do oceny właściwości próchnicy. *Studia i raporty IUNG-PIB*, 56, 10, 99-109.
170. Pizzeghello, D., Schiavon, M., Francioso, O., Dalla Vecchia, F., Ertani, A., Nardi, S. 2020. Bioactivity of size-fractionated and unfractionated humic substances from two forest soils and comparative effects on N and S metabolism, nutrition, and root anatomy of *Allium sativum* L. *Frontiers in Plant Science*, 11.
171. Platonov V.V., Yeliseyev D.N., Polovetskaya O.S., Khadartsev A.A. 2010. The comparative description of structural features of peat humic and himatomelanolic acids in relation with specificity of their physiological action. *ВЕСТНИК НОВЫХ МЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ*, XVII, 4, 9-11 [rosyjski].
172. Polak, J., Sułkowski, W.W. 2006. Influence of the Treatment Process on Nitrogen Content in Humic Acids Extracted from Sewage Sludge. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, 4, 573-577.
173. Projekt załącznika do uchwały Rady Ministrów w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2028 – Krajowy plan gospodarki odpadami 2028 (Projekt z dnia 14.06.2022).
174. Provenzano, M. i Senesi, N. 1999. Thermal Properties of Standard and Reference Humic Substances by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 57, 2, 517-526.
175. Pukalchik, M., Kydraliev, K., Yakimenko, O., Fedoseeva, E., Terekhova, V. 2019. Outlining the Potential Role of Humic Products in Modifying Biological Properties of the Soil—A Review. *Frontiers in Environmental Science*, 7, 80.
176. Pullagurala, V. L. R., Rawat, S., Adisa, I. O., Hernandez-Viezcas, J. A., Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L. 2018. Plant uptake and translocation of contaminants of emerging concern in soil. *Science of the Total Environment*, 636, 1585-1596.
177. Qi, G., Yue, D., Nie, Y. 2012. Characterization of humic substances in bio-treated municipal solid waste landfill leachate. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 6, 5, 711-716.
178. Qin, K., Leskovar, D.I. 2020. Humic Substances Improve Vegetable Seedling Quality and Post-Transplant Yield Performance under Stress Conditions. *Agriculture*, 10, 7.
179. Rice, J. A., MacCarthy, P. 1991. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry*, 17, 5, 635-648.
180. Rigobello, E. S., Campos, S. X., Azevedo, E. R. de, Dantas, A. D. B., i Vieira, E. M. 2017. Comparative characterization of humic substances extracted from freshwater and peat of different apparent molecular sizes. *Revista Ambiente & Água*, 12, 5, 774-785.
181. Rodríguez, F. J., Núñez, L. A. 2011. Characterization of aquatic humic substances. *Water and Environment Journal*, 25, 2, 163-170.
182. Rosa A. H., de Oliveira L. C., Bellin I. C., Rocha J. C., Romão L. P. C., Dias Filho N. L. 2005. Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils. *Thermochimica Acta*, 433, 1-2, 77-82.

183. Rose, M., Patti, A.F., Little, K.R., Brown, A.L., Jackson, W.R., Cavagnaro, T.R. 2014. A Meta-Analysis and Review of Plant-Growth Response to Humic Substances: Practical Implications for Agriculture. Sparks, D. *Advances in Agronomy*, 124, 37-89.
184. Rouphael, Y., Colla, G. 2018. Synergistic Biostimulatory Action: Designing the Next Generation of Plant Biostimulants for Sustainable Agriculture. *Frontiers in plant science*, 9.
185. Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów. *Dz. U. 2020, poz. 10*.
186. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. *Dz. U. 2008, nr 119, poz. 765*.
187. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych. *Dz. U. 2015, poz. 257*.
188. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz. U. 2018 poz. 2294*.
189. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003. *Dz. Urz. UE L 170 z 25.06.2019, str. 1, z późn. zm.*
190. Rucka, K., Solipiwo-Pieścik, A., Wolska, M. 2019. Effectiveness of humic substance removal during the coagulation process. *SN Applied Sciences*, 1, 1-7.
191. Rutkowska, A. 2016. Biostymulatory w nowoczesnej uprawie roślin. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 48, 2, 65-80.
192. Rybachuk, O. V., Komissarov, I. D., Osnitsky, E. M., Sartakov, M. P. 2016. Comparative characteristics of the humic and humatomelanolic acids in peats of the middle taiga. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 7, 6, 3097-3103.
193. Sánchez-Monedero, M. A., Cegarra, J., García, D., Roig, A. 2002. Chemical and structural evolution of humic acids during organic waste composting. *Biodegradation*, 13, 361-371.
194. A.M.P. Santos, A.C. Bertoli, A.C. Borges, R.A.B. Gomes, J.S. Garcia, M.G. Trevisan. 2018. New Organomineral Complex from Humic Substances Extracted from Poultry Wastes: Synthesis, Characterization and Controlled Release Study. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29, 140-150.
195. Schnitzer, M., Khan, S.U., 1972. Humic Substances in the Environment. Marcel Dekker, New York.
196. Shah, Z., Rehman, H.M., Akhtar, T., Alsamadany, H., Hamooh, B.T., Mujtaba, T., Daur, I., Zahrani, Y.A., Alzaharani, H.A.S., Ali, S., Yang, S.H., Chung, G. 2018. Humic substances: Determining potential molecular regulatory processes in plants. *Frontiers in plant science*, 9.
197. Silva Lima, L., Olivares, F. L., Rodrigues de Oliveira, R., Vega, M. R. G., Aguiar, N. O., Canellas, L. P. 2014. Root exudate profiling of maize seedlings inoculated with *Herbaspirillum seropedicae* and humic acids. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 1.

198. Simpson, A. J., Song, G., Smith, E., Lam, B., Novotny, E. H., Hayes, M. H. 2007. Unraveling the structural components of soil humin by use of solution-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 41, 3, 876-883.
199. Smol, M., Włodarczyk-Makula, M. 2012. Effectiveness in the removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from industrial wastewater by ultrafiltration technique. *Archives of Environmental Protection*, 38, 4, 49-58.
200. Song, C., Sun, S., Wang, J., Gao, Y., Yu, G., Li, Y., Liu, Z., Zhang, W., Zhou, L. 2023. Applying fulvic acid for sediment metals remediation: Mechanism, factors, and prospect. *Frontiers in Microbiology*, 13.
201. Spark, K.M., Wells, J.D., Johnson, B.B. 1997. Characteristics of the sorption of humic acid by soil minerals. *Australian Journal of Soil Research*, 35, 1, 103-112.
202. Spohn, M., Giani, L. 2010. Water-stable aggregates, glomalin-related soil protein, and carbohydrates in a chronosequence of sandy hydromorphic soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 42, 9, 1505-1511.
203. Steinberg, C. 2003. *Ecology of humic substances in freshwaters: determinants from geochemistry to ecological niches*. Springer Science & Business Media. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 27-30.
204. Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, and Reactions*. John Wiley and Sons, New York.
205. Styszko, K., Proctor, K., Castrignanò, E., Kasprzyk-Hordern, B. 2021. Occurrence of pharmaceutical residues, personal care products, lifestyle chemicals, illicit drugs and metabolites in wastewater and receiving surface waters of Krakow agglomeration in South Poland. *Science of the Total Environment*, 768.
206. Sułkowski, W., Polak, J., Misztal, I., Misztal, J., Bartoszek, M., Sułkowska, A. 2006. Effect of Humification Processes on Polyaromatic Hydrocarbons Concentration During Wastewater Treatment. *Water Environment Research*, 78, 11, 2186-92.
207. Tahiri, A., Delporte, F., Muhovski, Y., Ongena, M., Thonart, P., Druart, P. 2016. Change in ATP-binding cassette B1/19, glutamine synthetase and alcohol dehydrogenase gene expression during root elongation in *Betula pendula* Roth and *Alnus glutinosa* L. Gaertn in response to leachate and leonardite humic substances. *Plant Physiology and Biochemistry*, 98, 25–38.
208. Tan K.H. 2014. *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*, Second Edition. Boca Raton: CRC Press. Taylor i Francis Group.
209. Thurman, E. M., Thurman, E. M. 1985. Aquatic humic substances. *Organic geochemistry of natural waters*, 273-361.
210. Traina, S.J., Novak, J. and Smeck, N.E. 1990. An Ultraviolet Absorbance Method of Estimating the Percent Aromatic Carbon Content of Humic Acids. *Journal of Environmental Quality*, 19, 151-153.
211. Tripathy, T., De, B. R. 2006. Flocculation: a new way to treat the wastewater. *Journal of Physical Sciences*, 10, 93-127.

212. P.M. Trompowsky, V.de Melo Benites, B. Eموke Madari, A. Santos Pimenta, W. C. Hockaday, P. G. Hatcher. 2005. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal, *Organic Geochemistry*, 36, 1480-1489
213. Trubetskaya, O. E., Trubetskoj, O. A., Voyard, G., Richard, C. 2013. Determination of hydrophobicity and optical properties of soil humic acids isolated by different methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 132, 84-89.
214. Unsal, T., Ok, S. S. 2001. Description of characteristics of humic substances from different waste materials. *Bioresource Technology*, 78, 3, 239-242.
215. Urbanowska, A., Kabsch-Korbutowicz, M. 2017. The efficiency of macroporous polystyrene ion-exchange resins in natural organic matter removal from surface water. *E3S Web of Conferences*, 22.
216. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu. *Dz.U. 2007, nr 147, poz. 1033 z późn. zm.*
217. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach. *Dz.U. 2013, poz. 21.*
218. Ustawa z dnia 29 września 2022 r. o zmianie ustawy o nawozach i nawożeniu. *Dz.U. 2022 poz. 2364.*
219. Uyguner C.S., Bekbolet, M. 2005. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis fluorescence spectroscopy. *Catalysis Today*, 101, 267-274.
220. Vaccaro, S., Ertani, A., Nebbioso, A., Muscolo, A., Quaggiotti, S., Piccolo, A., Nardi, S. 2015. Humic substances stimulate maize nitrogen assimilation and amino acid metabolism at physiological and molecular level. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 2, 1, 1-12.
221. Weber, J. 2020. Humic substances and their role in the environment. *EC Agriculture*, 3.
222. Weber, J., Chen, Y., Jamroz, E., Miano, T. 2018. Preface: humic substances in the environment. *Journal of Soils and Sediments*, 18, 8, 2665-2667.
223. Wenzel, K., Manz, M., Hubert, A., Schüürmann, G. 2002. Fate of POPs (DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests. *Science of the total environment*, 286, 1-3, 143-54.
224. Włodarczyk-Makula, M., Wiśniowska, E. 2019. Halogenated organic compounds in water and in wastewater. *Civil and Environmental Engineering Reports*, 29, 4, 236-247.
225. Xiaoli, C., Guixiang, L., Xin, Z., Yongxia, H., Youcai, Z. 2012. Fluorescence excitation–emission matrix combined with regional integration analysis to characterize the composition and transformation of humic and fulvic acids from landfill at different stabilization stages. *Waste management*, 32, 3, 438-447.
226. Xu, P., Drewes, J. E., Kim, T. U., Bellona, C., Amy, G. 2006. Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. *Journal of Membrane Science*, 279, 1-2, 165-175.
227. Xu, L., Geelen, D. 2018. Developing biostimulants from agro-food and industrial by-products. *Frontiers in plant science*, 9.

228. Xue, S., Xiao, Y., Wang, G., Fan, J., Wan, K., He, Q., Gao, M., Miao, Z. 2021. Adsorption of heavy metals in water by modifying Fe₃O₄ nanoparticles with oxidized humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 616.
229. Yang, F., Antonietti, M. 2020. The sleeping giant: A polymer View on humic matter in synthesis and applications. *Progress in Polymer Science*, 100.
230. Yang, Y., Li, H. i Li, J. 2014. Variation in humic and fulvic acids during thermal sludge treatment assessed by size fractionation, elementary analysis, and spectroscopic methods. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 8, 854-862.
231. Yang, F., Tang, C., Antonietti, M. 2021. Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms. *Chemical Society Reviews*, 50, 6221-6239.
232. Ye, W., Liu, H., Jiang, M., Lin, J., Ye, K., Fang, S., Xu, Y., Zhao, S., Van der Bruggen, B., He, Z. 2019. Sustainable management of landfill leachate concentrate through recovering humic substance as liquid fertilizer by loose nanofiltration. *Water research*, 157, 555-563.
233. Yoon, H.Y., Jeong, H.J., Yung Cha, J., Choi, M., Soon Jang, K., Kim, W.Y., Kim, M.G., Jeon, J.R. 2020. Structural variation of humic-like substances and its impact on plant stimulation: Implication for structure-function relationship of soil organic matters. *Science of the Total Environment*, 725.
234. Yu, C., Bi, E. 2015. Roles of functional groups of naproxen in its sorption to kaolinite. *Chemosphere*, 138, 335-9.
235. Grachyova, Y.Y., Lebedev, K.S., Platonov, V.V. 2014. The Sorption Capacity of Humic Substances of Brown Coal in the Mine Lvivski. *Известия ТулГУ. Естественные науки*, 1, 2, 229-235 [rosyjski].
236. Zandonadi, D.B., Santos, M.P., Dobbss, L.B., Olivares, F.L., Canellas, L.P., Binzel, M.L., Okorokova-Façanha, A.L., Façanha, A.R. 2010. Nitric oxide mediates humic acids-induced root development and plasma membrane H⁺-ATPase activation. *Planta*, 231, 1025-1036.
237. Zanin, L., Tomasi, N., Cesco, S., Varanini, Z., Pinton, R. 2019. Humic substances contribute to plant iron nutrition acting as Chelators and biostimulants. *Frontiers in Plant Science*, 10.
238. Y. Zhang, J. Du, F. Zhang, Y. Yu, J. Zhang. 2011. Chemical characterization of humic substances isolated from mangrove swamp sediments: The Qinglan area of Hainan Island, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93, 3, 220-227.
239. Zhu, X., Liu, J., Li, L., Zhen, G., Lu, X., Zhang, J., Liu, H., Zhou, Z., Wu, Z., Zhang, X. 2022. Prospects for humic acids treatment and recovery in wastewater: A review. *Chemosphere*.
240. Ziechmann W. Humic Substances. BI Wissenschaftsverlag Manheim. 1993.
241. Zingaretti, D., Lieto, A., Lombardi, F., Gavasci, R. 2020. Humic Substances Extracted from a Bio-stabilized Waste Applying Different Operating Conditions. *Waste and Biomass Valorization*, 11, 5283-5293.

Spis rysunków

| | |
|---|-----|
| Rys. 4.1. Uproszczony schemat technologiczny oczyszczalni ścieków Płaszów | 45 |
| Rys. 4. 2. Uproszczony schemat technologiczny oczyszczalni ścieków Kujawy | 46 |
| Rys. 4.3. Schemat ekstrakcji poszczególnych frakcji SH z osadów przefermentowanych [oprac. własne] | 49 |
| Rys. 4.4. Przygotowanie płytek testowych [A. Kłeczek]..... | 53 |
| Rys. 4.5. Widmo IR dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów | 63 |
| Rys. 4.6. Widma UV-VIS KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów ... | 63 |
| Rys. 4.7. Krzywa TGA dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów | 65 |
| Rys. 4.8. Widmo IR dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów | 68 |
| Rys. 4.9. Widma UV-VIS KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów. | 69 |
| Rys. 4.10. Krzywa TGA dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów..... | 71 |
| Rys. 4.11. Widmo IR dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów..... | 75 |
| Rys. 4.12. Widma UV-VIS KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów | 76 |
| Rys. 4.13. Krzywa TGA dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Płaszów..... | 77 |
| Rys. 4.14. Widmo IR dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy | 81 |
| Rys. 4.15. Widma UV-VIS KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy .. | 82 |
| Rys. 4.16. Krzywa TGA dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy | 83 |
| Rys. 4.17. Widmo IR dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy | 86 |
| Rys. 4.18. Widma UV-VIS KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 87 |
| Rys. 4.19. Krzywa TGA dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy | 89 |
| Rys. 4.20. Widmo IR dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy | 92 |
| Rys. 4.21. Widma UV-VIS KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 93 |
| Rys. 4.22. Krzywa TGA dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy | 95 |
| Rys. 4.23. Widmo IR dla KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy | 98 |
| Rys. 4.24. Widma UV-VIS KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy.. | 99 |
| Rys. 4.25. Krzywa TGA dla KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z OŚ Kujawy | 101 |
| Rys. 4.26 Skład elementarny KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy | 102 |

| | |
|--|-----|
| Rys. 4.27. Ilorazy atomowe O/H, O/C/ H/C i C/N KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy oraz dane literaturowe | 104 |
| Rys. 4.28. Skład elementarny KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy | 105 |
| Rys. 4.29. Ilorazy atomowe O/H, O/C/ H/C i C/N KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy oraz dane literaturowe | 107 |
| Rys. 4.30. Skład elementarny KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy..... | 108 |
| Rys. 4.31. Ilorazy atomowe O/H, O/C/ H/C i C/N KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy oraz dane literaturowe | 110 |
| Rys. 4.32. Widma IR dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy | 120 |
| Rys. 4.33. Widma IR dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy | 121 |
| Rys. 4.34. Widma IR dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy..... | 123 |
| Rys. 4.35. Widma UV-VIS KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy..... | 125 |
| Rys. 4.36. Widma UV-VIS KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy..... | 127 |
| Rys. 4.37. Widma UV-VIS KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy..... | 129 |
| Rys. 4.38. Krzywe TGA dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy | 132 |
| Rys. 4.39. Krzywa TGA dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy..... | 133 |
| Rys. 4.40. Krzywa TGA dla KHym wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych pochodzących z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy..... | 134 |
| Rys. 4.41. Skład elementarny SH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy metodą IHSS oraz metodą autorską | 138 |
| Rys. 4.42. <i>Lepidium sativum</i> po trzech dniach inkubacji: próbka kontrolna i z nawożeniem SH . | 145 |
| Rys. 4.43. <i>Sinapis alba</i> po trzech dniach inkubacji: próbka kontrolna i z nawożeniem SH. | 145 |
| Rys. 4.44. <i>Sorghum saccharatum</i> po trzech dniach inkubacji: próbka kontrolna i z nawożeniem SH. | 146 |
| Rys. 4.45. Długości części korzennej wybranych roślin dla różnych stężeń SH: A) <i>Lepidium sativum</i> , B) <i>Sinapis alba</i> , C) <i>Sorghum saccharatum</i> . Wartości skorygowane, odrzucone w oparciu o medianę. | 162 |
| Rys. 4.46. Ilość osadów ściekowych wytworzonych w komunalnych oczyszczalniach ścieków w 2022 roku [opracowanie własne na podstawie Banku Danych Lokalnych, dostęp: 3.01.2024 r.]..... | 166 |

Spis tabel

| | |
|---|----|
| Tab. 2.1. Biogaz z oczyszczalni ścieków [dane 31.12.2018 r.]..... | 36 |
| Tab. 4.1. Wybrane właściwości oraz zalecane warunki pracy jonitu Amberlite XAD1180N oraz kationitu Lewatit MonoPlus SP 112 [Karta charakterystyki jonitu Amberlite XAD1180N, Karta charakterystyki kationitu Lewatit MonoPlus SP112]..... | 48 |
| Tab. 4.2. Analiza jakościowa osadu przefermentowanego – OŚ Płaszów..... | 58 |
| Tab. 4.3. Analiza jakościowa osadu przefermentowanego – OŚ Kujawy..... | 59 |
| Tab. 4.4. Skład elementarny i ilorazy atomowe KF pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów | 60 |
| Tab. 4.5. Mikrozanieczyszczenia KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów | 62 |
| Tab. 4.6. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów..... | 64 |
| Tab. 4.7. Skład elementarny i ilorazy atomowe KH α pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów | 66 |
| Tab. 4.8. Mikrozanieczyszczenia w KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów | 67 |
| Tab. 4.9. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów..... | 70 |
| Tab. 4.10. Skład elementarny i ilorazy atomowe KH γ pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów..... | 72 |
| Tab. 4.11. Mikrozanieczyszczenia w KH γ wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów | 74 |
| Tab. 4.12. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS KH γ wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów..... | 76 |
| Tab. 4.13. Ilości KHu wyekstrahowanych metodą IHSS z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów | 78 |
| Tab. 4.14. Skład elementarny i ilorazy atomowe KF pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy..... | 79 |
| Tab. 4.15. Mikrozanieczyszczenia w KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 80 |
| Tab. 4.16. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 82 |
| Tab. 4.17. Skład elementarny i ilorazy atomowe KH α pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy..... | 84 |
| Tab. 4.18. Mikrozanieczyszczenia w KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 85 |
| Tab. 4.19. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KH α wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 88 |
| Tab. 4.20. Skład elementarny i ilorazy atomowe KH γ pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 89 |
| Tab. 4.21. Mikrozanieczyszczenia w KH γ wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 91 |
| Tab. 4.22. Ilorazy wartości absorbancji UV-VIS dla KH γ wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 94 |

| | |
|--|-----|
| Tab. 4.23. Skład elementarny i ilorazy atomowe KH pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 95 |
| Tab. 4.24. Mikrozanieczyszczenia w KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 97 |
| Tab. 4.25. Ilorazy wartości absorpcji UV-VIS dla KH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 99 |
| Tab. 4.26. Ilości K _{Hu} wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy | 101 |
| Tab. 4.27. Skład elementarny i ilorazy atomowe KF pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy oraz KF literaturowych | 103 |
| Tab. 4.28. Skład elementarny i ilorazy atomowe K _{Hα} pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy oraz KH literaturowych..... | 106 |
| Tab. 4.29. Skład elementarny i ilorazy atomowe K _{Hym} pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy oraz K _{Hym} literaturowych..... | 109 |
| Tab. 4.30. Skład elementarny i ilorazy atomowe dla K _{Hu} pochodzących z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy | 111 |
| Tab. 4.31. Mikrozanieczyszczenia w KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy..... | 113 |
| Tab. 4.32. Mikrozanieczyszczenia w K _{Hα} wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy..... | 114 |
| Tab. 4.33. Mikrozanieczyszczenia w K _{Hym} wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy..... | 115 |
| Tab. 4.34. Mikrozanieczyszczenia w K _{Hu} wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy..... | 117 |
| Tab. 4.35. Interpretacja pasm absorpcyjnych IR dla K _{Hu} | 119 |
| Tab. 4.36. Pasma absorpcyjne obserwowane w próbkach KF wyizolowanych z osadów przefermentowanych z OŚ Płaszów i Kujawy | 120 |
| Tab. 4.37. Pasma absorpcyjne obserwowane w próbkach K _{Hα} wyizolowanych z osadów przefermentowanych z OŚ Płaszów i Kujawy | 122 |
| Tab. 4.38. Pasma absorpcyjne obserwowane w próbkach K _{Hym} wyizolowanych z osadów przefermentowanych z OŚ Płaszów i Kujawy | 123 |
| Tab. 4.39. Ilorazy wartości absorpcji UV-VIS dla KF wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy oraz dla KF z literatury..... | 126 |
| Tab. 4.40. Ilorazy wartości absorpcji UV-VIS dla K _{Hα} wyekstrahowanych met. IHSS z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy | 128 |
| Tab. 4.41. Ilorazy wartości absorpcji UV-VIS dla K _{Hym} wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Płaszów i Kujawy | 130 |
| Tab. 4.42. Procesy, w następstwie których następuje utrata masy próbki K _{Hu} wraz z zakresami temperatury | 131 |
| Tab. 4.43. Ilości K _{Hu} wyekstrahowanych z osadów OŚ Płaszów i Kujawy, podane w przeliczeniu na suchą masę osadu | 135 |
| Tab. 4.44. Skład elementarny osadu przefermentowanego OŚ Kujawy | 136 |
| Tab. 4.45. Mikrozanieczyszczenia w osadzie przefermentowanym OŚ Kujawy..... | 137 |
| Tab. 4.46. Skład elementarny i ilorazy atomowe SH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy metodą autorską | 138 |
| Tab. 4.47. Mikrozanieczyszczenia w SH wyekstrahowanych z osadów przefermentowanych OŚ Kujawy metodą autorską..... | 139 |
| Tab. 4.48. Mikrozanieczyszczenia w produkcie handlowym HumiAgra | 140 |

| | |
|--|-----|
| Tab. 4.49. Dopuszczalne wartości metali ciężkich w produktach nawozowych i osadach ściekowych stosowanych rolniczo i na cele nierolne..... | 142 |
| Tab. 4.50. Dawkowana ilość substancji nawożących | 144 |
| Tab. 4.51. Macierz planowania doświadczenia wraz z dawkami czynników nawozowych | 144 |
| Tab. 4.52. Ilość wykiełkowanych nasion | 147 |
| Tab. 4.53. Długość części korzennej <i>Lepidium sativum</i> | 148 |
| Tab. 4.54. Długość części korzennej <i>Sinapis alba</i> | 149 |
| Tab. 4.55. Długość części korzennej <i>Sorghum saccharatum</i> | 150 |
| Tab. 4.56. Długość części zielonej dla trzech odmian roślin poddanych badaniu | 151 |
| Tab. 4.57. Efekt działania substancji nawożących na kiełkowanie nasion oraz wzrost pędów i korzeni | 153 |
| Tab. 4.58. Metoda Yatesa obliczania efektów głównych i interakcji w doświadczeniu czynnikowym 2x2x2 dla <i>Lepidium sativum</i> . Sumy kwadratów odchyłeń dla tych wielkości..... | 155 |
| Tab. 4.59. Szczegółowa analiza wariancji doświadczenia czynnikowego 2 ³ założonego metodą bloków kompletnie zrandomizowanych dla <i>Lepidium sativum</i> | 156 |
| Tab. 4.60. Średnie efekty czynnikowe główne, średnie interakcje oraz ich istotność dla <i>Lepidium sativum</i> | 156 |
| Tab. 4.61. Metoda Yatesa obliczania efektów głównych i interakcji w doświadczeniu czynnikowym 2x2x2 dla <i>Sinapis alba</i> . Sumy kwadratów odchyłeń dla tych wielkości | 157 |
| Tab. 4.62. Szczegółowa analiza wariancji doświadczenia czynnikowego 2 ³ założonego metodą bloków kompletnie zrandomizowanych dla <i>Sinapis alba</i> | 158 |
| Tab. 4.63. Średnie efekty czynnikowe główne, średnie interakcje oraz ich istotność dla <i>Sinapis alba</i> | 158 |
| Tab. 4.64. Metoda Yatesa obliczania efektów głównych i interakcji w doświadczeniu czynnikowym 2x2x2 dla <i>Sorghum saccharatum</i> . Sumy kwadratów odchyłeń dla tych wielkości | 159 |
| Tab. 4.65. Szczegółowa analiza wariancji doświadczenia czynnikowego 2 ³ założonego metodą bloków kompletnie zrandomizowanych dla <i>Sorghum saccharatum</i> | 160 |
| Tab. 4.66. Średnie efekty czynnikowe główne, średnie interakcje oraz ich istotność dla <i>Sorghum saccharatum</i> | 161 |
| Tab. 4.67. Ilość wykiełkowanych nasion, długość części korzennej oraz długość części zielonej dla testów przeprowadzonych z różnymi stężeniami SH..... | 163 |
| Tab. 4.68. Efekt działania różnych stężeń SH na kiełkowanie nasion oraz wzrost pędów i korzeni | 164 |
| Tab. Z.1. Układ polowy doświadczenia czynnikowego typu 2 ³ w k=2 blokach kompletnie zrandomizowanych dla <i>Lepidium sativum</i> . Kombinacje w uporządkowaniu Yatesa | 175 |
| Tab. Z.2. Sumaryczne długości korzeni dla 8 kombinacji zebrane w dwóch tablicach 4-polowych 2x2 dla <i>Lepidium sativum</i> | 175 |
| Tab. Z.3. Układ polowy doświadczenia czynnikowego typu 2 ³ w k=2 blokach kompletnie zrandomizowanych dla <i>Sinapis alba</i> . Kombinacje w uporządkowaniu Yatesa | 175 |
| Tab. Z.4. Sumaryczne długości korzeni dla 8 kombinacji zebrane w dwóch tablicach 4-polowych 2x2 dla <i>Sinapis alba</i> | 176 |
| Tab. Z.5. Układ polowy doświadczenia czynnikowego typu 2 ³ w k=2 blokach kompletnie zrandomizowanych dla <i>Sorghum saccharatum</i> . Kombinacje w uporządkowaniu Yatesa..... | 176 |
| Tab. Z.6. Sumaryczne długości korzeni dla 8 kombinacji zebrane w dwóch tablicach 4-polowych 2x2 dla <i>Sorghum saccharatum</i> | 176 |
| Tab. Z.7. Długości części korzennych dla trzech odmian roślin z zastosowaniem różnych stężeń SH | 177 |