POLITECHNIKA GDAŃSKA

Imię i nazwisko autora rozprawy: Alicja Kupczyk
Dyscyplina naukowa: Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Ocena wybranych procesów podczas przetwarzania morskich odpadów organicznych w złożach trzcinowych

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Assessment of selected processes during the treatment of marine organic waste in reed bed system

Promotor *podpis*	Drugi promotor - *podpis*
dr hab. inż. Katarzyna Kołecka	-
Promotor pomocniczy - *podpis*	Kopromotor - *podpis*
-	-

Gdańsk, 2026

POLITECHNIKA GDAŃSKA

OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Alicja Kupczyk

Ja, niżej podpisana, oświadczam, iż jestem świadoma, że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:
Ocena wybranych procesów podczas przetwarzania morskich odpadów organicznych w złożach trzcinowych
do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.[1]

Świadoma odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr hab. inż. Katarzyną Kołecką.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia ....

podpis doktoranta

Ja, niżej podpisana, wyrażam zgodę na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia ....

podpis doktoranta

[1] Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz zwielokrotniać w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.
2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

POLITECHNIKA GDAŃSKA

OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Alicja Kupczyk

Tytuł rozprawy w języku polskim: Ocena wybranych procesów podczas przetwarzania morskich odpadów organicznych w złożach trzcinowych

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Assessment of selected processes during the treatment of marine organic waste in reed bed system

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Katarzyna Kołecka

~~**Drugi promotor rozprawy doktorskiej***: <imię, nazwisko>~~

~~**Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej***: <imię, nazwisko>~~

~~**Kopromotor rozprawy doktorskiej***: <imię, nazwisko>~~

Data obrony: <dzień, miesiąc, rok>

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: materiał morskich odpadów organicznych, złoża trzcinowe, odwadnianie, mineralizacja, związki biogenne, mikrozanieczyszczenia, mikroorganizmy

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: organic sea waste material, reed bed system, dewatering, mineralization, biogenic compounds, micropolutants, microorganizms

Streszczenie rozprawy w języku polskim: Rozprawa doktorska dotyczy oceny możliwości zastosowania złóż trzcinowych do przetwarzania materiału morskich odpadów organicznych. Badania prowadzono w pilotażowym złożu trzcinowym w latach 2020-2022. Oceniono procesy odwadniania i mineralizacji, przemiany związków biogennych, zawartość mikrozanieczyszczeń, toksyczność oraz bezpieczeństwo sanitarne materiału przetwarzanego. Analiza podstawowych parametrów jakości odcieków, stężeń PFAS, liczebności wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów oraz wyników badań toksykologicznych umożliwiła ocenę potencjalnego oddziaływania obiektu na środowisko, w przypadku gdyby odcieki miały być odprowadzane do odbiornika np. Morza Bałtyckiego. Wykazano, że proces odwadniania zachodził skutecznie. Zaobserwowano również spadek zawartości materii organicznej, potwierdzający zachodzenie mineralizacji. Materiał przetwarzany z dodatkiem kompostu charakteryzował wyższą zawartością związków biogennych. Zawartości metali ciężkich nie wskazywała na istotne ograniczenia zastosowania materiału w środowisku. Jednak pozostałe, występujące w materiale mikrozanieczyszczenia wskazują na konieczność monitorowania ich zawartości. Wyniki badań potwierdziły możliwość wykorzystania złóż trzcinowych do przetwarzania morskich odpadów organicznych, jednak wymagają dalszych badań długoterminowych.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: The doctoral dissertation concerns the assessment of the possibility of using reed beds for the treatment of marine organic waste material. The research was conducted in a pilot-scale reed bed system between 2020 and 2022. The study evaluated dewatering and mineralization processes, transformations of biogenic compounds, the content of micropollutants, toxicity, and the sanitary safety of the treated material.The analysis of basic reject water quality parameters, PFAS concentrations, the abundance of selected indicator bacteria and fungi, as well as the results of toxicological tests, enabled the assessment of the potential environmental impact of the facility in the case of reject water discharge into a receiving water body, for example the Baltic Sea. The results demonstrated that the dewatering process proceeded effectively. A decrease in organic matter content was also observed, confirming the occurrence of mineralization processes. The material treated with the addition of compost was characterized by a higher content of biogenic compounds. Heavy metal concentrations did not indicate significant limitations for the environmental use of the material. However, the presence of other micropollutants suggests the need for further monitoring of their concentrations. The results confirmed the possibility of using reed beds for the treatment of marine organic waste; however, further long-term studies are required.

Streszczenie rozprawy w języku, w którym została napisana**: <streszczenie, maksymalnie 1400 znaków ze spacjami>

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku, w którym została napisana**: <słowa kluczowe>

* niepotrzebne skreślić

** dotyczy rozpraw doktorskich napisanych w innych językach, niż polski lub angielski

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim osobom, które przyczyniły się do powstania niniejszej rozprawy doktorskiej.

W szczególności składam wyrazy głębokiej wdzięczności mojej Promotor, Pani dr hab. inż. Katarzynie Kołeckiej, za cenne wskazówki naukowe, życzliwość, cierpliwość oraz nieocenione wsparcie merytoryczne na każdym etapie realizacji badań i przygotowywania rozprawy.

Serdeczne podziękowania kieruję również do Pani prof. dr hab. inż. Magdaleny Gajewskiej za aktywne zaangażowanie w prowadzone badania, a także za wsparcie merytoryczne i życzliwość okazywaną podczas całego okresu kształcenia w Szkole Doktorskiej.

Szczególne podziękowania składam mojej Rodzinie za wyrozumiałość, cierpliwość, nieustanne wsparcie oraz motywację, bez których powstanie niniejszej pracy nie byłoby możliwe.

Spis treści

Używane skróty ... 3

Wstęp ... 5

Rozdział 1. Aspekty środowiskowe, gospodarcze i prawne związane z morskimi odpadami organicznymi ... 7

1.1. Zanieczyszczenie Bałtyku, a materiał morskich odpadów organicznych ... 8

1.2. Problematyka obszarów turystycznych ... 15

1.3. Regulacje prawne ... 18

Rozdział 2. Charakterystyka morskich odpadów organicznych ... 21

2.1. Skład gatunkowy ... 21

2.2. Składniki odżywcze ... 23

2.3. Substancje niebezpieczne ... 27

2.3.1. Metale ciężkie ... 27

2.3.2. Trwałe zanieczyszczenia organiczne ... 30

2.4. Zawartość odpadów pochodzenia antropogenicznego ... 32

Rozdział 3. Metody zagospodarowania materiału morskich odpadów organicznych ... 35

3.1. Zbieranie i zagospodarowanie ... 35

3.2. Ponowne wykorzystanie ... 37

Rozdział 4. Cel, tezy i zakres pracy ... 39

Rozdział 5. Metodyka ... 42

5.1. Obiekt badań ... 42

5.2. Materiały badań ... 45

5.3. Reżim zasilania i pobór próbek ... 46

5.3.1. Próbki fazy stałej ... 46

5.3.2. Próbki fazy ciekłej ... 49

5.4. Metodyka oznaczeń ... 51

5.4.1. Próbki fazy stałej ... 51

5.4.2. Próbki fazy ciekłej ... 61

5.5. Obliczenia i analiza statystyczna ... 64

Rozdział 6. Wyniki ... 65

6.1. Obciążenia złoża ... 65

6.2. Jakość próbek fazy stałej ... 67

6.2.1. Zawartość suchej masy ... 67

6.2.2. Zawartość materii organicznej ... 70

6.2.3. Zawartość związków biogennych ... 73

6.2.4. Zawartość mikrozanieczyszczeń ... 78

6.2.5. Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów 90
6.2.6. Toksyczność 92
6.2.7. Identyfikacja zbiorowisk bakteryjnych 93
6.3. Jakość próbek fazy ciekłej 98
6.3.1. Podstawowe parametry jakości 98
6.3.2. Stężenia PFAS 102
6.3.3. Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów 103
6.3.4. Toksyczność 104
Rozdział 7. Dyskusja wyników 106
7.1. Ocena procesu odwadniania 106
7.2. Ocena procesu mineralizacji 109
7.3. Ocena przemian związków biogennych (N_{Kj} i P_{og}) 113
7.4. Ocena możliwości zastosowania PMOO i PMOO+K jako materiału strukturotwórczego 120
7.5. Ocena potencjalnego wpływu pilotażowego ZT na środowisko 131
7.6. Ocena procesów zachodzących w ZT 137
Rozdział 8. Podsumowanie i wnioski 143
Spis literatury 146
Spis rysunków 162
Spis tabel 166

Używane skróty

<LOD- poniżej granicy wykrywalności (z ang. <limit of detection)

bakterie PAO- bakterie akumulujące fosfor (z ang. Phosphate Accumulating Organisms)

BPA- bisfenol A

Cd- kadm

ChZT- chemiczne zapotrzebowanie tlenu

Co- kobalt

Cr- chrom

Cu- miedź

DBP- ftalan dibutylu

DEHP- ftalan bis(2-etyloheksylu)

DEP- ftalan dietylu

DMP- ftalan dimetylu

DnOP- ftalan di-n-oktylu

E. coli- Escherichia coli

EDCs- związki zaburzające gospodarkę hormonalną (ang. endocrine disrupting compounds)

Fe- żelazo

Hg- rtęć

jkt- jednostki tworzące kolonie (z ang. *C*olony Forming Units- CFU)

K- kompost

l.m.- brak materiału (z ang. lack of material)

LOD- granica wykrywalności (z ang. limit of detection)

m.m.- moka masa

MeHG- metylortęć

Mn- mangan

MOO- materiał morskich odpadów organicznych

MOO+K- materiał morskich odpadów organicznych zmieszany z kompostem

MQL- granica oznaczalności dla metody (z ang. Method quantification limit)

NB- nie badano

NH_4^+- jon amonowy

Ni- nikiel

N_{Kj}-, azot Kjeldahla (N_{org} + $N\text{-}NH_4$)

$N\text{-}NH_4^+$- azot amonowy

$N\text{-}NO_2^-$ -azot azotynowy / azot w formie azotynów

$N\text{-}NO_3^-$ - azot azotanowy /azot w formie azotanów

NO_2^- -azotyny

NO_3^- - azotany

N_{og}- azot ogólny

N_{org} - azot organiczny

N_{org}- azot organiczny

NPL- z najbardziej prawdopodobna liczba

ONZ- Organizacja Narodów Zjednoczonych

OŚ- oczyszczalnia ścieków

Pb- ołów

PCB- polichlorowane bifenyle

PKB- produkt krajowy brutto

PMOO- przetwarzany materiał morskich odpadów organicznych

PMOO+K- przetwarzany materiał morskich odpadów organicznych zmieszany z kompostem

PO_4^{3-} - jon ortofosforanowy

P_{og}- fosfor ogólny

$P\text{-}PO_4^{3-}$ - fosfor ortofosforanowy

RMB- region Morza Bałtyckiego

RMO- rozpuszczona materia organiczna

RWO- rozpuszczony węgiel organiczny

s.m- sucha masa

TZO- trwałe zanieczyszczenia organiczne

UE- Unia Europejska

WWA- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Zn- cynk

ZT- Złoże trzcinowe

Wstęp

Morze Bałtyckie, jako akwen o ograniczonej wymianie wód z Morzem Północnym, charakteryzuje się wysoką podatnością na procesy eutrofizacji, których skutkiem jest nadmierne wzbogacenie środowiska w związki biogenne, głównie azot i fosfor. Zjawisko to prowadzi do intensyfikacji zakwitów fitoplanktonu oraz rozwoju makroglonów, które w konsekwencji są wyrzucane na brzeg i akumulowane w postaci morskich odpadów organicznych. Materiał ten, obejmujący głównie szczątki roślinności morskiej i alg, stanowi istotny element obiegu materii w ekosystemach przybrzeżnych, jednak jego nadmierne nagromadzenie generuje szereg problemów środowiskowych, gospodarczych i społecznych. W szczególności, procesy rozkładu morskich odpadów organicznych prowadzą do uwalniania składników odżywczyczych, gazów cieplarnianych (CO_2 i CH_4) jak również H_2S, intensyfikując eutrofizację i wpływając negatywnie na jakość wód oraz klimat.

Zagadnienie morskich odpadów organicznych nie zostało dotychczas jednoznacznie uregulowane w systemie prawnym Unii Europejskiej, a ich definicja funkcjonuje jedynie w kontekście lokalnym, np. w dokumentach California Coastal Commission czy w opisach siedlisk Natura 2000. W regionie Morza Bałtyckiego problem ten nabiera szczególnego znaczenia ze względu na ograniczoną zdolność samooczyszczania akwenu oraz wysoką presję antropogeniczną. Badania wskazują na silną sezonowość i przestrzenną zmienność akumulacji morskich odpadów organicznych. Nadmierne nagromadzenie biomasy na plażach stanowi nie tylko zagrożenie ekologiczne, ale również obciążenie finansowe dla gmin nadbrzeżnych, które zgodnie z obowiązującymi dyrektywami UE zobowiązane są do usuwania i przetwarzania tego materiału.

W kontekście rosnących kosztów gospodarki odpadami oraz potrzeby ograniczenia negatywnych skutków eutrofizacji, istotne staje się poszukiwanie rozwiązań umożliwiających kontrolowane przetwarzanie morskich odpadów organicznych. Jednym z potencjalnych kierunków jest wykorzystanie złoży trzcinowych jako systemów do ich przetwarzania. Złoża trzcinowe bardzo dobrze wpisują się w przetwarzanie tego typu materiału, a dodatkowo stanowią rozwiązanie naturalne, przyjazne dla środowiska i wpisujące się w nadmorski krajobraz, gdzie występuje problem z morskimi odpadami organicznymi.

Dodatkowo złoża trzcinowe dają szansę na wytworzenie produktu w postaci materiału strukturotwórczego czy też nawozu, który mógłby być wykorzystywany np. przy odbudowie wydm, gdzie związki biogenne byłyby wykorzystytwane przez roślinność nadmorską. Przetwarzanie morskich odpadów organicznych w złożach trzcinowych, z założeniem wykorzystania produktu, daje szansę na wpisane tej metody przetwarzania w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym, gdzie morskie odpady organiczne, które stanowią problem zastają zamienione na zasób.

Badania przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej wykonano w ramach projektu: „Baltic Beach Wrack- Conversion of nuisance to resource and asset" (CONTRA), który podejmował tematykę „beach wrack" i był realizowany w latach 2019-2021 w ramach programu „Interreg Baltic Sea Region Programme". Celem projektu było opracowanie zrównoważonych metod zarządzania i przetwarzania materiału „beach wrack". W ramach projektu prowadzono analizy środowiskowe, ekonomiczne i technologiczne oraz realizowano studia przypadków w sześciu krajach regionu Morza Bałtyckiego.

Zakres rozprawy doktorskiej obejmuje ocenę możliwości wykorzystania złóż trzcinowych do przetwarzania morskich odpadów organicznych. W ramach pracy zaprojektowano i wybudowano pilotażowe złoże trzcinowe, które zasilano materiałem morskich odpadów organicznych bądź jej mieszanką z kompostem. Następnie prowadzono badania dotyczące przebiegu procesów odwadniania i mineralizacji, w tym celu przeanalizowano zmienność suchej masy oraz materii organicznej. Badano również zmiany zawartości związków biogennych (azotu Kjeldahla oraz fosforu ogólnego) decydujących o potencjalnych właściwościach nawozowych produktu. W celu określenia bezpieczeństwa środowiskowego i sanitarnego uzyskanego materiału, dokonano oceny zawartości

mikrozanieczyszczeń (metali ciężkich, WWA, ftalanów, pestycydów oraz PFAS), przeanalizowano również liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów oraz wyniki badań dotyczących toksyczności. Dodatkowo badano parametry odcieków powstających podczas przetwarzania materiału w złożu trzcinowym, oceniając ich potencjalny wpływ na środowisko wodne. Zakres pracy obejmował także identyfikację mikroorganizmów uczestniczących w procesach zachodzących w złożu.

Rozdział 1. Aspekty środowiskowe, gospodarcze i prawne związane z morskimi odpadami organicznymi

Termin morskich odpadów organicznych (MOO) (Rys. 1.1) nie jest pojęciem powszechnie stosowanym w obiegu prawnym i nie został ujednolicony na obszarze Morza Bałtyckiego, w tym także w Unii Europejskiej. W tej rozprawie doktorskiej został zaproponowany, aby poprawić przejrzystość pracy oraz zwrócić uwagę na coraz bardziej istotny problem związany z tymi odpadami.



Rys. 1.1 Zakumulowany materiał MOO na plaży w Rzucewie (foto. A.Kupczyk)

Kalifornijska Komisja Wybrzeża (z ang. California Coastal Commission) (USA), przyjęła definicję „wrack" czy też „beach wrack", określającą, że jest to materia organiczna- wodorosty czy trawa morska, wyrzucana na brzeg przez prąd morski, fale i wiatr (California Coastal Commission, 2015).

W opisie siedliska chronionego programem Natura 2000, pod kodem 1210 występuje siedlisko: kidzina na brzegu morskim (Rys. 1.2), odpowiadająca częściowo definicji MOO. Definicja ta brzmi następująco: *„Kidzina powstaje w wyniku działalności fal i prądów morskich, nanoszących fragmenty drewna i szczątki roślin morskich, na których osiedlają się rośliny halofilne i nitrofilne, tworząc luźne skupienia. Cechuje się znaczną dynamiką i nietrwałością, ma duży potencjał do odtwarzania się. Siedlisko występuje wzdłuż wybrzeża Bałtyku w miejscach akumulacji materiału organicznego i piasku, głównie w zatokach i ujściu rzek."* (Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2006).



Rys.1.2 Kidzina na brzegu morskim [https://siedliska.gios.gov.pl/images/pliki_pdf/wyniki/2023-2025/dla_siedlisk/1210_Kidzina_na_brzegu_morskim.pdf; https://siedliska.gios.gov.pl/monitoring-siedlisk-5?view=article&id=226; https://siedliska.gios.gov.pl/images/pliki_pdf/wyniki/2015-2018/dla_siedlisk/1210-KIDZINA-NA-BRZEGU-MORSKIM-PDF-3.6-MB-.pdf]

W rozumieniu definicji z rozprawy, MOO w odróżnieniu do kidziny, stanowi nadmiar materii organicznej powstającej w wyniku zakwitów glonów, która jest wyrzucana na brzeg morski.

Polska leży w Europie Środkowej i graniczy z Morzem Bałtyckim, z linią brzegową o długości 634 km. Wybrzeże Polski charakteryzuje się dużą podatnością na erozję i zalania, ponieważ plaże

mają głównie piaszczysty charakter, w przeciwieństwie do kamienistych lub skalistych wybrzeży Szwecji czy Norwegii. Dlatego aby dodatkowo nie zwiększać ryzyka erozji plaż, ważne jest właściwe zarządzanie MOO.

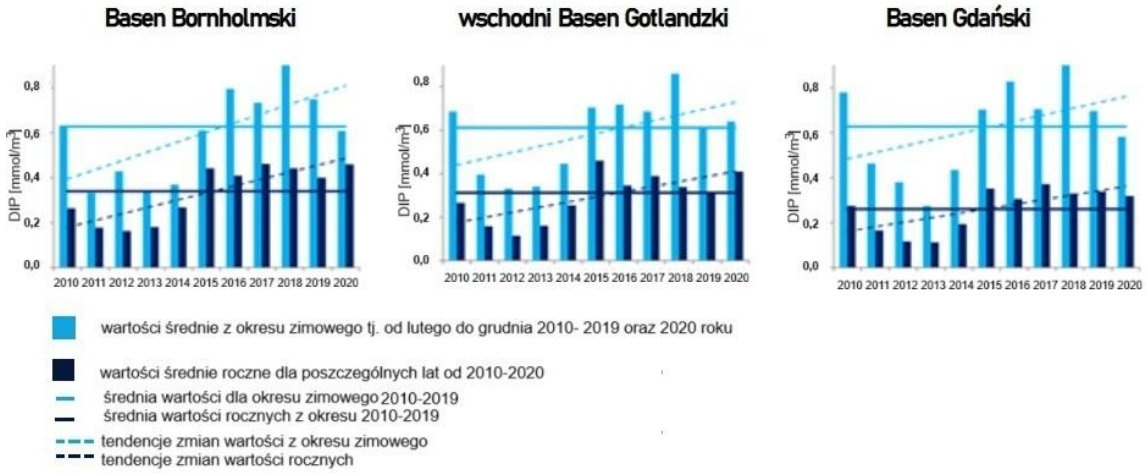
1.1. Zanieczyszczenie Bałtyku, a materiał morskich odpadów organicznych

Jednym z największych zagrożeń dla Morza Bałtyckiego jest proces eutrofizacji, który bezpośrednio wpływa na produkcję pierwotną (HELCOM, 2007).

Proces eutrofizacji można opisać poprzez wskaźniki eutrofizacji. Czynniki sprawcze, wśród których najważniejszym jest zawartość związków biogennych. Mają one wpływ zarówno pośredni, jak i bezpośredni na pozostałe wskaźniki eutrofizacji (Ferreira i inni, 2011). Zimą, gdy produkcja pierwotna zgodnie z cyklem sezonowym wykazuje swoją minimalną wartość, a stężenia związków biogennych są najwyższe, ocenia się poziom rozpuszczonych, nieorganicznych związków fosforu oraz rozpuszczonych, nieorganicznych związków azotu. Zwartość tych substancji w wodzie decyduje o wielkości produkcji pierwotnej w kolejnym sezonie wegetacyjnym.

W 2020 roku pod koniec stycznia wykonano badanie stanu środowiska polskich obszarów morskich Bałtyku na podstawie danych monitoringowych z 2020 roku na tle dziesięciolecia 2010-2019 w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska, według wytycznych HELCOM (2012, 2013, 2015).

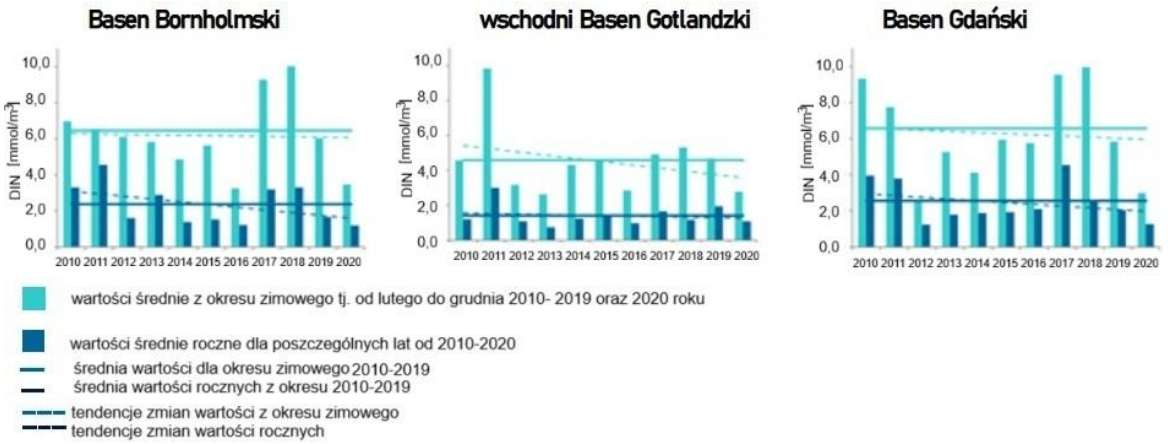
Rys. 1.3 prezentuje zmiany stężenia rozpuszczonych, nieorganicznych związków fosforu (DIP z ang. dissolved inorganic phosphorus) w warstwie powierzchniowej wód polskich obszarów Bałtyku.



Rys. 1.3 Zmiany rozpuszczonych, nieorganicznych związków fosforu, w warstwie powierzchniowej (do 10m) wód polskich obszarów Bałtyku (GIOŚ i IMGW-PIB, 2020)

W Basenie Bornholmskim i Gdańskim w warstwie powierzchniowej odnotowano spadek zawartości rozpuszczonych, nieorganicznych związków fosforu w porównaniu do wartości dla okresu zimowego w 2019 roku. Odwrotna sytuacja wystąpiła we wschodnim Basenie Gotlandzkim, gdzie odnotowano wzrost. Pomimo to we wszystkich basenach wciąż utrzymywała się tendencja wzrostowa stężeń rozpuszczonych, nieorganicznych związków fosforu dla zimowych okresów, jak również dla wartości rocznych. Zjawisko to jest obserwowane w szczególności od 2014 roku, co można pośrednio powiązać z wlewem wód z Morza Północnego. O dostępności rozpuszczonych, nieorganicznych związków fosforu w cyklu całorocznym świadczą średnie roczne stężenia, które w 2020 roku były wyższe niż średnie roczne z ostatniej dekady. W przypadku wartości dla okresu zimowego w 2020 roku oscylowały one w okolicach średniej wartości dla okresu zimowego z ostatniego dziesięciolecia w poszczególnych akwenach.

Rys. 1.4 prezentuje zmiany stężenia rozpuszczonych, nieorganicznych związków azotu (DIN z ang. dissolved inorganic nitrogen).w warstwie powierzchniowej wód polskich obszarów Bałtyku.

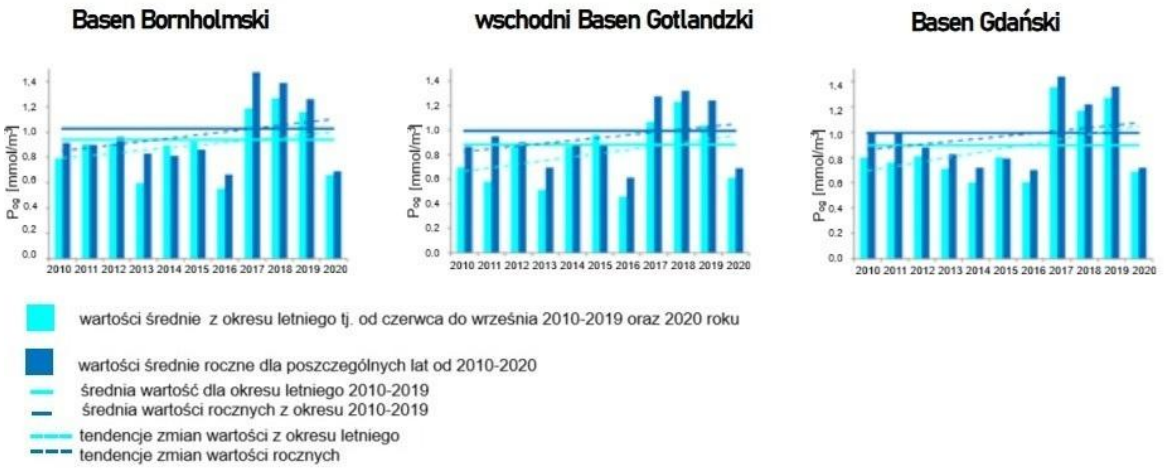


Rys. 1.4 Zmiany rozpuszczonych, nieorganicznych związków azotu, w warstwie powierzchniowej (do 10m) wód polskich obszarów Bałtyku (GIOŚ i IMGW-PIB, 2020)

W przypadku rozpuszczonych, nieorganicznych związków azotu we wszystkich basenach stwierdzono spadek ich stężeń zarówno w okresach zimowych, jak i w wartościach rocznych w 2020 roku. W poszczególnych akwenach wartości rozpuszczonych, nieorganicznych związków azotu z 2020 roku utrzymywały się poniżej średnich z ostatniej dekady. Zmiany te wpłynęły na odwrócenie niekorzystnego trendu i na niewielką tendencję spadkową, którą najwyraźniej można zobaczyć w Basenie Bornholmskim dla wartości rocznych oraz we wschodnim Basenie Gotlandzkim dla stężeń z okresu zimowego.

W okresie wegetacji, wskaźnikami eutrofizacji przybliżającymi wielkość produkcji pierwotnej są stężenie: fosforu ogólnego (P_{og}) oraz azotu ogólnego (N_{og}).

Rys. 1.5 prezentuje zmiany stężenia P_{og} w warstwie powierzchniowej wód polskich obszarów Bałtyku.

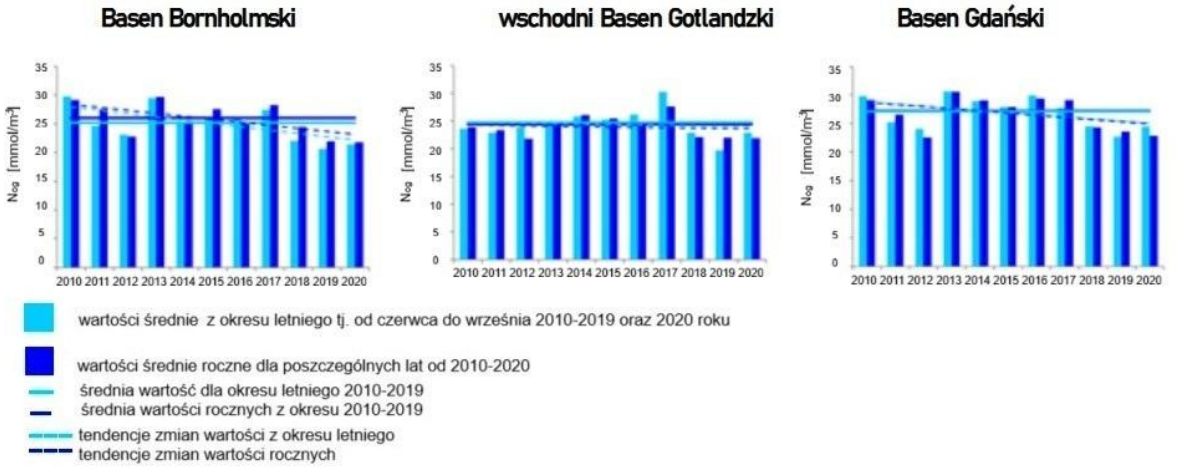


Rys. 1.5 Zmiany P_{og}, w warstwie powierzchniowej (do 10m) wód polskich obszarów Bałtyku (GIOŚ i IMGW-PIB, 2020)

We wszystkich badanych basenach stężenia P_{og} z okresu letniego 2020 roku były znacznie niższe niż w 2019 roku. Dodatkowo utrzymywały się one poniżej średnich z ostatniej dekady. Pomimo, że średnie roczne stężenia P_{og} również wykazywały podobny trend, we wszystkich

akwenach stwierdzono tendencję wzrostową stężeń P_{og} w przypadku zarówno okresu letniego, jak i wartości rocznych.

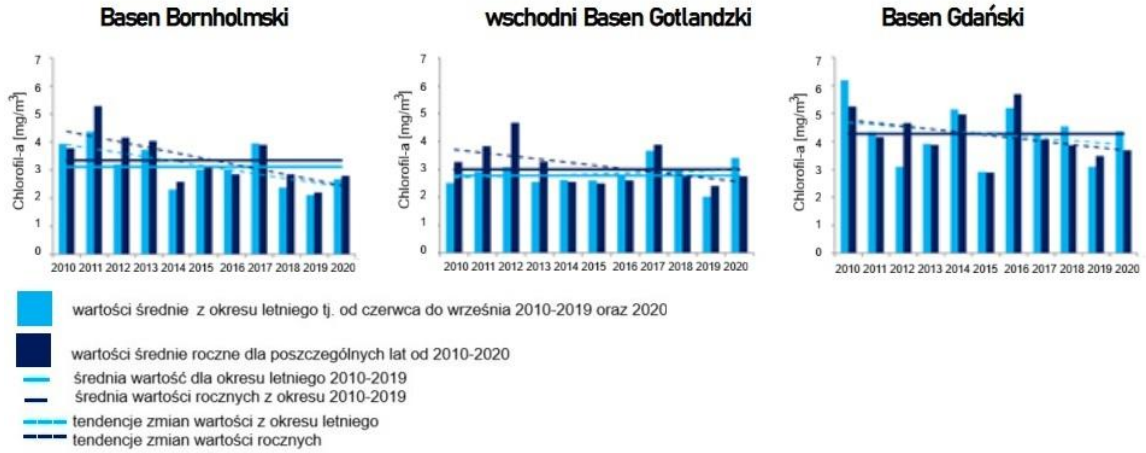
Rys. 1.6 prezentuje zmiany stężenia N_{og} w warstwie powierzchniowej wód polskich obszarów Bałtyku



Rys. 1.6 Zmiany N_{og}, w warstwie powierzchniowej (do 10m) wód polskich obszarów Bałtyku (GIOŚ i IMGW-PIB, 2020)

Wśród wszystkich badanych basenów zarówno w okresie letnim, jak również dla wartości rocznych w 2020 roku, w przypadku N_{og} odnotowano stężenia niższe od średniej z ostatniego dziesięciolecia. Średnie roczne z 2020 roku były niższe w porównaniu do 2019 roku. W przypadku średnich dla okresu letniego 2020 roku- były one wyższe od tych w 2019 roku. W trzech badanych akwenach odnotowano nieznaczną tendencję spadkową, która najmniej zauważalna była w wschodnim Basenie Gotlandzkim.

Do skutków bezpośrednich wysokiego dopływu składników biogennych można zaliczyć zintensyfikowane zakwity fitoplanktonu, które w konsekwencji przekładają się na wzrost zawartości chlorofilu a w wodzie morskiej. W celu oceny zmian stężeń tego parametru, przeprowadza się ocenę dla: średniego stężenia w miesiącach letnich (tj. czerwiec-wrzesień) oraz średniego rocznego stężenia dla całego okresu wegetacji (zakwit wiosenny i późno jesienny). Rys. 1.7 prezentuje zmiany stężenia chlorofilu a w okresie letnim, średnie roczne, średnie dla okresu 2010-2019, jak również tendencje zmian w polskich obszarach Morza Bałtyckiego.

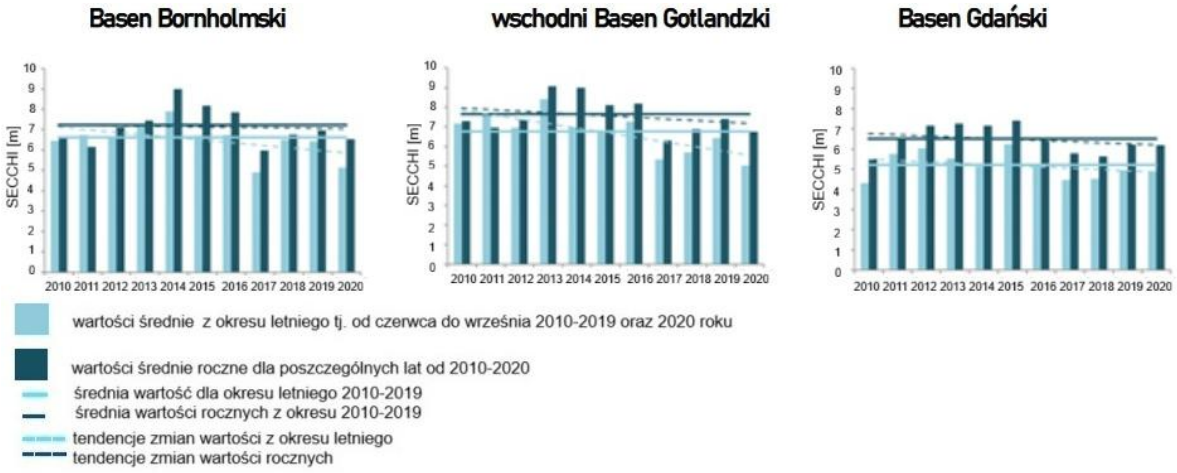


Rys. 1.7 Zmiany stężenia chlorofilu-a w wodach polskich obszarów Bałtyku (GIOŚ i IMGW-PIB, 2020)

We wszystkich trzech basenach w 2020 roku średnia z okresu letniego oraz średnia roczna stężenia chlorofilu a były wyższe niż odpowiednie z roku 2019. W przypadku porównania średnich z 2020 roku z średnimi dla dekady 2010-2019, w Basenie Bornholmskim odnotowano niższe

zawartości chlorofilu a w 2020 roku. We wschodnim Basenie Gotlandzkim oraz Basenie Gdańskim średnia dla okresu letniego była wyższa niż średnia dla okresu letniego dla dekady 2010-2019. Jednak w przypadku średniej rocznej z 2020 roku zaobserwowano niższą koncentrację chlorofilu a niż w przypadku średnich wartości rocznych dla okresu 2010-2019. We wszystkich trzech basenach obserwowano tendencje spadkową stężenia chlorofilu a zarówno dla wartości średnich sezonowych, jak i rocznych.

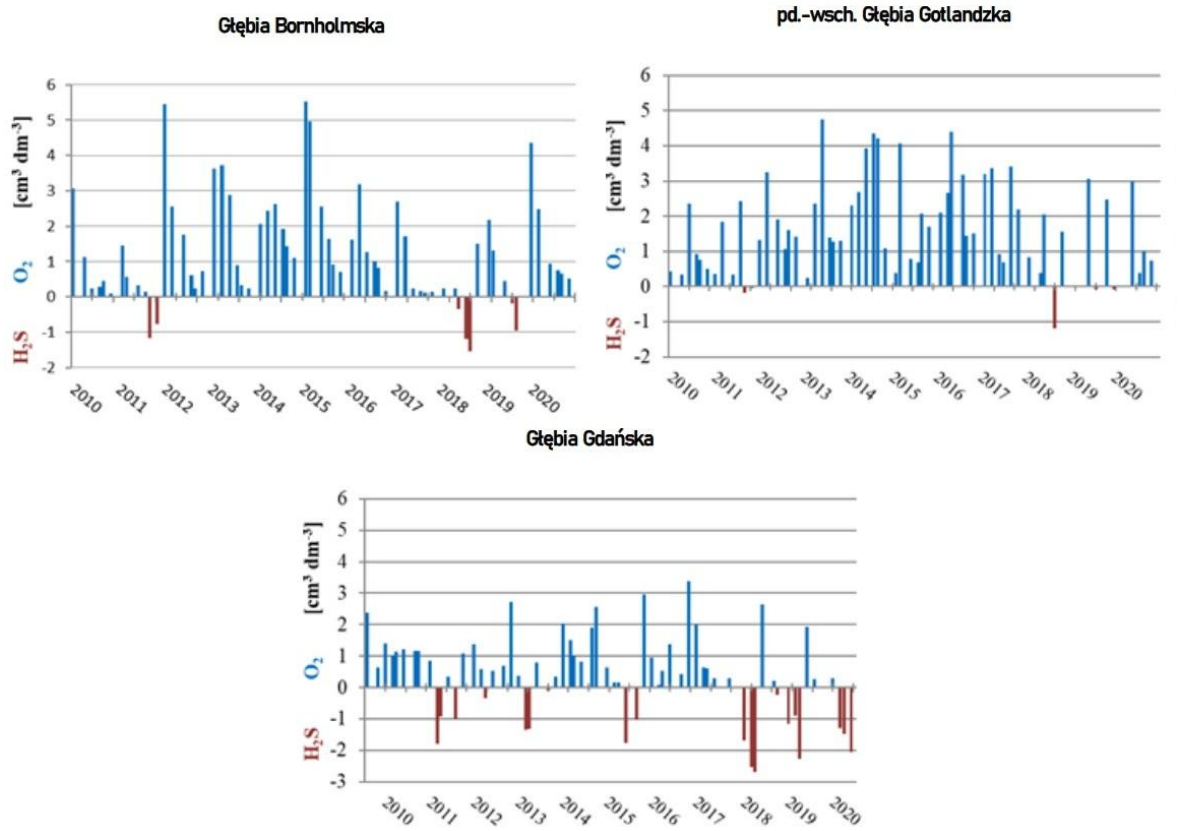
Kolejnym parametrem związanym z produkcją pierwotną jest przezroczystość wody. Wzrost składników biogennych wpływających na zakwity fitoplanktonu i tym samym w skutek zwiększenia ilości glonów unoszących się w toni wodnej, powodująca spadek przezroczystości wody. Na wzrost mętności wody wpływ ma również dopływ zawiesiny materii organicznej. Zmniejszenie przezroczystości wody wpływa na zmniejszenie miąższości strefy eutroficznej, która odpowiada za produkcję pierwotną zarówno fitoplanktonu, jak i fitobentosu. W przypadku zmian przezroczystości wody ocenia się je dla takich samych okresów co zmiany koncentracji chlorofilu a i bada się je za pomocą widzialności krążka Secchiego. Rys. 1.8 prezentuje zmiany przezroczystości wody morskiej w wodach polskich obszarów Bałtyku.



Rys. 1.8 Zmiany przezroczystości w wodach polskich obszarów Bałtyku (GIOŚ i IMGW-PIB, 2020)

We wszystkich trzech akwenach w 2020 roku średnia przezroczystość zarówno w okresie letnim, jak i dla całego roku była niższa od średniej z 2019 roku oraz dla odpowiadających średnich z dekady 2010-2019. We wszystkich monitorowanych basenach odnotowano tendencje spadkowe przezroczystości wody.

Do skutków pośrednich zwiększonej ilości substancji biogennych w Morzu Bałtyckim można zaliczyć spadek natlenienia w przydennych strefach. Procesy hydrodynamiczne determinują stężenie tlenu w warstwie przydennej. W obszarach płytkowodnych w dużej mierze odpowiada za to mieszanie wiatrowe, w obszarach głębinowych natlenienie jest uzależnione od wlewów z Morza Północnego (Hansson i inni 2009, Conley i inni 2011). W celu określenia deficytu tlenowego przeprowadza się analizę zmian natlenienia. Rys. 1.9 prezentuje zmiany natlenienia wód głębi polskich obszarów Morza Bałtyckiego w okresie od 2010 do 2020 roku.



Rys. 1.9 Zmiany natlenienia wód przydennych głębi polskich obszarów Morza Bałtyckiego (H_2S- równoważnik ujemnego stężenia tlenu)

Występujące w okresie od 2010 do 2020 roku wlewy z Morza Północnego wpływały jedynie na krótkoterminową poprawę natlenia warstwy wód przydennych stref głębokowodnych. Wraz z biegiem czasu natlenienie spadało i kolejno we wszystkich głębiach polskich obszarów pojawiał się siarkowodór.

W 2020 roku ocenę w zakresie eutrofizacji polskich obszarów morskich wykonano na podstawie wytycznych Ramowej Dyrektywy w sprawie Strategii Morskiej (Unia Europejska, 2008), jak również zgodnie z wytycznymi podręcznika HELCOM, 2015. Wszystkie z badanych polskich obszarów morskich w 2020 roku w zakresie eutrofizacji uznano za nieodpowiednie, ze względu między innymi na:

-przekroczenie dopuszczalnych stężeń fosforanów w okresie zimowym,
-złe natlenienie warstw przydennych wszystkich badanych głębi basenów,
-zbyt intensywne zakwity fitoplanktonu przekładające się na przekroczenie wartości granicznych stężenia chlorofilu a oraz wpływające na spadek przezroczystości.

Proces eutrofizacji warunkowany przez fosfor, wpływa bezpośrednio na produkcję pierwotną Bałtyku. Zwiększona ilość związków biogennych, generuje intensywny rozwój roślinności morskiej oraz wzmożone zakwity glonów. Wiatr, prądy i fale morskie wyrzucają na brzeg MOO, który czasami jest recyrkulowany przez te same czynniki do wody wpływając niekorzystnie na już zeutrofizowany

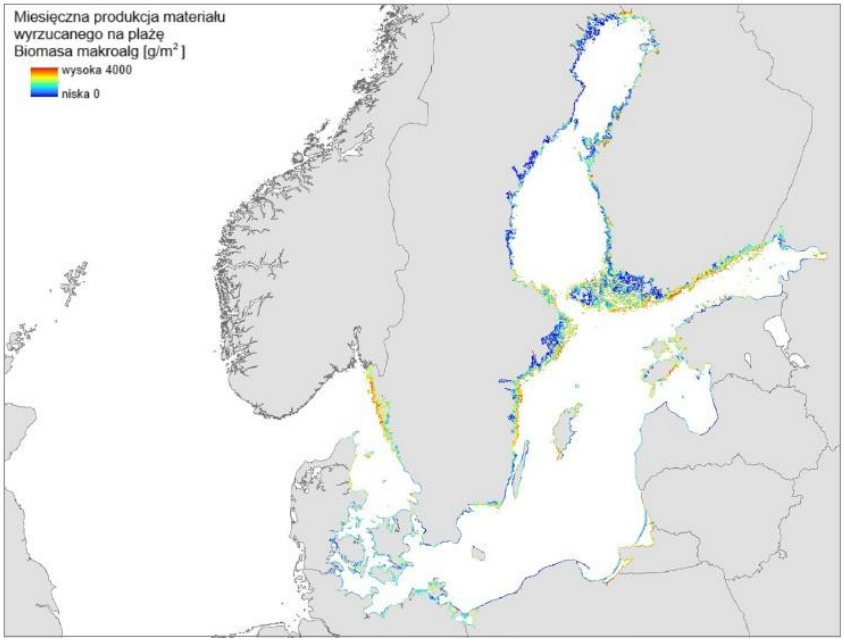
Bałtyk. Dlatego w przypadku wysoko troficznych zbiorników ważna wydaje się ocena ilości zakumulowanego na brzegu materiału w celu podjęcia działań zapobiegających procesowi eutrofizacji.

Zakumulowany materiał MOO występuje w wielu regionach świata. Ilość materiału wyrzucanego na brzeg znacząco się różni i zależy od czynników przestrzennych, czasowych oraz sezonowych (Kupczyk i inni, 2019; Barreiro i inni, 2011). Analizowane badania wskazują na większe dostawy MOO w sezonie letnim i jesiennym (Barreiro, 2011, Gómez, 2013, Guerrero-Meseguer 2020, 2023). Zjawiska sztormowe, które powodują odrywanie się makroalg, odgrywają kluczową rolę w czasowej zmienności MOO (Song i inni, 2015).

Przestrzenne rozmieszczenie MOO w obrębie zasięgu pływów jest kontrolowane przez fizyczne właściwości plaży, takie jak nachylenie, morfodynamika, charakterystyka strefy falowania oraz stopień ekspozycji, które wspólnie determinują trwałość występowania MOO w konkretnych lokalizacjach (Gómez i inni, 2013; Ruiz-Delgado i inni, 2015).

Jak wykazali Hyndes i inni (2022), znaczne nagromadzenia biomasy makroalg (ponad 100kg/m) występowało na wybrzeżach południowo-zachodniej Australii, zachodniej Kanady, Argentyny, a także w rejonie Morza Śródziemnego. Ilość MOO wyrzucanego na brzeg różni się istotnie w zależności od czasu, przestrzeni i sezonu (Barreiro i inni, 2011). Jak już wspomniano, rozmieszczenie przestrzenne MOO w strefie pływów zależy od fizycznych cech plaży– nachylenia, morfodynamiki, dynamiki falowania oraz ekspozycji, które razem wpływają na jego trwałość w danym miejscu (Gómez i inni, 2013; Orr i inni, 2005; Ruiz-Delgado i inni, 2015).

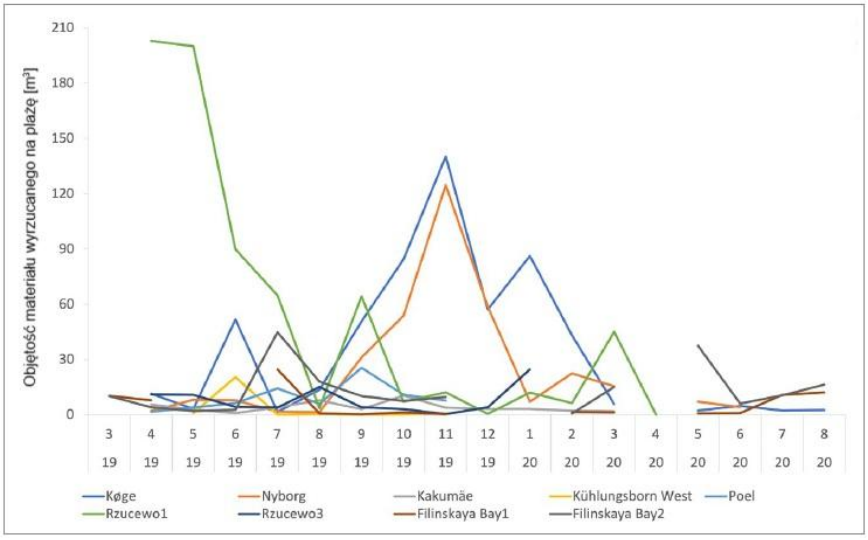
Informacje dotyczące zalegania MOO w całym regionie Morza Bałtyckiego są ograniczone. Rys. 1.10 prezentuje miesięczną potencjalną produkcję MOO na plażach w rejonie Morza Bałtyckiego.



Rys. 1.10 Miesięczna potencjalna produkcja MOO wyrzucanego na plażę w RMB w październiku (Kotta i inni, 2020)

Kotta i inni (2020) zidentyfikowali obszary o wysokiej intensywności akumulacji MOO (produkcja do 4000g/m²×miesiąc) w rejonie Kattegatu, na zachodnim i wschodnim wybrzeżu Szwecji, wzdłuż całego południowego wybrzeża Finlandii, na zachodnim wybrzeżu Estonii oraz w Zatoce Gdańskiej (Rys.1.8). Nieczęste miejsca intensywnego zalegania stwierdzono również na wschodnim wybrzeżu Finlandii, aż po północne krańce Zatoki Botnickiej oraz na wybrzeżach Petersburga. Pozostałe obszary Morza Bałtyckiego charakteryzowały się niższym potencjałem produkcji MOO (około 0-1000 g/m²×miesiąc) (Kotta i inni, 2020).

Rys. 1.11 przedstawia ilości mokrego MOO wyrzucanego na plaże w rejonie Morza Bałtyckiego, wartości przedstawiono dla odcinka plaży o długości 100 metrów.



Rys. 1.11 Ilości MOO na plażach w okresie od kwietnia 2019 roku do sierpnia 2020 roku w RMB (Möller i inni, 2021)

Zaleganie MOO charakteryzuje się dużą sezonowością: największe ilości materiału zwykle docierają na plaże jesienią, pod koniec sezonu wegetacyjnego, wraz z jesiennymi sztormami (Rys. 1.11). Duże ilości MOO odnotowano na plażach Køge i Nyborg w Danii, gdzie oszacowano, że ilość materiału na 100-metrowym odcinku plaży wynosiła aż 140m³ (Køge, plaża niezarządzana), 124m³ (Nyborg, plaża niezarządzana) oraz 87m³ (Køge, plaża zarządzana). W Polsce- Rzucewo, największą akumulację MOO zanotowano wiosną 2019 roku– oszacowano ją na około 208m³. W pozostałych obszarach ilości zalegającego materiału zazwyczaj nie przekraczały 30m³ na 100-metrowym odcinku plaży. Na niektórych plażach ilości MOO przez cały rok były znikome, np. w Kühlungsborn West w Niemczech (największa ilość MOO wyniosła nieco ponad 20m³ na początku czerwca 2019 roku, w pozostałych przypadkach wartości utrzymywały się poniżej 1m³).



Rys. 1.12 Linie MOO na plaży (Möller i inni, 2021)

MOO zalegający na plaży zwykle układa się w kilka pasów (linii), w zależności głównie od zmian poziomu wody i aktywności falowej (Rys. 1.12). Część biomasy alg często pozostaje w wodzie. Najświeższy materiał zazwyczaj znajduje się najbliżej linii wody, podczas gdy starsze pasy składają się z materiału częściowo zdegradowanego i bardziej suchego. Dokładne położenie MOO, jego ilość oraz czas zalegania są ważnymi czynnikami m.in. przy szacowaniu emisji gazów cieplarnianych oraz uwalniania składników odżywczych i substancji niebezpiecznych z powrotem do środowiska wodnego. Procesy te są bowiem silnie zależne od zawartości wilgoci (Liu i inni, 2019).

W przypadku wystąpienia sztormów połączonych z wysokimi przypływami, MOO jest przemieszczany znacznie dalej w głąb lądu, poza zwykłe linie zalegania. W takich sytuacjach wyraźne rozróżnienie między starym, a nowym MOO staje się niemożliwe.

Po nagromadzeniu się MOO na plaży obserwuje się procesy takie jak: fragmentacja, rozkład i remineralizacja wspomagana przez meiofaunę, makrofaunę i bakterie (Colombini i inni, 2003). Tempo rozkładu zależy od ilości MOO, charakterystyki plaży oraz właściwości chemicznych i fizycznych gatunków makroalg (Braeckman i inni, 2019). Składniki odżywcze uwalniane z MOO wzbogacają środowisko, ostatecznie nawożąc wody przybrzeżne (Kupczyk i inni, 2019; Lastra i inni, 2014). Przetwarzanie MOO przez bakterie zwiększa emisję CO_2, przekształcając jego złoża w metaboliczne hotspoty (Lastra i inni, 2018). Globalne ocieplenie może przyspieszyć ten proces, zwiększając emisje CO_2 i tempo krążenia składników odżywczych (Coupland i inni, 2007). MOO wspiera również rozmnażanie mikroalg i rozwój bakterii, stanowiąc kluczowe źródło pożywienia dla makrofauny oraz utrzymując bioróżnorodność i równowagę energetyczną między ekosystemami lądowymi i morskimi (Gómez i inni, 2018; Ruiz-Delgado i inni, 2015). Jednak nadmierne nagromadzenie MOO może stwarzać poważne problemy ekologiczne, szczególnie w silnie eutrofizowanych zbiornikach wodnych, takich jak Morze Bałtyckie (Kupczyk i inni, 2019). Efekty zmiany klimatu, takie jak krótkotrwałe i intensywne opady atmosferyczne i podwyższona temperatura mórz, przyczyniają się do wzbogacenia akwenów w składniki odżywcze, sprzyjając zakwitom glonów zakłócającym funkcjonowanie ekosystemów przybrzeżnych (Alobwede i inni, 2019). Dane zbierane od początku ery przemysłowej wskazują na znaczący wpływ masywnych zakwitów makroglonów na funkcjonowanie całych ekosystemów oraz na aktywności rekreacyjne na plażach (Kupczyk i inni, 2019; Smetacek i Zingone, 2013). Znaczne ilości MOO wyrzucanego na brzeg zawierają istotne ilości składników odżywczych, które podczas rozkładu materiału na brzegu, są ponownie uwalniane do morza intensyfikując proces eutrofizacji (Kupczyk i inni, 2019). Podczas rozkładu MOO uwalniane są również gazy, w tym: CO_2, CH_4 oraz H_2S, które przyczyniają się zarówno do zmiany klimatu, jak i zanieczyszczenia atmosferycznego (Björk i inni, 2023; Peu i inni, 2011).

1.2. Problematyka obszarów turystycznych

MOO stanowi podwójne wyzwanie: wpływa nie tylko na eutrofizację zbiorników wodnych oraz zmianę klimatu (problem środowiskowy), ale również stanowi istotny problemem społeczny, stanowiący obciążenie dla lokalnych władz. Zgodnie z **Dyrektywą 2006/7/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 lutego 2006 r. dotyczącą zarządzania jakością wody w kąpieliskach**, gminy nadbrzeżne są zobowiązane do zarządzania nagromadzeniem makroglonów na wybrzeżach (Unia Europejska, 2006). Dodatkowo, zgodnie z **Dyrektywą (UE) 2018/850 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 30 maja 2018 r.**, przetwarzanie MOO jest obowiązkowe, ponieważ składowanie odpadów biodegradowalnych na składowiskach jest zakazane (Unia Europejska, 2018).

W regionie Morza Bałtyckiego (RMB) mieszkańcy są silnie związani zarówno społecznie, jak i gospodarczo ze swoimi wybrzeżami (HELCOM 2017). Miejsca wyróżniające się przyrodniczym pięknem wybrzeża stały się najlepszymi przykładami tego, co RMB ma do zaoferowania turystom. Dla większości tych społeczności dochody z turystyki stały się głównym źródłem utrzymania (Haller i inni, 2011).

Turystyka jest jednym z największych sektorów gospodarczych na świecie, którego wartość stale rośnie. Dane Organizacji Narodów Zjednoczonych (ONZ) pokazują, że liczba globalnych przyjazdów turystycznych wzrastała, utrzymując rosnący trend obecny od 2009 roku. Europa jest jednym z najpopularniejszych regionów turystycznych na świecie. W 2018 roku, bogactwo europejskich kultur, różnorodność krajobrazów oraz jakość infrastruktury turystycznej przyciągnęły ponad jedną trzecią wszystkich międzynarodowych turystów do krajów Unii Europejskiej (UE) (Komisja Europejska, 2020). Turystyka stanowi więc kluczowy element gospodarczy wielu regionów

UE, zwłaszcza w RMB. Typowa dla RMB turystyka przybrzeżna i morska została zidentyfikowana jako jeden z pięciu sektorów w ramach Niebieskiego Wzrostu (Komisja Europejska, 2014).

Wiele miejscowości RMB korzysta z ekosystemów, w których występuje endemiczna flora i fauna morska oraz przede wszystkim, szerokie i piaszczyste plaże. Dla inwestorów i polityków najbardziej atrakcyjną finansowo perspektywą dla wybrzeży są dochody z turystyki. W przeciwieństwie do niektórych innych form turystyki wymagających dużych nakładów inwestycyjnych na początku (np. turystyka kulturowa), atrakcje turystyczne w postaci piaszczystych plaż, które „stanowią podstawowy kapitał naturalny, na którym opiera się turystyka nadmorska", już istnieją (Flayou i inni, 2021). Tego rodzaju turystyka przynosi znaczący przypływ dochodów rozłożony na wiele branż usługowych, takich jak: gastronomia, zakwaterowanie, transport oraz aktywności rekreacyjne, jak pływanie, nurkowanie, żeglarstwo czy surfing. We wszystkich krajach RMB powstały też specjalnie zaprojektowane kurorty nadbrzeżne, które zaspokajają potrzeby turystów. Działa tam znaczna liczba hoteli, restauracji, kawiarni, klubów nocnych i innych biznesów zależnych od dochodów z turystyki. W odróżnieniu od niektórych form turystyki społeczno-kulturowej, turystyka plażowa przyciąga również turystów zagranicznych. Co przyczynia się do dochodów podatkowych państwa goszczącego poprzez różne opłaty związane z podróżą, a jako, że są to krótkoterminowi goście, państwo nie musi przeznaczać na nich środków z budżetu socjalnego, tak jak w przypadku własnych obywateli (Orams, 2003). To czyni zagranicznych turystów szczególnie atrakcyjnym źródłem dochodu.

W RMB plaże przybrzeżne pomagają okolicznym społecznościom generować dochody z turystyki i rekreacji. Turystyka plażowa oraz związane z nią formy turystyki jak: konferencyjna, lecznicza, przyrodnicza czy ekoturystyka, idealnie wpisują się w charakter regionu bogatego w atrakcyjne plaże (Jędrzejczak, 2004; Flayou i inni, 2021). Niemcy i Polska zostały wymienione na liście 10 najpopularniejszych kierunków turystycznych na świecie według Światowej Organizacji Turystyki Narodów Zjednoczonych (Komisja Europejska, 2020). Chociaż te kraje mają zróżnicowane sektory turystyczne, udział turystyki przybrzeżnej i morskiej miał istotne znaczenie dla struktury ich branży turystycznej i uzyskanych przychodów. W Polsce 43% wszystkich noclegów przypada na region Północno-Zachodni i Północny (BSTC, 2018). W przeciwieństwie do większości dużych rynków turystycznych Europy, RMB charakteryzuje się również bardzo wysokim udziałem turystów krajowych i wewnątrzregionalnych. W latach 2014-2016 zatrudnienie bezpośrednie w branży turystycznej RMB wzrosło o 6,5%, osiągając poziom ponad 650000 miejsc pracy. Pod względem wkładu turystyki do produktu krajowego brutto (PKB) w 2016 roku sektor ten generował od 1,8% (Litwa) do 4,3% (Finlandia, Łotwa) krajowego PKB każdego z państw RMB (BSTC, 2018).

Jednak ten znaczny wkład gospodarczy niesie ze sobą także szereg wyzwań społeczno-gospodarczych. Wymienić można m.in. nieświadome szkody wyrządzane lokalnej florze i faunie, czy też introdukcję gatunków obcych, które mogą się gwałtownie rozmnażać bez naturalnych wrogów i stać się szkodnikami. Inne istotne problemy to podwyższone stężenie olejków z filtrami UV w wodzie przybrzeżnej oraz ograniczanie dostępu do niegdyś publicznych plaż, na rzecz klientów płacących. Wzrasta również zapotrzebowanie na czyszczenie plaż i usuwanie MOO (Orams, 2003), co stanowi jedno z trudniejszych wyzwań dla włodarzy regionów turystycznych. Ze względu na dużą konkurencję między nadmorskimi miejscowościami turystycznymi i realną groźbę utraty dochodów, jeśli plaże nie spełnią oczekiwań odwiedzających, lokalne władze są pod ogromną presją, by usuwać MOO. Wiąże się to jednak z wysokimi kosztami finansowymi. Szacunki wskazują, że koszty zbierania, usuwania i utylizacji MOO wynosiły w 2021 roku od 20 do 40 euro za metr długości plaży (Hofmann i Banovec, 2021). Zgodnie z nieformalnymi rozmowami z zarządcami plaż przeprowadzonymi w 2019 roku w ramach projektu CONTRA, gminy zazwyczaj traktują materiał wyrzucany przez morze jako odpad, przez co prawie nigdy nie generują z ich przetwarzania żadnych przychodów. Głównym czynnikiem determinującym usuwanie MOO jest więc ekonomiczna wartość czystych, piaszczystych plaż dla sektora turystyki i lokalnych gospodarek (Almqvist i Bretz, 2021).

Każdego roku miliony turystów przyjeżdżają do nadbałtyckich kurortów, jednak powody wyboru konkretnej plaży i formy wypoczynku różnią się w zależności od lokalizacji, infrastruktury, oferowanych usług plażowych oraz szeregu warunków naturalnych.

Wyniki badania opinii publicznej autorstwa Hofmanna i inni (2024), przeprowadzonego wśród około 700 osób w RMB, wskazują, że najczęściej wybieraną aktywnością plażową jest kąpiel bądź pływanie. Na tej podstawie można stwierdzić, że miarą jakości plaży w oczach społeczeństwa będą głównie kształt plaży, jakość wody oraz dostęp do niej, a więc czynniki bezpośrednio powiązane z usuwaniem MOO. W praktyce preferencje społeczne nie są jednorodne wśród wszystkich użytkowników plaż. Najczęściej różnią się one pomiędzy turystami, a mieszkańcami lokalnymi. Roca i inni (2009) badali to zjawisko w regionie Costa Brava w Katalonii (Hiszpania). Odkryli, że na plażach naturalnych lub półnaturalnych częściej spotyka się mieszkańców lokalnych lub odwiedzających z regionu, którzy cenią sobie ciszę i spokój. Z kolei na plażach miejskich dominowali turyści, dla których większe znaczenie miały udogodnienia infrastrukturalne. Ponadto wyniki estońskiego badania społeczno-ekonomicznego dotyczącego MOO wskazują, że nadmorskie miejscowości turystyczne w Estonii rozwijały się głównie w lokalizacjach o niskim lub umiarkowanym nasileniu wyrzucania MOO, co sugeruje ogólną korelację między zarządzanymi plażami, a preferencją odwiedzających wobec mniejszych ilości MOO (Consulare ÖU, 2021).

Wyniki badania Hofmanna i inni (2024) wskazują, również że usługi ekosystemowe świadczone przez MOO są obecnie słabo rozumiane przez ogół społeczeństwa. Z jednej strony, doświadczenie praktyczne jest wysokie, niemal wszyscy odwiedzający plaże zetknęli się w pewnym momencie z MOO. Z drugiej strony, poziom wiedzy różni się w zależności od kraju. Podczas gdy duńscy plażowicze byli przeciętnie stosunkowo dobrze poinformowani o znaczeniu MOO dla ekosystemu przybrzeżnego, wśród odwiedzających plaże w Obwodzie Kaliningradzkim w Rosji zjawisko to było rzadko rozpoznawane. Świadomość problemów środowiskowych i ich znaczenia dla ludzi oraz planety systematycznie rośnie. Jednak znacznie częściej dotyczy to zagadnień silnie nagłośnionych, takich jak: zmiana klimatu, podnoszenie się poziomu mórz, wycieki ropy czy katastrofy nuklearne. W kwestii MOO, rozpowszechnianie oficjalnych informacji publicznych przez odpowiednie władze praktycznie nie istnieje (Hofmann i Banovec, 2021).

Hofmanna i inni (2024) wykorzystując różne zdjęcia MOO, przeprowadzili również badanie opinii publicznej, które miało na celu lepsze zrozumienie, jak tolerancyjni są ludzie wobec MOO na zarządzanych plażach RMB oraz czy obecne działania porządkowe spełniają oczekiwania odwiedzających plaże. Wyniki ponad 700 wypełnionych ankiet wskazują, że choć MOO nie ma wyraźnie pozytywnego wpływu na doświadczenie związane z pobytem na plaży, to respondenci są nastawieni neutralnie wobec jego niewielkich ilości, przez które można przejść lub je obejść. Badanie wykazało jednak wyraźne różnice w poziomie tolerancji w zależności od lokalizacji. W rejonach, w których wiedza na temat usług ekosystemowych jest niższa, poziom tolerancji wobec MOO również jest niższy. Inne czynniki wpływające na zróżnicowanie poziomu tolerancji to ogólny wygląd plaży, stan utrzymania infrastruktury, skuteczność gospodarowania odpadami oraz sposób promowania plaż. Podobnie jak różni się postrzeganie i poziom tolerancji wobec MOO, tak samo zróżnicowana jest akceptacja dla działań porządkowych na plaży. Hofmanna i inni (2024) wskazują, że większość respondentów jest zadowolona z czyszczenia, które pozostawia wąski pas MOO przy linii brzegowej. Jednak większe ilości budzą obawy związane ze zdrowiem, bezpieczeństwem i estetyką. W związku z tym poziom zadowolenia z czyszczenia plaży jest niższy w sytuacjach, gdy obecność MOO jest znaczna.

Badanie Hofmanna i inni (2024) objęło również respondentów z RMB, którzy oceniali zdjęcia MOO i jego wpływ na wybór aktywności. Wąski pas MOO, przez który można przejść lub go obejść, był tolerowany przez osoby kąpiące się, natomiast każdy pas szerszy niż jeden metr miał już efekt zniechęcający. Ze względu na powszechnie utrwalone kulturowo postrzeganie MOO jako „nieczystości", jest on zazwyczaj usuwany z plaż zarządzanych. Kluczowym źródłem presji

społeczno-ekonomicznej są współczesne media społecznościowe, które wywarły zauważalny wpływ na turystykę plażową w RMB. Po pierwsze, turystyka ta stała się bardziej międzynarodowa- wielojęzyczne funkcje dużych portali rezerwacyjnych ułatwiły porównywanie cen i udogodnień w różnych miejscach docelowych w języku ojczystym turystów. Jednakże konsekwencją rozwoju trystyki międzynarodowej jest również wzrost znaczenia wizerunku kurortu i spełniania oczekiwań turystów. Media społecznościowe i treści tworzone przez użytkowników stanowią istotne źródło tej presji, ponieważ umożliwiają turystom łatwe dzielenie się doświadczeniami oraz pośrednio wpływają na oczekiwania przyszłych podróżnych. Wpisy publikowane są w ciągu minut lub sekund i od razu dostępne publicznie. W rezultacie presja na usuwanie MOO rośnie. W trosce o reputację swoich plaż, menedżerowie mogą zacząć usuwać MOO nawet „zapobiegawczo", w oczekiwaniu na negatywne recenzje (Hofmann i Banovec, 2021).

Zarządzane plaże turystyczne muszą mierzyć się ze skomplikowanym procesem równoważenia aspektów ekonomicznych, społecznych i środowiskowych. Działania związane z czyszczeniem plaż mogą zmieniać krajobraz przybrzeżny i ekosystem plażowy, przynosząc długofalowe skutki społeczne i ekonomiczne (Möller i inni, 2021). Modyfikacja usług ekosystemowych, w tym różnorodności biologicznej i ochrony wybrzeża, może z czasem zmniejszyć atrakcyjność plaży, co negatywnie wpłynie na turystykę i rekreację. Mogą także wystąpić negatywne skutki społeczne, takie jak ograniczony dostęp do środowiska przybrzeżnego czy utrata poczucia dobrostanu wynikająca z życia w zdegradowanym otoczeniu. Z perspektywy zarządzających, to na ile oczekiwania turystów zostaną spełnione, ostatecznie zdecyduje o poziomie ich satysfakcji. Jeśli ogólne wrażenie z wizyty w danym miejscu spełni lub przekroczy oczekiwania, turysta uznaje swoje doświadczenie za pozytywne (Narangajavana i inni, 2017). Nieuchronnie, niektórzy turyści będą postrzegać MOO negatywnie. Kanały mediów społecznościowych szczególnie wzmacniają takie negatywne głosy (Ott, 2017). Opinia publiczna i sposób, w jaki kształtuje ona postrzeganie i tolerancję społeczną wobec MOO, stanowi istotny czynnik wpływający na politykę jego usuwania. Poza uzasadnionymi obawami takimi jak zdrowie i bezpieczeństwo plażowiczów, czynniki takie jak: cyfryzacja i umiędzynarodowienie turystyki generalnie przyczyniły się do bardziej negatywnego odbioru MOO i zmniejszenia poziomu tolerancji wobec jego obecności.

1.3. Regulacje prawne

W UE obowiązuje kilka aktów prawnych dotyczących tematyki MOO. Można do nich zaliczyć między innymi „**Dyrektywę ptasią" (2009/147/WE)**", która koncentruje się na ochronie dzikich gatunków ptaków i ich siedlisk, w tym obszarów przybrzeżnych wykorzystywanych zimą przez ptaki wodne. Materiał MOO odgrywa kluczową rolę w tym ekosystemie, zapewniając źródła pożywienia, takie jak owady i bezkręgowce. Nadmierne usuwanie materiału MOO musi być kontrolowane, aby zapobiec spadkowi liczebności populacji ptaków (Unia Europejska, 2009).

Kolejno należy wziąć pod uwagę **„Dyrektywę siedliskową" (92/43/EWG)**, która ma na celu ochronę siedlisk przyrodniczych i bioróżnorodności. Chroni ona w szczególności roślinność jednoroczną linii wyrzutu występującą wzdłuż wybrzeży, która jest kluczowa dla bioróżnorodności nadmorskiej. Jakiekolwiek celowe niszczenie lub usuwanie tej roślinności jest surowo zabronione, co podkreśla jej ekologiczne znaczenie i podatność na degradację (Unia Europejska, 1992).

Na podstawie dyrektyw siedliskowej i ptasiej powstała **sieć Natura 2000** w celu ochrony zagrożonych siedlisk i gatunków. Choć program skutecznie chroni wyznaczone obszary, jego zasięg nie obejmuje w wystarczającym stopniu całych linii brzegowych (Komisja Europejska, 2002).

Następnie należy uwzględnić **Dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej**, powszechnie określana jako **„Dyrektywa wodna"**, ustanawia ona ramy wspólnotowego działania w zakresie polityki wodnej. Zgodnie z dyrektywą należy uwzględniać wrażliwość ekosystemów wodnych w polityce wodnej. Morskie ekosystemy wodne są szczególnie

podatne na eutrofizację z powodu dopływu wód śródlądowych często zawierających podwyższone zawartości składników odżywczych (pochodzących z rolnictwa i przemysłu). Dlatego obszary morskie muszą być chronione poprzez przyjęcie zrównoważonego podejścia do działalności człowieka (Unia Europejska, 2000). W tym kontekście materiał MOO powinien być wykorzystywany, aby zapobiegać eutrofizacji, np. poprzez ponowne użycie wyrzuconych na brzeg makroalg / wodorostów jako nawozów lub materiału strukturotwórczego. W ten sposób substancje odżywcze zostaną usunięte z plaży, co zapobiegnie ich nadmiarowi w ekosystemie morskim, a sama plaża pozostanie czysta i atrakcyjna dla turystów.

Należy również zwrócić uwagę na **Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/56/WE z dnia 17 czerwca 2008 r. ustanawiająca ramy działań Wspólnoty w dziedzinie polityki środowiska morskiego** (dyrektywa ramowa w sprawie strategii morskiej). Dyrektywa nakłada na państwa członkowskie obowiązek opracowania strategii morskich, uznając środowisko morskie za cenne dziedzictwo, które należy chronić, zachowywać, zapobiegać jego degradacji i jeśli to możliwe, przywracać do pierwotnego stanu. Głównym celem dyrektywy jest doprowadzenie europejskich wód morskich do „dobrego stanu" do 2020 roku (cel nadal obowiązujący, choć nie w pełni osiągnięty), poprzez zachowanie bioróżnorodności oraz zapewnienie czystości, zdrowia i produktywności mórz i oceanów (Unia Europejska, 2008).

Ważna wydaje się być również **Dyrektywa w sprawie jakości wody w kąpieliskach (2006/7/WE), której głównym celem jest przeciwdziałanie zanieczyszczeniu wody, zwłaszcza w kontekście zagrożeń dla zdrowia ludzkiego związanych z kąpieliskami**. W dokumencie podkreśla się, że woda to ograniczony zasób naturalny, który powinien być chroniony, zarządzany i traktowany jako taki (Unia Europejska, 2006). Szczególnie wody powierzchniowe mają ograniczoną zdolność do samooczyszczania się. Wysokie stężenie makroalg w wodzie kąpieliskowej jest uznawane za zanieczyszczenie i zagrożenie dla zdrowia. Woda musi być monitorowana, a glony, usuwane przez samorządy, jeśli zidentyfikowane zostanie ryzyko. Toksyczne mikroalgi muszą być usuwane niezależnie, co stwarza możliwość ich przetworzenia.

W Polsce pojęcie MOO najczęściej utożsamiane jest z roślinnością jednoroczną linii wyrzutu. Według jednej z definicji jest to wał utworzony przez szczątki organiczne wyrzucone na brzeg przez fale. Polski system gospodarki odpadami: segregacja, recykling, jest stosunkowo nowy i jeszcze niedostatecznie rozwinięty. Materiał MOO, traktowany jest głównie jako odpad. Brakuje jednoznacznych regulacji, które zobowiązywałyby przedsiębiorców do recyklingu tego materiału. W Polsce roślinność linii wyrzutu traktowana jest raczej jako siedlisko, które należy chronić i pozostawić w spokoju, ponieważ stanowi schronienie dla gatunków zagrożonych. Wiele jest przypadków, w których turyści skarżą się na gnijący materiał MOO i charakterystyczny zapach. Jednak władze lokalne podkreślają zgodność działań z założeniami programu Natura 2000 (Regionalna Dyrekcja Ochrony Środowiska w Warszawie, 2004). Przetwarzanie MOO pozostaje problematyczne z powodu braku przepisów określających sposób postępowania z gatunkami chronionymi. Przepisy odnoszą się tylko do sposobów ich ochrony, więc zarządcy plaż często nie podejmują działań w obawie przed karami i koniecznością zgłoszeń naruszeń do organów UE.

Regulacje dotyczące MOO w Polsce należy analizować przez pryzmat dwóch poziomów odpowiedzialności.

Poziom samorządów lokalnych np. za zarządzanie plażami w Gdyni odpowiedzialne jest Gdyńskie Centrum Sportu, a w Gdańsku- Gdański Ośrodek Sportu. Są to jednostki organizacyjne gmin- publiczne, budżetowe. Te jednostki zlecają usługi firmom sprzątającym wyłonionym w przetargach zgodnie z **Ustawą z 29 stycznia 2004 r. –Prawo zamówień publicznych** (Kancelaria Sejmu RP, 2004).

W analizowanych przetargach brak jest wytycznych co do selekcji i sposobu postępowania z materiałem MOO. W dokumentacji przetargowej zamawiający najczęściej używa ogólnego określenia: „*usunięcie odpadów i zanieczyszczeń wraz z padliną i ich zagospodarowanie zgodnie z*

*obowiązującymi przepisam*i". W konsekwencji nie następuje oddzielanie materiału organicznego od pozostałych odpadów- firmy traktują MOO jak zwykły odpad.

Nie wszystkie plaże w Polsce są zarządzane przez jednostki gminne. Możliwe jest dzierżawienie plaż, szczególnie w miejscowościach turystycznych. Wówczas dzierżawca podpisuje umowę z gminą, w której zobowiązuje się do utrzymania porządku na plaży. Wybór firmy sprzątającej pozostaje wtedy w gestii dzierżawcy. Podstawy prawne w takich przypadkach obejmują m.in.:
-statut danej jednostki budżetowej gminy,
-**Ustawę z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach** (Kancelaria Sejmu RP, 2012),
-**Ustawę z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach** (Kancelaria Sejmu RP, 1996),
-**Ustawę z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska** (Kancelaria Sejmu RP, 2001),
-akty prawa miejscowego (uchwały rady gminy lub miasta).

W kontekście MOO należy zwrócić uwagę na **Ustawę z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. z 2019 r., poz. 701 z późn. zm.)**, w której nie zawarto definicji odpadów organicznych, takich jak wodorosty, algi czy trawa morska, które mogłyby podlegać recyklingowi oraz w której zabrania składowania odpadów w pasie nadbrzeżnym bez specjalnego zezwolenia oraz która dodatkowo zabrania składowania odpadów ulegających biodegradacji selektywnie zebranych (Kancelaria Sejmu RP, 2012).

Ważna jest również **Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz.U. z 2019 r., poz. 1369)**, która nakłada wysokie opłaty za składowanie odpadów w wodach morskich, co ma zachęcać do prawidłowego postępowania z odpadami (Kancelaria Sejmu RP, 2001).

Skuteczne zarządzanie MOO w Polsce wymaga:
-jaśniejszych regulacji– ustanowienia przepisów dotyczących recyklingu i ponownego wykorzystania MOO,
-wzmocnienia egzekwowania prawa– poprawy skuteczności stosowania obowiązujących przepisów ochrony środowiska,
-integrowanego podejścia– wspierania współpracy między władzami lokalnymi, instytucjami ochrony środowiska i sektorem prywatnym w celu zrównoważenia interesów ekonomicznych i ekologicznych.

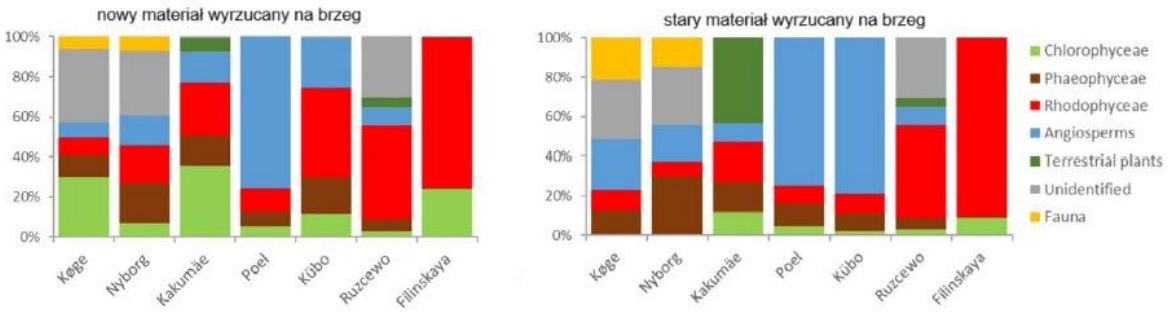
Rozdział 2. Charakterystyka morskich odpadów organicznych

2.1. Skład gatunkowy

Badania składu MOO nie wykazują spójnych wzorców sezonowych. Skład gatunkowy zmienia się sezonowo i w zależności od lokalizacji plaży (Barreiro i inni, 2011; Gómez i inni, 2013; Ruiz-Delgado i inni, 2015; Liebowitz i inni, 2016). Niemniej jednak zaobserwowano spadek różnorodności makroalg, przypisywany zwiększonej częstotliwości ekstremalnych zjawisk pogodowych (Casado-Amezúa i inni., 2019). Podwyższone temperatury morza doprowadziły do spadku liczby gatunków zimnolubnych (Gaspar i inni, 2019). Dodatkowo zmiana klimatu przyczynia się do rozprzestrzeniania się gatunków obcych, co zaburza ekosystemy morskie. Podwyższone temperatury wody i wzrost stężeń składników odżywczych sprzyjają rozwojowi gatunków, takich jak: *Sargassum muticum* i *Undaria pinnatifida* (Gaspar i inni, 2019; Suárez-Jiménez i inni, 2017). Morfologia makroalg oraz energia fal mają istotny wpływ na skład zdeponowanego MOO. Na plażach o silnym falowaniu dominują gatunki posiadające pęcherze powietrzne ułatwiające dryfowanie ku brzegowi (Barreiro i inni, 2011). Chronione środowiska generalnie zwiększają różnorodność gatunkową, w tym zielenice, które są powiązane ze zwiększonym dostępem do składników odżywczych i wyższą temperaturą wody (Gómez i inni, 2013). Różnice w składzie gatunkowym pomiędzy plażami odsłoniętymi, a osłoniętymi wynikają z lokalnych źródeł zakwitu glonów i dryfujących makroalg z obszarów sąsiednich (Berglund i inni, 2003; Gómez i inni, 2013).

Morze Bałtyckie stanowi siedlisko dla około 530 gatunków makrofitów i glonów, około 1900 gatunków bezkręgowców, około 240 gatunków ryb oraz 5 gatunków ssaków (HELCOM, 2012). Jednak odnalezienie wszystkich 530 gatunków glonów na jednej plaży Bałtyku nie jest możliwe, ponieważ skład MOO zależy przede wszystkim od typów przyległych bentosowych siedlisk morskich oraz dominujących w nich gatunków glonów i makrofitów (Torn i inni, 2015). Niemniej jednak, w wyniku silnych sztormów i wzmożonej aktywności wodnej, materiał może być przenoszony na plaże także z bardziej oddalonych obszarów. Zgodność pomiędzy akumulacją materiału wyrzucanego przez morze, a roślinnością podwodną jest hydrodynamicznie możliwa w przypadku, gdy prądy przybrzeżne są słabe, a materiał zalegający na plaży pochodzi z przyległych akwenów. Wyższe fale mają istotny wpływ na grubość i ilość zalegającego materiału wyrzucanego przez morze, jednak nie odnotowano znaczącego wpływu na liczbę gatunków (Suursaar i inni, 2014).

Rys. 2.1 prezentuje średni udział poszczególnych gatunków w składzie materiału wyrzucanego przez morze w regionie RMB.



Rys. 2.1 Średni udział poszczególnych gatunków w składzie materiału wyrzucanego przez morze na plażach niezarządzanych (RMB) w okresie badań: kwiecień 2019 roku- sierpień 2020 roku (Möller i inni, 2021)

Na podstawie badań przeprowadzonych w ramach projektu CONTRA, głównymi składnikami MOO w regionie Morza Bałtyckiego były rośliny okrytonasienne oraz gatunki glonów czerwonych. W osłoniętych zatokach często wzrasta udział roślinności lądowej, niezidentyfikowanego lub gnijącego MOO oraz fauny. W zachodniej części Morza Bałtyckiego w biomasie dominują rośliny okrytonasienne, takie jak trawa morska (*Eelgrass*), natomiast w regionach wschodnich przeważają glony czerwone i brunatne (*Rhodophyceae* i *Phaeophyceae*).

Sezonowość oraz skład gatunkowy MOO są ściśle powiązane z cyklem życiowym poszczególnych gatunków (Barreiro i inni, 2011). Na przykład, *Zostera marina* występowała w szczególnie dużych ilościach jesienią, na co wpływają jesienne sztormy, podczas których zostaje ona masowo odrywana od podłoża i wyrzucana na brzeg (Möller i inni, 2021).

Według Chubarenko i inni (2021), wody przybrzeżne południowo-zachodniego Bałtyku są zdominowane przez *Zostera marina* i *Fucus vesiculosus*. Ten drugi gatunek występuje także powszechnie na wschodnim wybrzeżu Szwecji (Rudovica i inni, 2021). Rosyjska część wybrzeża Bałtyku zawiera glony czerwone, brunatne i zielone, natomiast wschodnie wybrzeże Polski jest głównie porośnięte przez *F. vesiculosus* oraz rośliny wodne z rodzaju *Potamogeton spp*. (Chubarenko i inni, 2021). Skład MOO w rejonie Bałtyku uległ jednak istotnym zmianom w ciągu ostatnich dekad, gdyż np. 200 lat temu dominującym gatunkiem wzdłuż wybrzeża Kopenhagi była *Zostera marina*. W 1977 roku w regionie Schleswig-Holstein w Niemczech ponad połowę całkowitej suchej biomasy MOO stanowił *Fucus* (Weinberger i inni, 2020). Jednakże w okresie od 2012 do 2013 roku zaobserwowano gwałtowny spadek udziału *Fucus*, z 75% do zaledwie 17% składu MOO. W tym samym obszarze przybrzeżnym w dużych ilościach zaczęły pojawiać się gatunki oportunistyczne z rodzajów *Ceramium*, *Cladophora* i *Ulva* (Weinberger i inni, 2020).

Bardziej szczegółową analizę MOO przeprowadzono na plażach Rosji, Estonii i Polski.

Na plażach Obwodu Kaliningradzkiego w Rosji odnotowano łącznie 14 taksonów makroglonów i traw morskich. Pomijając zawartość piasku (średnio 39% masy mokrej próbek MOO), biomasa makroglonów wynosiła średnio 95%. Materiał wyrzucany przez morze zawierający *Furcellaria lumbricalis* często zawierał również pewną liczbę organizmów epifitycznych (*Mytilus edulis*, *Amphibalanus improvisus*, *Bryozoa*). Biomasa *Mytilus edulis* była miejscami porównywalna do biomasy glonów. W starszym MOO, latem czasami występowały znaczne ilości larw i osobników dorosłych muchówek (*Diptera*), jednak ich łączna biomasa nie była istotna (Möller i inni, 2021).

Badania przeprowadzone na plaży Kakumäe w Tallinnie (Estonia), położonej nad północno-wschodnią częścią Bałtyku w latach 2019-2020 wykazały, że wśród 128 próbek biomasy, zidentyfikowano 112 taksonów: 64 bezkręgowców oraz 48 gatunków roślin i glonów. W składzie MOO dominowały bezkręgowce pochodzenia lądowego (37 taksonów) oraz rośliny i glony pochodzenia morskiego (40 taksonów). Dominujące gatunki glonów w MOO plaży Kakumäe to: *Fucus vesiculosus*, *Furcellaria lumbricalis*, *Ceramium tenuicorne*, *Vertebrata fucoides*, *Battersia arctica*, *Cladophora glomerata*, a wśród roślin wyższych: *Zostera marina* i *Stuckenia pectinata*. Skład ten odzwierciedla heterogeniczność pobliskich siedlisk bentosowych. Wśród fauny dominowały przedstawiciele typów *Mollusca* (mięczaki) i *Arthropoda* (stawonogi), przy czym około 20% wykrytych gatunków można uznać za przypadkowo obecne (Möller-Raid i inni, 2024).

Według Miernik (2019) obszar Zatoki Gdańskiej wyróżnia się szerszą różnorodnością biologiczną niż inne obszary dna Bałtyku dzięki występującym tzw. łąkom podmorskim *Zostera marina.*

Ekosystemy łąk podwodnych *Zostera* charakteryzują się wysoką złożonością. Występuje tu wiele gatunków roślin naczyniowych takich jak np. *Zostera marina* (Podbielkowski i Tomaszkiewicz, 1979), zwierząt i glonów. Według Dąbrowskiej i inni (2016) do gatunków fitobentosowych najczęściej kształtujących to środowisko można zaliczyć: *Zostera marina*, *Zanichella palustris* i *Stuckenia pectinata,* które tworzą miejsce życia zarówno dla bezkręgowców i kręgowców. W przypadku łąk *Zostera* do charakterystycznych gatunków epifauny można zaliczyć larwy owadów, skarupiaki, ślimaki jak również małże w tym sercówki- *Cerastodermaglaucum* czy *Mytilus trossulus* (osobniki młodociane omułka). Dodatkowo w osadzie łąk występują duże ilości mięczaków w tym: małgiew piaskołaz- *Mya arenaria* czy skąposzczetów-*Oligochaeta*. Inne organizmy zaliczane do infauny, w tym larwy owadów, skorupiaki czy wieloszczety (głównie: *Pygospio elegans* i *Hediste diversicolor*) reprezentują niewielką frakcję około 10% (Bostrom i Bons-dorff, 1997; Dąbrowska i inni, 2016). Wysoką liczebnością występowania na łąkach podwodnych charakteryzują się mięczaki w tym

omułki (młodociane formy), skorupiaki oraz ślimaki (rodzina *Hydrobidae*) (Bostrom i Bonsdorff, 2000; Leidenberger i inni, 2012; Miernik, 2019).

Łąki podmorskie *Zostera marina*, które można zlokalizować na polskim wybrzeżu (Miernik, 2019) niewątpliwie mają wpływ na skład wyrzucanego MOO w rejonie Rzucewa i Pucka (Polska).

Skład morskiej makrofauny badano bardziej szczegółowo na tych dwóch plażach w Polsce: plaża w Pucku (zarządzana) i Rzucewie (niezarządzana). Zarówno na obszarach zarządzanych, jak i niezarządzanych stwierdzono łącznie 21 gatunków lub taksonów makrofauny, a także organizmy epifityczne – pąkle *Amphibalanus improvisus* oraz trzy taksony należące do meiofauny: nicienie (*Nematoda*), wirki (*Turbellaria*) i skoczogonki (*Collembola*). Na obszarze niezarządzanym odnotowano łącznie 20 taksonów, z czego 7 uznano za taksony stałe, jednak tylko 3 z nich: *Oligochaeta* (skąposzczety), *Hydrobidae* (małe ślimaki wodne) i *Chironomidae* (ochotkowate), można uznać za taksony dominujące pod względem liczebności w całej społeczności danego stanowiska. Gatunki *Marenzellaria viridis*, *Limecola balthica* oraz *Gammarus* spp. były stałymi składnikami fauny stanowiska niezarządzanego i występowały tam stosunkowo licznie w porównaniu z innymi taksonami. Pod względem biomasy dominowały przedstawiciele małży (*Bivalvia*) i ślimaków (*Gastropoda*), co wynikało z uwzględniania masy ich muszli w pomiarach.

W przypadku meiofauny (organizmów, które przechodzą przez sito o oczkach 1mm, ale zostają zatrzymane przez sito o oczkach 32µm) w obu badanych lokalizacjach w Polsce zidentyfikowano łącznie 15 wyższych taksonów tego rodzaju, z czego jeden reprezentowany był przez stadium larwalne: *nauplius* (larwa) wioślarek (*Copepoda*). Najczęściej występującymi taksonami były *Nematoda* (nicienie), *Harpacticoida* (wioślarki denne) oraz *Oligochaeta* (skąposzczety), które były licznie obecne na obu stanowiskach. Natomiast *Gastrotricha* (brzuchorzęski) i *Turbellaria* (wirki) występowały stosunkowo licznie tylko na zarządzanej plaży w Pucku. Podsumowując, wyższe zagęszczenia meiofauny odnotowano na plaży zarządzanej. Jednak w miesiącach zimowych, tj. w styczniu i lutym, większą całkowitą liczebność meiofauny stwierdzono na plaży niezarządzanej, co najprawdopodobniej wskazuje na większą dostępność pokarmu pochodzącego z rozkładających się resztek organicznych. Dodatkowo zimą mogą występować korzystniejsze warunki tlenowe, ze względu na niskie temperatury wody, które spowalniają szybkość rozkładu i zwiększają rozpuszczalność gazów w wodzie (Möller i inni, 2021).

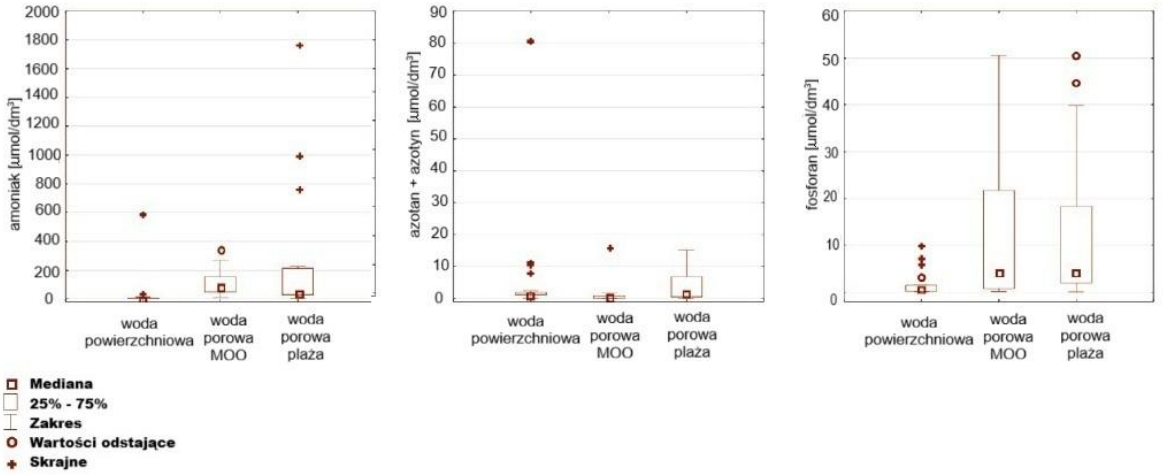
2.2. Składniki odżywcze

Detrytus roślin morskich odgrywa istotną rolę w globalnym cyklu węgla i trzykrotnie przewyższa ilość węgla zmagazynowanego w żywych roślinach morskich. Przybrzeżne wody morskie są kluczowymi obszarami produkcji i magazynowania tego detrytusu. Ze względu na swoją przepuszczalność, piaszczyste wybrzeża wykazują wysoką skuteczność w przekształcaniu materii organicznej. Aby zrozumieć znaczenie takich obszarów w obiegu materii organicznej, konieczna jest znajomość produkcji detrytusu i jego biomasy (Kotwicki i inni, 2005).

Wyniki pomiarów miejscowych stężenia tlenu w wodach powierzchniowych i porowych osadów MOO przeprowadzonych w ramach projektu CONTRA, wykazały znaczne obniżenie stężenia tlenu w okresie ciepłym oraz niższe średnioroczne stężenia tlenu na obszarach oddziaływania glonów. Ponadto wyniki wskazywały, że zużycie tlenu podczas rozkładu glonów wpływało na obszar szerszy niż ten bezpośrednio pokryty algami, prowadząc do deficytu tlenu w wodach porowych (Möller i inni, 2021).

Analizę składników odżywczych przeprowadzono w wodach: powierzchniowych oraz porowych MOO (strefa przyboju) oraz w osadach pobranych z plaży spod MOO z plaży zarządzanej (Plaża Miejska w Pucku) i niezarządzanej (Rzucewo).

Rys. 2.2 prezentuje zmienność stężeń fosforanów, azotanów (NO_3^-) + azotynów (NO_2^-) oraz amoniaku w postaci jonu amonowego (NH_4^+) w wodzie powierzchniowej, wodzie porowej MOO oraz wodzie porowej piasku na plaży.



Rys. 2.2 Zmienność stężeń fosforanów, NO_3^-+NO_2^- oraz amoniaku w wodzie powierzchniowej, wodzie porowej MOO oraz wodzie porowej plaży (spod detrytusu) w okresie od kwietnia do listopada 2019 roku

Stężenia składników odżywczych były bardzo zmienne we wszystkich typach badanych wód, bez wyraźnych trendów przestrzennych i czasowych. W wodzie porowej pobranej spod detrytusu na plaży stężenie składników odżywczych było w większości przypadków wyższe niż w toni wodnej i porównywalne lub wyższe (NO_3^-+NO_2^-) od wartości obserwowanych w wodzie porowej.

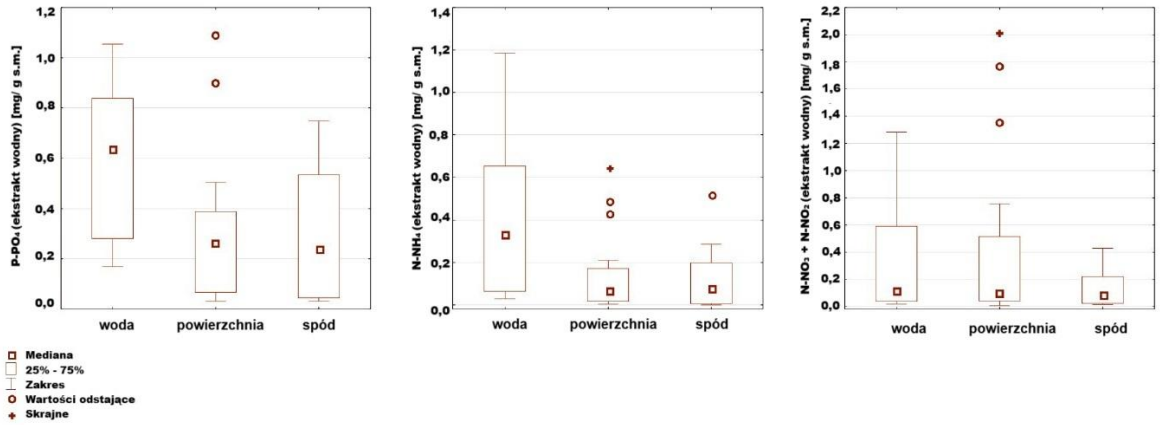
Tab. 2.1 Wyniki statystyczne zawartości węgla, azotu i fosforu w MOO: pobranych z toni wodnej oraz z dwóch warstw osadów na plaży zarządzanej i niezarządzanej w Polsce (kwiecień-listopad 2019) (Möller i inni, 2021)

Pierwiastek	Pochodzenie MOO	Średnia±odchylenie	Wartość maksymalna	Wartość minimalna	RDS%
Węgiel	Woda	261±98	76,6	385	38
	warstwa powierzchniowa plaży	298±124	45,3	445	41
	warstwa denna plaży	237±123	78,2	429	52
Azot	Woda	18,5±6,49	5,55	28,8	35
	warstwa powierzchniowa plaży	19,9±6,85	4,52	31	35
	warstwa dolna plaży	18,5±7,18	6,57	32,1	39
Fosfor	Woda	1,93±0,55	0,82	3,11	29
	warstwa powierzchniowa plaży	1,60±0,62	0,66	2,99	39
	warstwa dolna plaży	1,26±0,42	0,44	2,12	33

W Tab 2.1. zaprezentowano wyniki statystyczne zawartości węgla, azotu i fosforu w MOO: pobranych z toni wodnej oraz z dwóch warstw osadów na plaży zarządzanej i niezarządzanej w Polsce w okresie od kwietnia do listopada 2019 roku. Zmienność (współczynnik zmienności- RSD) całkowitego węgla, azotu i fosforu w MOO pobranym z wody powierzchniowej oraz z dwóch punktów osadów plażowych (powierzchniowej i dolnej) w badanych lokalizacjach między kwietniem, a

listopadem 2019 roku wynosiła od 29% do 52%. Wskazuje to na potencjalne różnice w stopniu mineralizacji oraz/ lub różnice w składzie MOO.

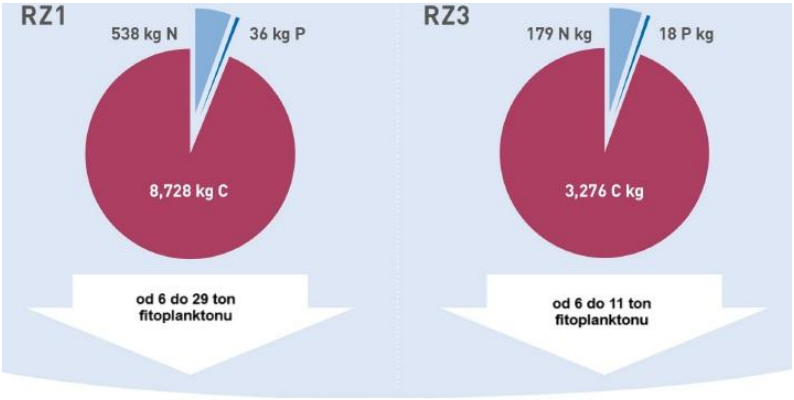
Rys 2.3 prezentuje zmienność rozpuszczalnych form fosforu i azotu w MOO pobranym z wody powierzchniowej oraz z dwóch warstw osadu plażowego



Rys. 2.3 Zmienność form fosforu i azotu ekstrahowanych wodą z MOO pobranych z wody powierzchniowej oraz z dwóch warstw osadu plażowego (powierzchniowej i dolnej) (Möller i inni, 2021)

Fosfor i azot w formie łatwo dostępnej (ekstrahowane wodą) wykazały istotne różnice pomiędzy MOO zebranym z wody, a tym zebranym z plaży (test ANOVA Kruskala-Wallisa). W przypadku fosforu ortofosforanowego ($P\text{-}PO_4^{3-}$) ($p = 0,02$) oraz azotu amonowego ($N\text{-}NH_4^{+}$) ($p = 0,02$) wartości były niższe w detrytusie zebranym z plaży w porównaniu z tym zebranym z toni wodnej. W przypadku sumy NO_3^- i NO_2^- różnice nie były istotne statystycznie ($p = 0,76$), chociaż w MOO zebranym z plaży, ich stężenie było często znacznie wyższe niż w MOO z wód powierzchniowych. Obserwowana zmienność łatwo dostępnych form azotu i fosforu odzwierciedla procesy nitryfikacji oraz uwalniania fosforanów i amoniaku w czasie rozkładu detrytusu po jego zdeponowaniu na plaży.

Rys. 2.4 prezentuje średni ładunek fosforu, azotu i węgla zgromadzony w suchej masie MOO na 100m niezarządzanego wybrzeża (plaża Rzucewo- stacje Rz1 i Rz3) oraz potencjalna produkcja biomasy fitoplanktonu (przy założeniu całkowitego rozkładu MOO i ograniczenia dostępnością fosforu).



Rys. 2.4 Średni ładunek fosforu, azotu i węgla zgromadzony w suchej masie MOO na 100m niezarządzanego wybrzeża (plaża Rzucewo- stacje Rz1 i Rz3) oraz potencjalna produkcja biomasy fitoplanktonu (przy założeniu całkowitego rozkładu MOO i ograniczenia dostępnością fosforu) (Möller i inni, 2021)

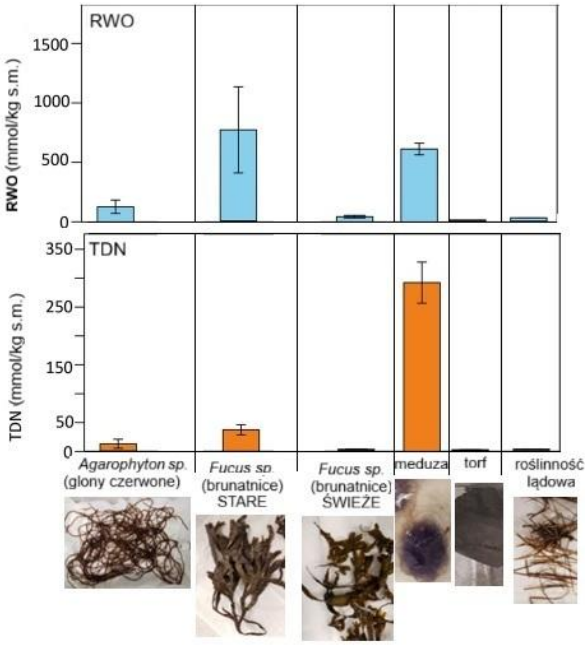
Szacunkowe obliczenia pokazują, że w MOO zgromadzonym na długości 100m wybrzeża (wyrażonym w s.m.) na stacjach plaży niezarządzanej w Rzucewie, masa P_{og} wynosiła od 18kg do 36kg. Biorąc pod uwagę stężenie P_{og} (wartość mediany) w próbkach alg sklasyfikowanych jako żywe,

można w przybliżeniu obliczyć, że taki ładunek dostarczony do środowiska morskiego odpowiada produkcji od 6 do 29 ton biomasy fitoplanktonu.

Inne badanie pokazujące jak różne rodzaje MOO wpływają na uwalnianie rozpuszczonej materii organicznej (RMO) do środowiska wodnego zostały przeprowadzone przez Waska i Banko-Kubis (2024). Zebrano próbki MOO: makroglony, roślinność lądowa, szczątki zwierzęce i przeprowadzono eksperymenty laboratoryjne, w których materiał był inkubowany w sztucznej wodzie morskiej przez okres od16 do 22 godzin.

Wykazano, że rodzaj MOO ma kluczowe znaczenie, RMO różni się pod względem składu chemicznego w zależności od badanego materiału. Makroglony uwalniały RMO bogatą w związki aromatyczne i azotowe, które mogą stymulować rozwój mikroorganizmów. Roślinność lądowa dostarczała RMO o niższej zawartości azotu, ale z większą ilością cukrów i kwasów tłuszczowych. Szczątki zwierzęce wydzielały RMO o wysokiej zawartości białek i aminokwasów (Waska i Banko-Kubis, 2024).

Rys. 2.5 prezentuje wypłukane przez sztuczną wodę morską stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) i całkowitego rozpuszczonego azotu (TDN z ang. total dissolved nitrogen (średnie wartości z trzech powtórzeń eksperymentalnych). Błędy oznaczają odchylenia standardowe**.**



Rys. 2.5 Wypłukane przez sztuczną wodę morską stężenia RWO i całkowitego rozpuszczonego azotu (opracowano na podstawie: Waska i Banko-Kubis, 2024)

W przypadku uwalniania RWO największe ilości były uwalniane ze starego *Fucus sp. oraz meduz.* Wartości obserwowane w świeżym *Fucus sp.*, *Agarophyton sp.*, torfie, roślinach lądowych wynosiły od 10mmol/kg s.m. do 47mmol/kg s.m. (Waska i Banko-Kubis, 2024) i dawały niższe wartości RWO niż obserwowane w innych badaniach. Według Wang i inni (2014) oraz Liu i inni (2018) trawy morskie w podobnych warunkach eksperymentalnych uwalniały RWO odpowiednio: od 65mmol/kg s.m do 288mmol/kg s.m dziennie oraz 119,2mmol/kg s.m dziennie.

W badaniu Waska i Banko-Kubis (2024) przy użyciu sztucznej wody morskiej, największe ilości całkowitego rozpuszczonego azotu uwalniały meduzy, które okazały się głównym źródłem azotu w badaniu. Lavery i inni (2013) inkubowali różne gatunki traw morskich oraz jeden gatunek glonu przez 16 godzin i maksymalna wartość, jaką uzyskali dla glonu *Laurencia sp.* (do 6,7 g kg^{-1} świeżej masy), przekracza większość wartości uzyskanych w eksperymencie Waska i Banko-Kubis (2024) (do 6,3 g kg^{-1} świeżej masy).

Nie znaleziono wielu badań opisujących wpływ MOO na uwalnianie innych składników odżywczych, takich jak fosforany, choć te nieliczne wskazywały na stosunkowo niskie stężenia, zwłaszcza w porównaniu ze stężeniami towarzyszących form azotu (Dugan i inni 2011).

2.3. Substancje niebezpieczne

Wyrzucony na brzeg MOO uwalna podczas rozkładu wiele składników, które zmieniają przybrzeżne cykle biogeochemiczne oraz wpływają na organizmy żywe. Obejmuje to nie tylko składniki odżywcze i RWO, które oddziałują na florę i aktywność mikroorganizmów, a także metale ciężkie (w systemach zanieczyszczonych), które stanowią zagrożenie dla bioty. Metale ciężkie gromadzą się w osadach i materiale organicznym, takim jak MOO, szczególnie w strefach estuariów i przybrzeżnych, gdzie ich głównymi źródłami są przemysł, rolnictwo, działalność związana z węglowodorami, recykling złomu, porty handlowe i ścieki (Sharifuzzaman i inni, 2016).

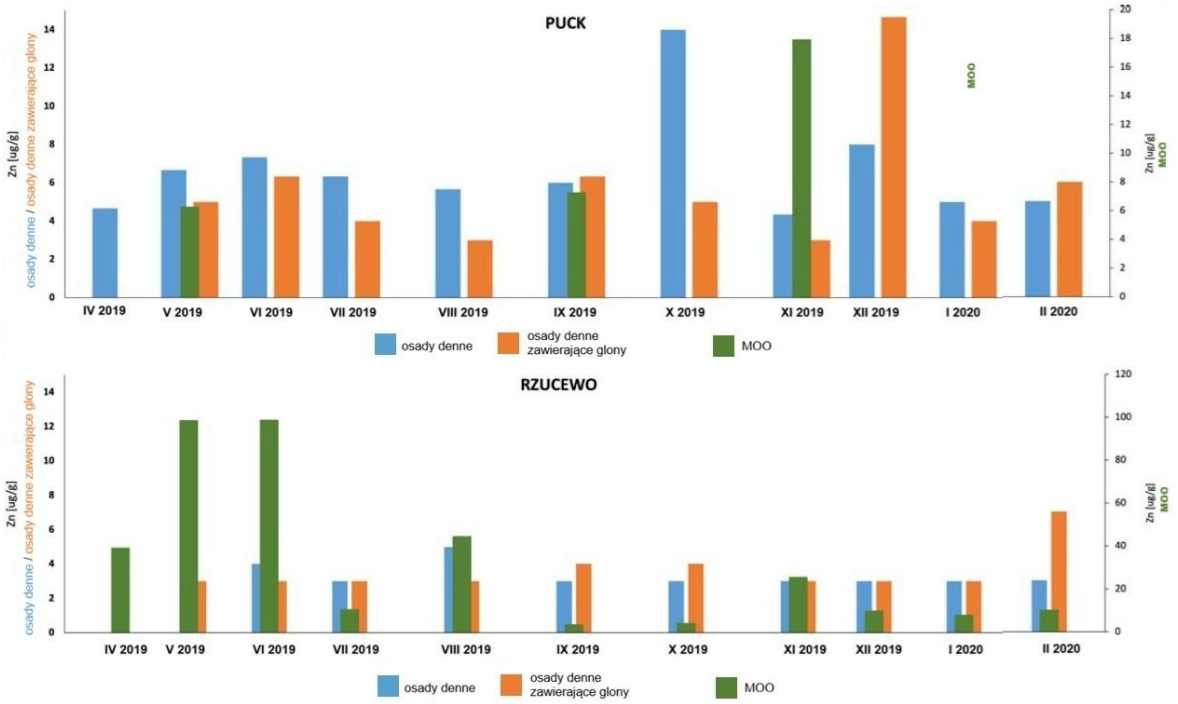
Dodatkowo emisja lotnych składników z rozkładającej się materii roślinnej może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi (np. H_2S, rtęć elementarna- Hg^0, cez- ^{137}Cs), jak również dla klimatu (CH_4).

2.3.1. Metale ciężkie

Metale ciężkie są naturalnymi pierwiastkami skorupy ziemskiej, jednak ich emisja do środowiska w wyniku działalności antropogenicznej znacznie przewyższa naturalne stężenia. Do najbardziej toksycznych metali ciężkich zanieczyszczających Morze Bałtyckie należą rtęć (Hg), kadm (Cd), arsen (As) i ołów (Pb) (Szefer, 2002). Metale ciężkie mogą być toksyczne nawet w bardzo niskich stężeniach, ponieważ mają tendencję do akumulacji w organizmach morskich i biomagnifikacji wzdłuż łańcucha troficznego. W konsekwencji mogą stanowić zagrożenie dla końcowych konsumentów- ludzi (Zaborska i inni, 2019).

Cynk

Rys. 2.6 prezentuje stężenia cynku (Zn) na podstawie pomiarów miejscowych w osadach dennych, osadach dennych zawierających glony oraz MOO na plażach: zarządzanej (Puck) i niezarządzanej (Rzucewo).

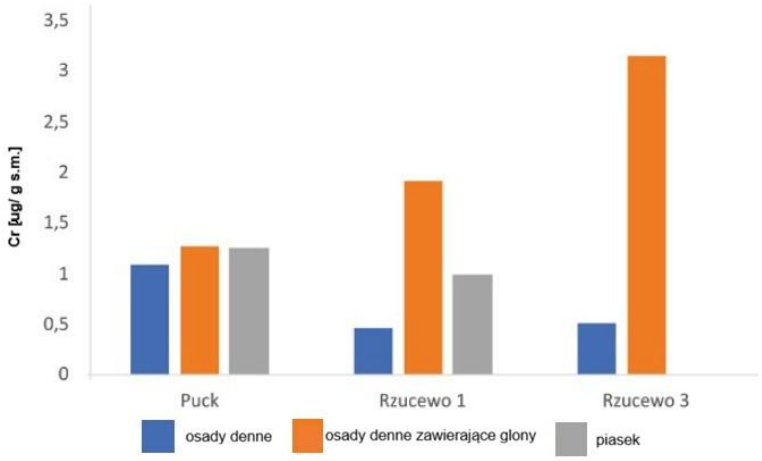


Rys. 2.6 Stężenia cynku na podstawie pomiarów miejscowych w osadach dennych, osadach dennych zawierających glony oraz MOO na plażach: zarządzanej (Puck) i niezarządzanej (Rzucewo) (Möller i inni, 2021)

W przypadku Zn zaobserwowano stężenie o rząd wielkości wyższe w MOO na plaży niezarządzanej w porównaniu do osadów dennych.
W badaniu Antonowicz i inni (2017) odnotowano stężenia Zn w osadach dennych w granicach od poniżej granicy wykrywalności (<LOD z ang. limit of detection) do maksymalnie 2,18µg/g, co zdecydowanie stanowi niższą wartość niż w większości próbek badanych w ramach projektu CONTRA.

Chrom

Rys. 2.7 prezentuje stężenia chromu (Cr) w osadach dennych, osadach dennych zawierających glony zoraz piasku na plażach: zarządzanej (Puck) i niezarządzanej (Rzucewo) w lipcu 2019 roku.



Rys. 2.7 Stężenia chromu w osadach dennych, osadach dennych zawierających glony oraz piasku na plażach: zarządzanej (Puck) i niezarządzanej (Rzucewo) w lipcu 2019 roku (Möller i inni, 2021)

Zaobserwowano istotną różnicę pomiędzy stężeniami Cr w piasku z plaży zarządzanej (Puck) i niezarządzanej (Rzucewo1, Rzucewo3), jak również w osadach dennych z obu obszarów. Zmierzone wartości wskazują, że w silnie zarośniętym obszarze Rzucewa może wystąpić pobieranie Cr z osadów dennych przez glony, a następnie pierwiastek ten może zostać przeniesiony do piasku plażowego w wyniku rozkładu glonów.
Dane dotyczące chromu pochodzą tylko z jednej kampanii pobierania próbek, wyniki wstępne sugerują, że MOO może stanowić źródło metali dla środowiska przybrzeżnego.

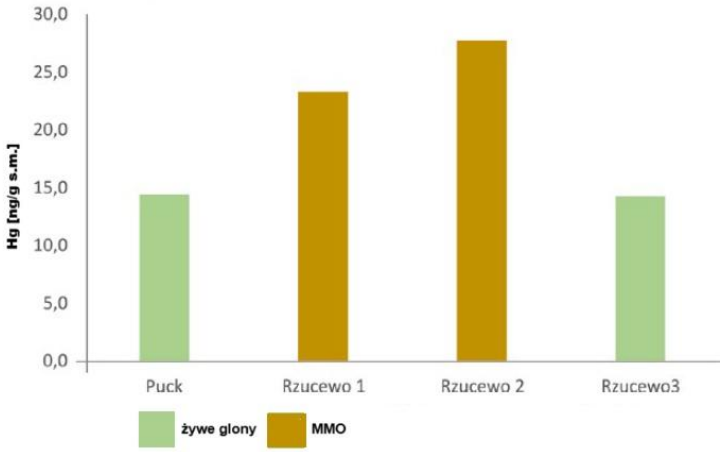
Rtęć

Antropogeniczne źródła Hg nadal stanowią problem w środowisku wodnym, a według danych z osadów dennych w Morzu Bałtyckim stężenie Hg pochodzącej z działalności człowieka przeciętnie pięciokrotnie przewyższa poziomy wynikające z naturalnych źródeł. W ostatnich latach emisja Hg do środowiska znacznie się zmniejszyła (HELCOM i SYKE, 2008), co spowodowało również zauważalny spadek stężeń Hg w makrofitach w polskiej strefie brzegowej południowego Bałtyku. Równocześnie jednak zaobserwowano intensywny rozwój niektórych makrofitobentosów na wielu obszarach dna morskiego, co wynika z poprawy warunków środowiskowych i wydłużenia sezonu wegetacyjnego. Prowadzi to do szybkiej akumulacji Hg z toni wodnej oraz z osadów dennych.

W wielu RMB, ze względu na układ prądów i kształt linii brzegowej, duże ilości makrofitobentosu gromadzą się w strefie przybrzeżnej lub trafiają na brzeg jako MOO. W sezonie letnim w rejonie Zatoki Gdańskiej ilość wyrzuconych na brzeg traw morskich i glonów na 1km plaży waha się od kilkudziesięciu do nawet 800 ton (Filipkowska i inni, 2008; Weinberger i inni, 2020). Biorąc pod uwagę medianę stężenia Hg wynoszącą 7,6ng/g s.m., oszacowano, że odcinek plaży o długości 1 km może otrzymać 6g Hg w ciągu sezonu. Szacuje się, że około 39% polskiego wybrzeża

stanowi strefę akumulacyjną (Dubrawski i inni, 2008), co oznacza, że około 200km linii brzegowej sprzyja gromadzeniu się fitobentosu. W sezonie letnim MOO na samych tylko polskich plażach może zawierać od 0,05kg do 1,2kg Hg (Bełdowska i inni, 2015). Według Graca i inni (2022), szacunkowy ładunek Hg wprowadzany do ekosystemu plażowego wraz z MOO wynosi od 3,8g do 9,3g Hg na 1km plaży, co daje około 0,2-0,5kg Hg dla wszystkich plaż linii brzegowej Zatoki Puckiej. Takie ilości stanowią nawet do 10% całkowitego ładunku Hg wprowadzanego do Zatoki Puckiej z zewnętrznych źródeł.

Rys. 2.8 prezentuje stężenie Hg w żywych glonach na plażach: zarządzanej (Puck) i niezarządzanej (Rzucewo 3) oraz w rozkładających się MOO na plaży niezarządzanej (Rzucewo 1 i Rzucewo 2).



Rys. 2.8 Stężenie Hg w żywych glonach na plażach: zarządzanej (Puck) i niezarządzanej (Rzucewo 3) oraz w rozkładających się MOO na plaży niezarządzanej (Rzucewo 1 i Rzucewo 2) (Möller i inni 2021)

Badania przeprowadzone w Zatoce Puckiej wykazały, że stężenie Hg na plaży zarządzanej (Puck), gdzie występują żywe glony, było wyraźnie niższe niż na stanowisku niezarządzanym, gdzie zebrano rozkładający się MOO (Rzucewo). Jednakże stężenie Hg w żywych glonach było podobne na obu stanowiskach: zarządzanym i niezarządzanym. Oznacza to, że mimo iż materia biologiczna z zatoki akumuluje Hg w podobnym tempie i charakteryzuje się zbliżonym stężeniem Hg na obu stanowiskach, akumulacja nie kończy się po wyrzuceniu na brzeg. Rozkładający się MOO na plaży niezarządzanej jest bogaty w materię organiczną i stale zwiększa koncentrację Hg. Prawdopodobnie wynika to z doskonałych właściwości sorpcyjnych rozkładającej się materii roślinnej i glonowej, która może wychwytywać Hg z wód przybrzeżnych, działając jak filtr wód przybrzeżnych. Innym możliwym wyjaśnieniem jest wychwytywanie Hgi z atmosfery, gdzie może ona pochodzić z niskiej emisji ze źródeł lokalnych.

Oznacza to, że plaże niezarządzane mogą nie tylko przenosić Hg z MOO poprzez akumulację w żywych glonach i ich późniejsze uwalnianie, ale także dodatkowo zwiększać strumień Hg na plażę z lokalnych źródeł.

Metylortęć (MeHg) jest najbardziej toksyczną i niebezpieczną formą Hg występującą w środowisku. MeHg charakteryzuje się wysoką zdolnością do bioakumulacji w organizmach i ulega biomagnifikacji wzdłuż łańcucha pokarmowego. Warunki środowiskowe sprzyjające procesom metylacji i powstawaniu MeHg to warunki beztlenowe, obecność wysokiej zawartości materii organicznej oraz obecność specyficznych mikroorganizmów. Wszystkie te warunki występują w MOO.

Jednakże wyniki pomiarów stężenia MeHg w MOO i piasku nie pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie, czy MOO rzeczywiście sprzyja powstawaniu MeHg. Dla plaży niezarządzanej (Rzucewo, Polska) w czerwcu 2019 roku najwyższe stężenie MeHg wynoszące 20pg/g s.m.,

odnotowano w piasku plażowym zanieczyszczonym przez glony, w porównaniu do miejsca niezanieczyszczonego (8pg/g s.m.) oraz MOO pobranych z wody (5pg/g s.m.).

Jednak w lipcu 2019 roku najwyższe stężenie MeHg wystąpiło w MOO pobranych z wody (45pg/g s.m.), w porównaniu do piasku plażowego zanieczyszczonego glonami (6pg/gs.m.) i piasku niezanieczyszczonego (<LOD).

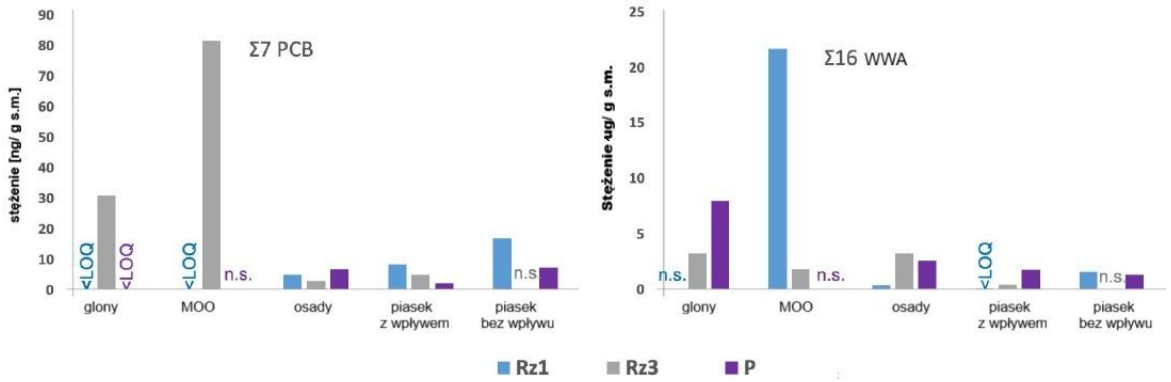
W przypadku plaży zarządzanej w Pucku, zarówno w czerwcu, jak i w lipcu 2019 roku, MeHg wykryto wyłącznie w MOO, w niskim stężeniu (8-10pg/g s.m.), natomiast w piasku z plaży stężenie było poniżej granicy wykrywalności (Möller i inni, 2021).

2.3.2. Trwałe zanieczyszczenia organiczne

Trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO) są trwałe w środowisku, toksyczne, bioakumulują się w organizmach żywych, ulegają biomagnifikacji wzdłuż łańcucha troficznego i mogą być transportowane na duże odległości.

W badaniu przeprowadzonym w ramach projektu CONTRA, jako reprezentatywne TZO wybrano: polichlorowane bifenyle (PCB), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), a także związki zaburzające gospodarkę hormonalną (EDCs), takie jak bisfenol A (2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan- BPA), oraz alkilofenole: 4-nonylfenol (4-NP) i 4-tert-oktylofenol (4-t-OP).

Rys. 2.9 przedstawia stężenia Σ7 PCB i Σ16 WWA w lipcu 2019 roku na niezarządzanej plaży w Rzucewie (Rz1, Rz3) oraz na zarządzanej plaży w Pucku (P). Osad oznacza próbki piasku pobrane z głębokości 1m wody, a piasek (z wpływem/bez wpływu) oznacza piasek pobrany z plaży.



n.s.- brak próbki

<LOD- poniżej granicy wykrywalności

Rys. 2.9 Stężenia Σ7 PCB i Σ16 WWA w lipcu 2019 roku na niezarządzanej plaży w Rzucewie (Rz1, Rz3) oraz na zarządzanej plaży w Pucku (P) (Möller i inni, 2021)

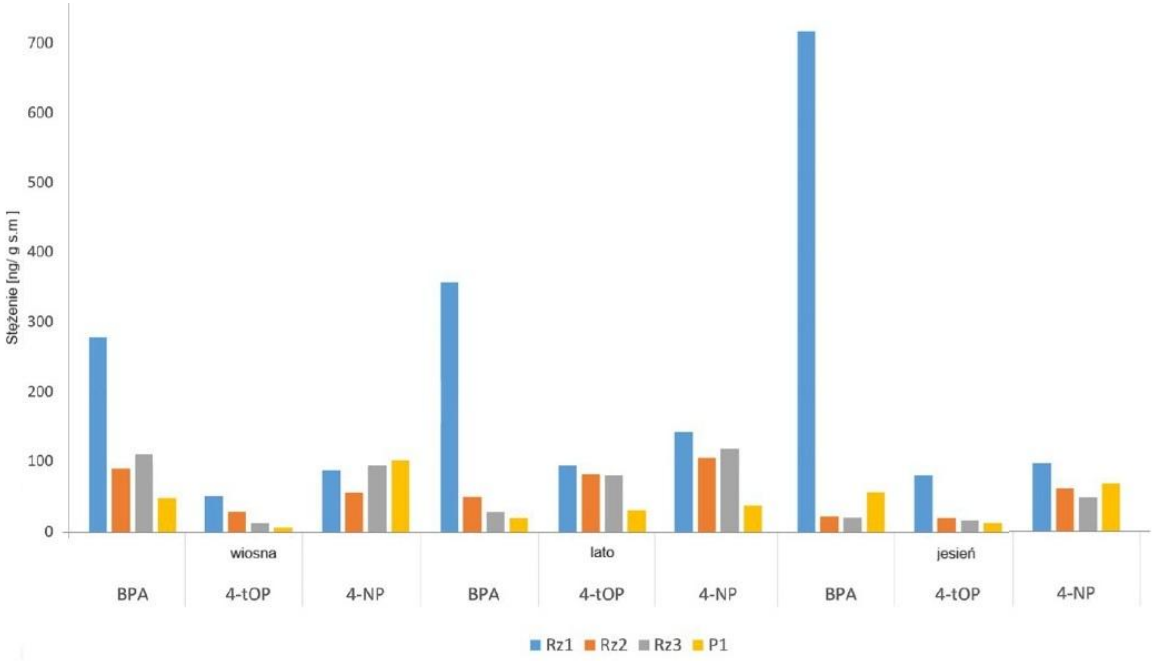
Siedem substancji PCB i szesnaście WWA analizowano w osadach, piasku plażowym i próbkach MOO zebranych w lipcu 2019 r. z plaż w Polsce.

W przypadku stężenia Σ7 PCB wartości wahały się od poniżej granicy wykrywalności (1,1ng/ g s.m.) do 81,8ng/ g s.m. w glonach i MOO oraz od 2,3 ng/ g s.m do 17ng/ g s.m. w osadach i piasku plażowym.

Badania Σ16 WWA wykazały stężenia od 1237 ng g^{-1} s.m. do 21708ng g^{-1} s.m. w glonach i MOO oraz od 128 ng g^{-1} s.m do 2590ng g^{-1} s.m. w osadach i piasku plażowym. Dla obu grup zanieczyszczeń najwyższe stężenia stwierdzono w próbkach glonów i MOO z niezarządzanej plaży. W przypadku próbek osadów i piasków najwyższe stężenie PCB wystąpiło w piasku bez wpływu MOO, natomiast dla WWA nie zaobserwowano różnic. Dla porównania w badaniach przeprowadzonych przez Castillo-Ilabaca, i innych (2024), zawartość WWA w 31 próbkach osadów powierzchniowych, wahała się od 81 ng WWA g $s.m.^{-1}$ do 10300ng WWA g $s.m.^{-1}$, przy czym najwyższe wartości odnotowano w pobliżu wybrzeża Zatoki Arauco oraz po wschodniej stronie Zatoki Concepción.

Wyniki dla PCB i WWA wskazują, że MOO może akumulować te zanieczyszczenia. Z drugiej strony porównanie terenów zarządzanych i niezarządzanych sugeruje, że MOO prawdopodobnie adsorbuje PCB i WWA z otoczenia plaży, a ich stężenia są niższe w rejonach z MOO.

Rys. 2.10 prezentuje stężenia bisfenolu A (BPA), 4-tert-oktylofenolu (4-t-OP) i 4-nonylofenolu (4-NP) w zależności od pory roku i stacji.



Rys. 2.10 Stężenia bisfenolu A (BPA), 4-tert-oktylofenolu (4-t-OP) i 4-nonylofenolu (4-NP) w zależności od pory roku i miejsca poboru materiału do badań (Möller i inni 2021)

Bisfenol A (BPA) i 4-nonylfenol (4-NP) były obecne w 80% próbek. Najwyższe stężenia odnotowano dla BPA, następnie dla 4-NP. Największe średnie stężenia stwierdzono na niezarządzanej plaży (Rzucewo, stacja Rz1: 450,7ng/ g s.m (BPA); 74,1ng/ g s.m (4-t-OP); 107,8ng/ g s.m (4-NP), a najniższe na plaży zarządzanej (Puck (P1): odpowiednio 40,6ng/ g s.m; 16,6ng/ g s.m i 68,5ng/ g s.m.). Zmienność stężeń zależała od lokalizacji i pory roku. W badaniach Waska i Banko-Kubis (2024) nie analizowali BPA bezpośrednio, ale wskazali na obecność związków o podobnej strukturze chemicznej, typowych dla produktów degradacji plastiku, w tym potencjalnie BPA.

Badania wskazują, że mikroalgi mogą mieć zdolność do akumulacji BPA, 4-tert-oktylofenolu i 4-nonylfenolu, co może prowadzić do zanieczyszczenia plaż pokrytych martwą roślinnością, a także do przenoszenia niebezpiecznych związków w górę łańcucha pokarmowego.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że MOO może uwalniać zanieczyszczenia akumulowane przez glony w trakcie ich życia w wodzie morskiej i osadach. Co więcej, badania dotyczące Hg wykazały, że MOO zdeponowany na plaży nadal akumuluje rozpuszczone substancje z wody morskiej. Zanieczyszczenia są uwalniane do strefy przybrzeżnej w trakcie rozkładu materii organicznej, częściowo do wód gruntowych, które wracają do morza, a częściowo do atmosfery poprzez lotne związki. Ponadto, obecność dużych ilości materii organicznej oraz fakt, że zanieczyszczenia zostały już zaabsorbowane przez rośliny morskie i glony, powoduje zwiększoną biodostępność tych substancji w porównaniu do wody morskiej, z której pochodzą.

Sam proces ma charakter cykliczny, zanieczyszczenia są usuwane z wody morskiej i osadów przez roślinność morską i glony w obszarach oddalonych od strefy przybrzeżnej. W przypadku Zatoki Puckiej obejmuje to całą zatokę oraz Zatokę Gdańską. Następnie glony są wyrzucane na brzeg w różnych miejscach, zwiększając lokalne nagromadzenie metali i zanieczyszczeń organicznych. Podczas rozkładu uwalniane są biodostępne formy tych związków do

strefy przybrzeżnej, gdzie mogą być wchłonięte przez organizmy i przenoszone dalej w łańcuchu pokarmowym. Przerwanie tego cyklu, np. poprzez usuwanie MOO po jego zdeponowaniu, może przyczynić się do oczyszczenia ekosystemu.

2.4. Zawartość odpadów pochodzenia antropogenicznego

Za odpady morskie uznaje się wszelkie trwałe, wyprodukowane lub przetworzone materiały stałe wyrzucane, usuwane lub porzucane w środowisku morskim i przybrzeżnym. Odpady te składają się z przedmiotów wytworzonych lub używanych przez ludzi, które zostały celowo wyrzucone lub przypadkowo zgubione w morzu lub na plażach, w tym również materiałów przetransportowanych do środowiska morskiego z lądu przez rzeki, systemy kanalizacyjne lub wiatry. Odpady morskie można znaleźć we wszystkich elementach środowiska morskiego (plaże, powierzchnia morza i toni wodnej, dno morskie, a także w organizmach), zarówno na obszarach odległych, jak i w pobliżu terenów zamieszkałych (Galgani i inni, 2013).

Obecność odpadów w środowisku morskim i na plażach budzi coraz większe zaniepokojenie na całym świecie. Na plażach odpady mają bezpośredni wpływ na ekosystem plażowy, a także zwiększają odpowiedzialność władz lokalnych i samorządów za utrzymanie czystości plaż, a tym samym całego środowiska morskiego. Odpady plażowe, zwłaszcza te wykonane z tworzyw sztucznych, są uznawane za szkodliwe pod względem ekologicznym, ekonomicznym i psychologicznym, a najbardziej pozytywnym aspektem w odniesieniu do odpadów plażowych jest ich brak (Galgani i inni, 2019; Wyles i inni, 2016). Odpadem plażowym określa się każdy porzucony przedmiot znaleziony na plaży, którego długość przekracza 2,5 cm (czyli tzw. odpady makro, w tym niedopałki papierosów). Odpady plażowe mogą pochodzić zarówno z morza (przeniesione przez prądy lub wodę), jak i z lądu (pozostawione przez odwiedzających lub przyniesione np. przez wiatr). Odpady z plaż mogą również przemieszczać się z powrotem do morza, w głąb lądu, a także być zjadane przez ptaki i zwierzęta. Niemniej jednak, z plaż odpady usuwa się łatwiej niż z innych części środowiska morskiego.

Ilość odpadów plażowych różni się znacznie w zależności od regionu świata, jednak współczesne badania potwierdzają, że wszystkie wybrzeża: zarówno te w rejonach odległych, jak i blisko terenów zamieszkałych, są w jakiś sposób nimi dotknięte. Np. w regionie Morza Śródziemnego liczba odpadów może przekraczać 6000 sztuk (o rozmiarze >2,5cm) na odcinku plaży o długości 100m (Vlacogianni i inni, 2019). Jednak w całej Europie przeciętna liczba odpadów na plażach jest ogólnie niższa: w latach 2015 i 2016 średnią ilość odpadów na plażach oszacowano na 150 sztuk na odcineku 100m, z różnicami regionalnymi: 40 sztuk na 100m wokół Morza Bałtyckiego, 106 wokół Morza Czarnego, 233 wokół Atlantyku Północno-Wschodniego i Morza Północnego oraz 274 wokół Morza Śródziemnego (Van Loon i inni, 2020). RMB obecnie uznawany jest za najczystszy obszar w Europie pod względem odpadów plażowych, niemniej średnia liczba przedmiotów na 100m odcinku plaży szacowana jest na 50-300 (HELCOM, 2018a, 2018b). Przy bardziej szczegółowej analizie w RMB średnia liczba odpadów plażowych wynosi około 280 sztuk na 100m na plażach miejskich i do 47 sztuk na 100m na plażach naturalnych (HELCOM, 2018c).

Obecność odpadów w usuwanym MOO to jeden z aspektów, który należy analizować lokalnie podczas poszukiwania lub wyboru dalszych sposobów zagospodarowania tego materiału. Odpady na plaży mogą być usuwane oddzielnie lub razem z MOO. Występuje również duża różnorodność wśród przedmiotów odpadowych pod względem np. materiału, stopnia szkodliwości, rozmiaru, pochodzenia, a ich obecność dodatkowo komplikuje wykorzystanie MOO jako surowca (GESAMP, 2016; Veiga i inni, 2016) Gdy duże i widoczne odpady można łatwo usunąć ręcznie, mniejsze elementy wplątane lub zakopane w wyrzucony MOO są trudne, a czasem wręcz niemożliwe do zauważenia i usunięcia. Badania mikroodpadów (o rozmiarze <5mm) i nanoodpadów (<0,00mm) w MOO wymagają bardziej specjalistycznego podejścia.

W ramach projektu CONTRA przeprowadzono monitoring odpadów na 18 plażach, które były odwiedzane co miesiąc przez okres jednego roku (Möller i inni, 2021). W okresie od kwietnia 2019 roku do marca 2020 roku z badanych terenów usunięto łącznie 2289 przedmiotów odpadowych. 1326 z nich pochodziło z plaż zarządzanych, a 963 z plaż niezarządzanych.

W trakcie całego okresu badawczego najwięcej odpadów zebrano na wybranych plażach w Estonii i Polsce (odpowiednio 127 i 116 sztuk), w obu przypadkach z plaż zarządzanych. Na pozostałych plażach w Danii, Szwecji, Niemczech i Obwodzie Kaliningradzkim liczba znalezionych odpadów rzadko przekraczała 20 sztuk na 100m odcinku plaży. Wartość progowa 20 odpadów na 100m długości plaży jest również uznawana za graniczną, powyżej której stan środowiska nie jest już uznawany za dobry (Van Loon i inni, 2020).

Większość odpadów znalezionych na europejskich plażach to tworzywa sztuczne (Addamo i inni, 2017), a badania w ramach projektu CONTRA potwierdziły wcześniejsze ustalenia: zarówno na plażach zarządzanych, jak i niezarządzanych udział plastiku wśród wszystkich materiałów odpadowych wyniósł 72%. W przypadku innych materiałów różnice między plażami zarządzanymi a niezarządzanymi były niewielkie.

Najczęściej znajdowane odpady to niedopałki papierosów, kawałki plastiku, opakowania na żywność i papierki po słodyczach, plastikowe torby, zakrętki od butelek, fragmenty szkła, szklane butelki i słoiki, kawałki plastikowych lin, pianka plastikowa, metalowe kapsle i zawleczki . Spośród 82 kategorii odpadów wyróżnianych przez UNEP(z ang. United Nations Environment Programme), w badanych lokalizacjach zarejestrowano 56 kategorii. Otrzymane wyniki były zgodne z wcześniejszymi badaniami (Addamo i inni, 2017), które wskazują, że większość odpadów na publicznych plażach pochodzi z prostych aktywności rekreacyjnych i ma źródło lądowe. Na podstawie obserwacji stwierdzono, że rozmiary większości odpadów nie przekraczały 10cm. Obiekty duże i ciężkie (>1 m, np. opony, materace, palety drewniane) obserwowano tylko sporadycznie. Ilość odpadów znacząco różniła się w zależności od miesiąca, zwłaszcza na plażach zarządzanych w Estonii i Polsce. Jednak nie wskazano jednoznacznego wzorca sezonowego (Möller i inni, 2021).

Ustalenia wskazują, że większość odpadów znajdowanych na plażach była związana z MOO: łącznie 45% odpadów znaleziono razem ze starym MOO (w linii starego MOO), 26% z nowym MOO (linia nowego MOO), a 29% pochodziło z pozostałej części plaży. Między plażami występowały różnice, ale ogólny wzorzec wskazuje, że odpady i MOO przemieszczają się wspólnie i w podobny sposób, zwłaszcza na plażach niezarządzanych.

Kolejnym zagadnieniem jest zanieczyszczenie mikrodrobinami na plażach. Mezoodpady to przedmioty o długości lub średnicy 5–25 mm, mikrodrobiny to <5 mm. Na plaży Kakumäe (Estonia) w 129 analizowanych próbkach biomasy w 55 (czyli 43%) stwierdzono obecność widocznych mikrodrobin w zakresie 1-5mm. W Zatoce Filinskiej, (Obwód Kaliningradzki, Rosja) spośród 109 próbek, 28% zawierało mezoodpady, 77% znalezisk stanowiły fragmenty polietylenu. Na podstawie tych danych oszacowano, że 1m^3 MOO zawiera średnio około 0,06m^3 polietylenu (Möller i inni, 2021).

Podczas oczyszczania plaż MOO jest usuwany razem z piaskiem. Badania zanieczyszczenia mikrodrobinami w MOO na plażach Morza Bałtyckiego wskazują na dodatkowy problem. Na podstawie badań na 12 plażach południowego Bałtyku (polskie wybrzeże), ilość mikroplastiku wahała się od 76 do 295 cząstek na 1kg suchego osadu. Najczęściej występowały włókna i fragmenty plastiku (Urban-Malinga i inni, 2020). Ilość nanoplastiku w piaskach plaż Bałtyku nie jest obecnie znana.

W obliczu globalnie narastającego problemu zanieczyszczeń morskich, zaśmiecanie wydm to kolejny aspekt, który do tej pory nie był szeroko analizowany (Šilc i inni, 2018, Concalves i inni, 2019), jednak wykazano, że ilość odpadów rośnie w kierunku od morza ku lądowi- najwięcej odpadów znajduje się na przedwydmach i w lasach sosnowych, głównie z tworzyw sztucznych, polistyrenu i szkła (Šilc i inni, 2018). Jednocześnie wydmy są bardzo wrażliwe na zakłócenia

mechaniczne (zarówno piesze, jak i maszynowe). W związku z tym, w zarządzaniu i oczyszczaniu plaż ważne jest całościowe spojrzenie na ekosystem plażowy oraz zapobieganie zaśmiecaniu plaż, a także przeciwdziałanie przemieszczaniu się odpadów w kierunku lądu i morza.

Ilość odpadów w ekosystemach plażowych, w MOO powinna być monitorowana lokalnie i brana pod uwagę przy poszukiwaniu dalszych możliwości zagospodarowania usuniętego MOO. Innymi słowy: obok innych aspektów, ilość i charakter odpadów znacząco wpływają na możliwości przetwarzania i dalszego wykorzystania MOO.

Rozdział 3. Metody zagospodarowania materiału morskich odpadów organicznych

MOO przyczynia się do zmniejszenia energii fal i prądów w strefie przyboju, działa jako stabilizator. Może to ograniczać straty piasku i erozję już w tej strefie. Pomimo tego potencjalnego znaczenia dla ochrony wybrzeża, międzynarodowe badania nad składem i ilością MOO z uwzględnieniem sezonowości i lokalizacji są zaskakująco nieliczne w kontekście wybrzeża Morza Bałtyckiego (Möller i inni, 2021). W związku z tym wpływ MOO na hydrodynamikę linii brzegowej również nie został dotąd szczegółowo przebadany.

Z drugiej strony, w przypadku dużych ilości wyrzuconego MOO, jego usunięcie może ograniczyć potencjalne uwalnianie nadmiaru składników odżywczych i zanieczyszczeń na plaży, które mogłyby powrócić do wody i tym samym podtrzymywać eutrofizację i/lub zanieczyszczenie Morza Bałtyckiego.

3.1. Zbieranie i zagospodarowanie

Z uwagi na duże zainteresowanie utrzymaniem plaż w czystości, coraz częściej są one oczyszczane z uciążliwych MOO i odpadów. Częstotliwość i rodzaj działań porządkowych dostosowywane są do warunków lokalnych i pogodowych oraz prognozowanej ilości MOO. Oczyszczenie plaż odbywa się zazwyczaj na obszarach silnie zurbanizowanych i często odwiedzanych.

Wyróżnia się dwa główne rodzaje czyszczenia plaż: mechaniczne i ręczne (Morton i inni, 2015; Gheskiere i inni, 2006; Möller i inni, 2021). Mechaniczne czyszczenie polega na usuwaniu śmieci i/lub MOO za pomocą ciężkiego sprzętu, maszyn automatycznie grabiących lub przesiewających powierzchniową warstwę piasku np. traktory ciągnące przesiewarki. Czyszczenie ręczne odbywa się przez zbieranie odpadów wyłącznie ręcznie lub z użyciem ręcznych grabi (Schlacher i inni, 2016). Metoda ta mniej ingeruje w środowisko naturalne, ale jest stosowana rzadziej ze względu na wyższe koszty. Kiedy tylko to możliwe (w zależności od powierzchni plaży do oczyszczenia oraz ilości zalegającego MOO), powinien on być usuwany ręcznie (za pomocą grabi) i/lub z wykorzystaniem specjalnie zaprojektowanych wózków. Taki sposób może być z powodzeniem stosowany na obszarach, gdzie ilość MOO jest stosunkowo niewielka, a zarządzana powierzchnia plaży mała (Domínguez i inni 2005). Przykładem może być plaża Kuressaare na wyspie Saaremaa w Estonii, gdzie odcinek plaży o długości 400m jest codziennie porządkowany ręcznie, zgodnie z potrzebami, w okresie od kwietnia do października (Möller i inni, 2021). W miejscach, gdzie takie podejście nie jest możliwe, najczęściej wykorzystuje się traktory przystosowane do prac rolniczych. Jednak przy korzystaniu z ciężkiego sprzętu bardzo ważne jest dostosowanie działań porządkowych do rzeczywistych potrzeb oraz ograniczenie liczby przejazdów, pokonywanych odległości i czasu spędzonego na przemieszczaniu się w obie strony. Maszyny powinny być w dobrym stanie technicznym, a np. wycieki oleju lub inne zanieczyszczenia należy bezwzględnie eliminować. Dodatkowo, w przypadku stosowania grabi mechanicznych, istotne jest, by nie penetrowały one gruntu zbyt głęboko (nie głębiej niż 10cm), aby uniknąć nieustannego przemieszczania głębszych warstw osadów. Ze względu na to, że większość MOO gromadzi się w strefie przyboju, to właśnie tam najczęściej prowadzi się działania oczyszczające. Jednakże strefa przyboju jest najbardziej wrażliwą częścią ekosystemu plażowego, dlatego należy maksymalnie ograniczyć liczbę przejazdów i częstotliwość czyszczenia (Möller i inni, 2021).

Badania wykazały, że plaże zarządzane są szersze od naturalnych, mają znacznie mniej roślinności, niższą bioróżnorodność, mniej naturalnych wydm oraz znacznie bardziej wyrównaną rzeźbę terenu niż plaże niezarządzane (Dugan i Hubbard, 2010). Wiele plaż jest również sztucznie uzupełnianych piaskiem jesienią i zimą, lub piasek jest przemieszczany mechanicznie z jednego miejsca na drugie, by w sezonie letnim zapewnić turystom szeroką plażę. Nie istnieją badania

koncentrujące się wyłącznie na mechanicznym wpływie pojazdów czyszczących plaże. Jednak dobrze udokumentowany jest wpływ zakłóceń ekosystemów plażowych spowodowanych rekreacyjną jazdą pojazdami terenowymi po plażach (Houser i inni, 2013). Mikroorganizmy i bezkręgowce żyjące w piasku mają utrudnioną możliwość tworzenia nowych nor lub ich już istniejące struktury ulegają zniszczeniu. W efekcie nie mogą już dalej zamieszkiwać strefy przyboju jako swojego siedliska albo, jeśli to możliwe, przenoszą się do niezakłóconych części plaży. To z kolei wpływa na liczebność i bioróżnorodność gatunków, które żywią się przedstawicielami fauny bentosowej MOO, pozbawiając je źródła pożywienia (Defeo i inni, 2009). Dodatkowo obecność maszyn oraz towarzyszący im hałas i efekt płoszenia mogą zaburzać obecność i/lub zachowanie dzikich zwierząt, np. ptaków, nawet jeśli jest to zakłócenie krótkotrwałe. Dugan i inni (2003) wykazali, że oczyszczane fragmenty plaży charakteryzowały się znacznie niższym wskaźnikiem przeżywalności roślin i ich rozmnażania po wykiełkowaniu niż obszary nieoczyszczane na tej samej plaży. W miarę spadku liczebności roślinności oraz zmniejszania się wysokości i liczby wydm, wzorce transportu piasku ulegają zmianie w sposób sprzyjający spłaszczaniu rzeźby terenu. Wydmy, MOO i roślinność działają jako bariery spowalniające przemieszczanie się piasku pod wpływem wiatru. Zanik tych elementów może uniemożliwić tworzenie się przyszłych wydm (Fairweather i Henry, 2003; Nordstrom i inni, 2006). W miarę jak plaże stają się coraz bardziej płaskie i szerokie, liczebność i różnorodność roślin spada, ponieważ roślinność potrzebuje stabilnych wydm do zakorzenienia się i wzrostu (Dugan i Hubbard, 2010). W ten sposób mechaniczne czyszczenie plaż uruchamia sprzężenie zwrotne, które potęguje spłaszczanie i poszerzanie plaż oraz zmniejszanie bioróżnorodności i liczebności roślinności.

W związku z negatywnym wpływem czyszczenia mechanicznego na ekosystemy oraz w celu zmniejszenia kosztów, zarządcy plaż stosują dwa typy strefowania: przestrzenne i czasowe. Strefowanie przestrzenne polegające na podzieleniu plaży na sekcje zarządzane i niezarządzane oznacza, że obszary niezarządzane pozostają w dużej mierze nietknięte zabiegami porządkowymi, z zachowanym istniejącym ekosystemem (Defeo i inni, 2009; Dugan i Hubbard, 2010; Vieira i inni, 2016).

Na plażach zarządzanych wyróżniono również różne metody strefowania przestrzennego. W badanych lokalizacjach zarządzanych bardziej typowe było oczyszczanie całej plaży z MOO. Sekcje niezarządzane były również wykorzystywane do tymczasowego składowania MOO usuniętego z części zarządzanej w postaci niewielkich pryzm (Griffin i inni, 2018; Morton i inni, 2015). Inną możliwością, o której wspominali ankietowani w ramach CONTRA zarządcy, było stosowanie rotacji stref (podobnie jak w rolnictwie). W takim systemie strefy można zmieniać co sezon, umożliwiając jednej części plaży regenerację po zabiegach porządkowych, podczas gdy druga byłaby użytkowana turystycznie. Należy zaznaczyć, że nie uzyskano danych potwierdzających stosowanie takiego rozwiązania w praktyce.

Strefowanie czasowe polega na ustaleniu konkretnych przedziałów czasowych dla czyszczenia plaży. Pozwala to osiągnąć podobne korzyści: ograniczenie negatywnego wpływu zabiegów porządkowych na ekosystem oraz oszczędność kosztów związanych z usuwaniem, transportem, magazynowaniem i przetwarzaniem MOO. Z uwagi na wyraźne oszczędności i praktyczność, sezonowe strefowanie czasowe było powszechne. W większości przypadków usuwanie MOO ograniczało się do głównego sezonu turystycznego (maj-wrzesień). W znacznej części badanych lokalizacji krótkoterminowe strefowanie czasowe nie odbywało się według ustalonego harmonogramu. Tam MOO usuwało się wyłącznie w razie potrzeby lub na wniosek publiczny/interesariuszy.

Małoskalowe strefowanie przestrzenne w obrębie jednej plaży było mniej powszechne i stosowane tylko w nielicznych lokalizacjach. W kilku niemieckich lokalizacjach badawczych, gdzie pobierano dzienną opłatę plażową, częstotliwość czyszczenia plaży była wyższa.

Na plażach, które nie były strefowane ani czasowo, ani przestrzennie, wszystkie lokalizacje codziennie zbierające MOO oczyszczały również całą plażę. MOO zbierany był także z wody, zanim osiągnął brzeg, w dziewięciu lokalizacjach w Szwecji, Danii, Estonii i Niemczech. W większości krajów RMB praktyka ta nie jest dozwolona prawnie. Wiele lokalizacji deklarowało użycie kombinacji sprzętu mechanicznego. Najczęściej spotykaną kombinacją jest użycie ciągnika z widłami i grabiami (Möller i inni, 2021).

Transport, magazynowanie i przetwarzanie MOO zdecydowanie stanowią czynniki kosztotwórcze.

W przypadku transportu istotnym czynnikiem jest waga. Zarządcy mogą pozwolić, aby MOO wyschły na plaży i/lub zadbać o oddzielenie piasku od MOO przed jego wywiezieniem. W ten sposób nie tylko dbają o ochronę wybrzeża, ale również oszczędzają na wadze materiału do przetransportowania, a więc i na kosztach transportu. Kolejnym sposobem na oszczędności jest skrócenie dystansu do miejsca magazynowania. W zależności od ilości MOO i wyników oceny oddziaływania na środowisko, mogą wykorzystać zmodyfikowane obiekty, które pierwotnie nie były przeznaczone do jego przechowywania.

W przypadku magazynowania MOO, występują głównie dwie opcje: składowanie na niezagospodarowanym odcinku plaży, co umożliwia schnięcie materiału oraz transport do specjalnego obiektu magazynowego. Pierwsza opcja jest często korzystniejsza dla środowiska i tańsza, druga ułatwia dalsze przetwarzanie i ponowne użycie.

W aspekcie przetwarzania, ważnym pierwszym krokiem jest opracowanie sensownej strategii, zamiast po prostu wyrzucać materiał nadający się do ponownego użycia, co prawdopodobnie jest najczęstszym schematem działań. Już na etapie zbioru należy zaplanować działania w taki sposób, aby ułatwiał dalsze przetwarzanie – np. reagować szybko po pojawieniu się świeżego materiału i oddzielać jego różne, możliwe do zagospodarowania frakcje, które następnie mogą być skutecznie przetwarzane w dedykowanych instalacjach. To uczyni każdą opcję przetwarzania bardziej opłacalną. W tym celu zarządcy muszą przyjąć sposób myślenia, że mają do czynienia z zasobem, a nie odpadem (Chubarenko i inni, 2021; Möller i inni, 2021).

3.2. Ponowne wykorzystanie

Organy rządowe aktywnie wspierają wdrażanie zasad niebieskiej i cyrkularnej gospodarki w celu promowania zrównoważonego zarządzania zasobami w obliczu globalnych wyzwań, takich jak zmiana klimatu i przemiany gospodarcze (Komisja Europejska, 2021). MOO, czyli obecnie niedostatecznie wykorzystywana biomasa organiczna, wykazuje znaczny potencjał jako cenny zasób w wielu zastosowaniach w ramach gospodarki o obiegu zamkniętym, między innymi w ochronie wybrzeży czy w produkcji biogazu (Chubarenko i inni, 2021; Macreadie i inni., 2017; Villares i inni, 2016).

Co więcej, MOO wykazuje obiecujące właściwości wykraczające poza konwencjonalne zastosowania, może być stosowany jako nawóz glebowy oraz biostymulant dla roślin, wspierając działania na rzecz zwiększenia zrównoważenia rolnictwa i ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko (Villares i inni, 2016; Illera-Vives i inni, 2013).

W ostatnim czasie rośnie zainteresowanie wprowadzaniem MOO wyrzucanych na brzeg do gleb, co jest zgodne z unijnymi strategiami, takimi jak Europejski Zielony Ład (Fetting, 2020). Celem tego podejścia jest zwiększenie zawartości organicznego węgla w glebie, co przyczynia się do poprawy jakości gleby i promuje zrównoważone rolnictwo (Montanarella i Panagos, 2021). Badania wykazały, że zarówno surowe, jak i kompostowane makroalgi korzystnie wpływają na fizyczne i chemiczne właściwości gleby (Illera-Vives i inni, 2015), a także zwiększają ogólną aktywność mikrobiologiczną (Wang i nii, 2016, 2018) oraz stanowią źródło składników odżywczych dla pożytecznej bioty glebowej (Butt i inni, 2020).

Niemniej jednak zastosowanie makroalg w rolnictwie wymaga dokładnej oceny z uwagi na naturalne zróżnicowanie ich profilu składników odżywczych oraz potencjalny wpływ na zdrowie gleby i roślin. Aspekty te były dotychczas słabo zbadane. Konieczne są rygorystyczne analizy w celu określenia potencjału nawozowego różnych produktów pochodzących z makroalg i zapewnienia ich optymalnej integracji z agroekosystemami. Tak kompleksowe podejście jest kluczowe dla maksymalizacji produktywności rolnictwa przy jednoczesnym ograniczeniu ryzyka środowiskowego związanego ze współczesnymi praktykami zarządzania składnikami odżywczymi.

W literaturze można znaleźć różne metody zrównoważonego przetwarzania MOO, w tym:
-produkcję biowęgla z MOO (Chubarenko i inni, 2021);
-MOO jako materiał kompostowy w biopokrywach składowisk odpadów (Chubarenko i inni, 2021);
-wykorzystanie MOO jako środków odnowy wydm (Menicagli i inni, 2025; Chubarenko i inni, 2021);
-odzysk termiczny z MOO (Kalmar, Szwecja) (Chubarenko i inni,2021);
-MOO jako wsparcie biopaliw nowej generacji (Barbot i inni, 2016; Koçer i ¨Ozçimen, 2018; Ris´en i inni, 2017, 2014; Rudovica i inni 2021; Burlakovs i inni, 2022)
-MOO jako substancja biostymulująca (Khan i inni, 2009; Sharma i inni, 2014)
-MOO jako nawóz (Illera-Vives i inni, 2013; Madej´on i inni, 2022; Michalak i inni 2017; Pardilh´o i inni 2023; Sousa i inni, 2022; Villares i inni, 2016 Chubarenko i inni, 2021).

Na obszarze RMB istnieje bardzo niewiele przykładów partnerstw publiczno-prywatnych dotyczących MOO, które można uznać za dobre praktyki. Znalezione informacje potwierdzają, współpracę w Solrød w Danii, gdzie zarządcy plaży dostarczają MOO do lokalnej biogazowni, która przetwarza je na energię oraz w Niemczech i na wyspie Poel, gdzie lokalna firma nawozowa, rozwijała działalność gospodarczą opartą na MOO. Firma ta nawiązała współpracę z lokalnymi gminami, w tym z Poel i przetwarzała MOO z czterech plaż (w czterech gminach) w promieniu ok. 50km, przekształcając MOO w różne produkty poprawiające jakość gleby.

Estonia posiada doświadczenie w zarządzaniu rzadkim zbiorowiskiem krasnorostów (*Furcellaria lumbricalis* i C*occotylus truncates*) występującym w Zachodnioestońskim Morzu Archipelagowym, Estonii oraz Morzu Bałtyckim. Surowiec pozyskiwany jest zarówno poprzez trałowanie, jak i zbiór wyrzuconych na brzeg alg, z których lokalna firma Est-Agar AS produkuje furcellaran (anionowy, częściowo siarczanowany polisacharyd (E407)) (Möller i inni, 2021).

Oczyszczanie zarządzanych plaż z MOO to zaledwie początek rozbudowanego łańcucha procesów recyklingowych. Polityczny cel uczynienia gospodarki bardziej zrównoważoną, presja społeczna na dywersyfikację gospodarki przybrzeżnej RMB poza turystyką oraz rosnące zapotrzebowanie konsumentów na naturalne surowce sprawiają, że poszukiwanie sensownych ścieżek recyklingu MOO staje się coraz bardziej aktualne.

Rozdział 4. Cel, tezy i zakres pracy

Celem głównym badań była ocena możliwości zastosowania ZT, dotychczas wykorzystywanych do odwadniania i mineralizacji osadów ściekowych, do przetwarzania MOO. W badaniach skoncentrowano się przede wszystkim na: (1) ocenie podatności przetwarzanego materiał morskich odpadów organicznych (PMOO) i przetwarzanego materiału moskich odpadów organicznych zmieszanych z kompostem (PMOO+K) na odwadnianie, (2) ocenie procesu mineralizacji w PMOO i PMOO+K, (3) ocenie jakości przetwarzanego materiału (PMOO i PMOO+K) i odpadów procesu (tj. odcieków) ze ZT.

Analizie poddano właściwości materiału przetwarzanego (PMOO i PMOO+K), takie jak:
-potencjalne właściwości nawozowe, do których należą zawartość: suchej masy, materii organicznej, azotu Kjeldahla (N_{Kj}) i P_{og};
-potencjalna toksyczność: zawartość mikrozanieczyszczeń w tym: metali ciężkich, WWA, ftalanów, pestycydów, PFAS oraz ocena toksyczności poprzez wykonanie testu Microtox
-zmienności liczebności wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów, w celu oceny bezpieczeństwa sanitarnego.
Na tej podstawie możliwe było wykonanie oceny tego materiału jako potencjalnego materiału strukturotwórczego lub wykorzystania do innych celów nierolniczych.
Dodatkowo badając odcieki z ZT sprawdzono potencjalny wpływ przetwarzania tego typu odpadów organicznych na środowisko wodne tj. potencjalny odbiornik powstających odcieków, poprzez analizę podstawowych parametrów jakości (chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChzT), N_{og}, P_{og}, N-NH_4^+, azot azotynowy / azot w formie azotynów (N-NO_2^-), azot azotanowy / azot w formie azotanów (N-NO_3^-), P-PO_4^{3-}), stężeń PFAS, liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów jak również ocenę toksyczności na podstawie Microtox oraz testów z użyciem: *Artemia salina, Thamnocephalus platyurus, Heterocypris incongruens.*

Aby zrealizować cel główny rozprawy, należało rozwiązać kilka problemów naukowych (P.N.), które sformułowano w postaci poniższych pytań:
P.N.1 W jaki sposób zmienia się zawartość suchej masy w MOO i materiale morskich odpadów organicznych zmieszanych z kompostem (MOO+K) poddanych przetwarzaniu w pilotażowym ZT?
P.N.2 Jakie zmiany zachodzą w zawartości materii organicznej podczas przetwarzania MOO i MOO+K w ZT?
P.N.3 Jakie zmiany zawartości związków biogennych (N_{Kj} i P_{og}) zachodzą podczas przetwarzania MOO i MOO+K w ZT?
P.N.4 Jakie zawartości mikrozanieczyszczeń: metali ciężkich, WWA, ftalanów, pestycydów i PFAS występują w badanym materiale?
P.N.5 Czy materiał przetwarzany w ZT wykazuje potencjalną toksyczność?
P.N.6 Czy materiał przetwarzany w ZT spełnia wymagania dla surowców wykorzystywanych w rolnictwie bądź rekultywacji?
P.N.7 Jakie są parametry odcieków powstających podczas przetwarzania MOO i MOO+ K w ZT oraz czy mogą mieć potencjalnie szkodliwy wpływ na środowisko?
P.N.8 Jakie warianty przetwarzanego materiału (PMOO czy PMOO+K) wykazują wyższą zawartość suchej masy oraz niższą zawartość materii organicznej, a więc są bardziej podatne na odwadnianie i mineralizację?
P.N.9. Jakie grupy mikororoganizmów występują w materiale PMOO i PMOO+K oraz za jakie procesy odpowiadają?

W pracy postawiono następujące tezy, a ich weryfikacji dokonano na podstawie przeprowadzonych badań i analizy wnyków, które odpowiadają na postawione powyżej pytania naukowe :

1. ZT, stosowane dotychczas głównie do przetwarzania osadów ściekowych, mogą być efektywnie wykorzystane do odwadniania i mineralizacji MOO. Procesy zachodzące w ZT umożliwiają istotny wzrost zawartości suchej masy oraz obniżenie zawartości materii organicznej w przetwarzanym materiale (PMOO i PMOO+K).
2. Materiał przetwarzany w ZT (PMOO i PMOO+K) charakteryzuje się zawartością N_{Kj} i P_{og}, które nadają mu potencjalne właściwości nawozowe. Zawartość mikrozanieczyszczeń w tym: metali ciężkich, WWA, ftalanów, pestycydów i PFAS, mogą decydować o ograniczeniach w zakresie potencjalnego wykorzystania materiału z ZT.
3. Przetwarzanie materiału MOO oraz MOO+K za pomocą ZT nie powoduje zagrożenia dla środowiska.

Aby zrealizować podstawowy cel pracy zaprojektowano oraz wybudowano pilotażowy obiekt ZT. ZT regularnie zasilano MOO oraz MOO+K a następnie wykonywano badania. Do zakresu badań należała:

1. Analiza zmian podstawowych parametrów takich jak: sucha masa, materia organiczna, w trakcie przetwarzania materiału wsadowego w pilotażowym ZT.
2. Ocena odwadniania i mineralizacji przetwarzanego materiału (PMOO i PMOO+K).
3. Analiza i ocena zawartości N_{Kj} i P_{og} wpływających na potencjalne właściwości nawozowe materiału przetwarzanego w ZT (PMOO i PMOO+K) oraz porównanie uzyskanych wyników z wymaganiami dla materiałów nawozowych.
4. Analiza zawartości mikrozanieczyszczeń: metali ciężkich, WWA, ftalanów, pestycydów i PFAS, analiza zmian liczeności wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów oraz potencjalnej toksyczności materiału przetwarzanego w ZT (PMOO i PMOO+K).
5. Ocena możliwości zastosowania materiału z ZT (PMOO i PMOO+K) na podstawie analizy zawartości mikrozanieczyszczeń, liczebności bakteri wskaźnikowych i grzybów oraz toksyczności.
6. Badanie podstawowych parametrów odcieków tj. ChzT, N_{og}, P_{og}, $N\text{-}NH_4^+$, $N\text{-}NO_2^-$, $N\text{-}NO_3^-$, $P\text{-}PO_4^{3-}$ oraz ich analiza pod kątem wpływu odcieków na jakość wód powierzchniowych, jak również na ocenę przebiegu procesów w złożu.
7. Identyfikacjia i ocena zbiorowisk mikoroogranizmów odpowiedzialnych za procesy zachodzące w materiale PMOO i PMOO+K.

Należy podkreślić, że harmonogram badań z uwagi na badania prowadzone w warunkach rzeczywistych zależał od występowania (pojawiania się na brzegu) MOO.

Graficzne przedstawienie wykonanych badań wraz z przyporządkowaniem pytań do rozwiązania problemu naukowego przedstawiono na Rys. 4.1

materiał badań			badane parametry																
			zawartość							liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów	badania toksykologiczne	pH	stężenie						
			suchej masy	materii organicznej	N_{Kj}	P_{og}	metali ciężkich	WWA, ftalanów oraz pestycydów	PFAS				$ChzT_{Cr}$	N_{og}	$N\text{-}NO_2$	$N\text{-}NO_3$	$N\text{-}NH_4$	P_{og}	$P\text{-}PO_4$
próbki	fazy stałej	MOO	+	+	+	+		+	+	+									
		kompost							+	+	+								
		materiał przetwarzany: PMOO (A, B, D, E, G); PMOO+K (C, F, H)	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
		materiał z profilu ZT, pobierany w 2 pkt: (1) materiał przetwarzany (2) materiał wypełnienia (filtr)	+	+	+	+		+	+										
	fazy ciekłej	woda morska							+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
		odcieki ze złoża A-D i E-H							+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

- Ocena procesów odwadniania i mineralizacji P.N.1 + P.N.2
- Ocena właściwości nawozowych materiału przetwarzanego w ZT (PMOO i PMOO+K) P.N.1 + P.N.2 + P.N.3
- Bezpieczeństwo ekologiczne i toksykologiczne P.N.5 + P.N.6
- Potencjalny wpływ ZT na środowisko P.N.7
- Możliwości zastosowania materiału przetwarzanego w ZT (PMOO i PMOO+K) P.N.4 + P.N.5 + P.N.6
- Porównanie przetwarzania różnych wsadów surowcowych P.N.8
- Ocena zbiorowisk mikroorganizmów w ZT P.N.9

Rys. 4.1 Schemat przeprowadzonych badań (opracowanie własne)

Rozdział 5. Metodyka

5.1. Obiekt badań

Obiekt pilotażowy ZT został zaprojektowany w celu przetestowania możliwości przetwarzania MOO zbieranych z wód przybrzeżnych i plaży w Rzucewie. Działanie obiektu opiera się na wykorzystaniu procesów odwadniania i mineralizacji, które zachodzą podobnie jak w naturalnych mokradłach (Nielsen i Cooper, 2011). Obiekt usytuowano na terenie oczyszczalni ścieków (OŚ) w Swarzewie ze względu na niedaleką odległość od punktu zbiórki materiału do badań, która wynosi około 14 km, co pokazano na Rys. 5.1.



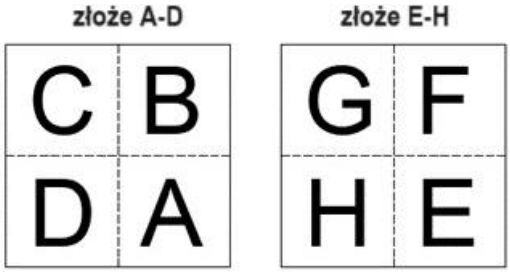
Rys. 5.1 Lokalizacja obiektu pilotażowego oraz punktu zbiórki materiału do badań (opracowanie własne na podstawie google maps: https://www.google.com/maps/place/Rzucewo/@54.6507477,18.3705018,11.79z/data=!4m6!3m5!1s0x46fdae12b54807f7:0xb72c50fe1141f153!8m2!3d54.6861279!4d18.4629113!16s%2Fm%2F05mtpt9?entry=ttu&g_ep=EgoyMDI0MTIxMS4wIKXMDSoASAFQAw%3D%3D)

W wyborze miejsca usytuowania obiektu pilotażowego kierowano się bezpieczeństwem, teren OŚ jest monitorowany i chroniony przed dostępem dla przypadkowych osób (Rys. 5.2). Należy zaznaczyć, że ZT może być usytuowane w każdej możliwej lokalizacji, ze względu na swój estetyczny wygląd wpisujący się w krajobraz (Sobczyk i Sypuła, 2011), jednak w przypadku badań naukowych zdecydowano się na zlokalizowanie obiektu na terenie zamkniętym.



Rys.5.2 Usytuowanie obiektu pilotażowego na terenie Oczyszczalni Ścieków w Swarzewie (opracowanie własne na podstawie: http://www.sws-swarzewo.pl/o-firmie/)

Obiekt pilotażowy składa się z dwóch sześciennych zbiorników wykonanych z tworzywa sztucznego o wymiarach 1mx 1m x 1m, usytułowanych na drewnianych paletach. Każdy zbiornik podzielono na cztery części, przy użyciu ścianek z plexi, co daje łącznie osiem kwater do badań (A-H) (Rys. 5.3).



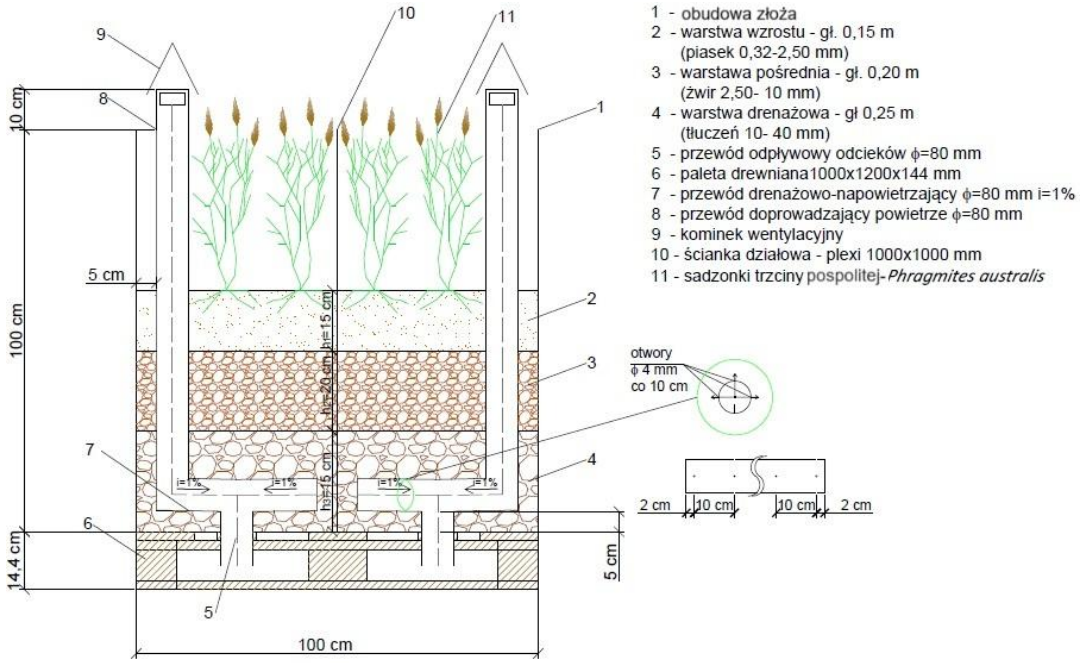
Rys. 5.3 Podział złóż na kwatery (opracowanie własne)

Wypełnienie złoża, zaprojektowano na podstawie wytycznych Brixa i składało się z trzech warstw filtracyjnych (Rys. 5.4):
-warstwa wzrostu, znajdująca się w górnej części kwatery- piasek o uziarnieniu 0,32-2,5mm, o miąższości 15cm±20%;
-warstwa pośrednia wykonana ze żwiru o uziarnieniu 2,5-10mm, o miąższości 20cm±20%;
-warstwa drenażowa (najgłębsza), wykonana z tłucznia o uziarnieniu 10-40mm, o miąższości 25cm±20%.



Rys. 5.4 Materiał wykorzystany w warstwie filtracyjnej: piasek, żwir, tłuczeń (foto. A. Kupczyk)

Każdy z użytych materiałów tworzących warstwy filtracyjne został kilkukrotnie wypłukany, w celu usunięcia znajdującej się w nim frakcji ilastych. Nad wypełnieniem pozostawiono wolną przestrzeń na materiał do planowanych zasileń złoża (Rys. 5.5) .



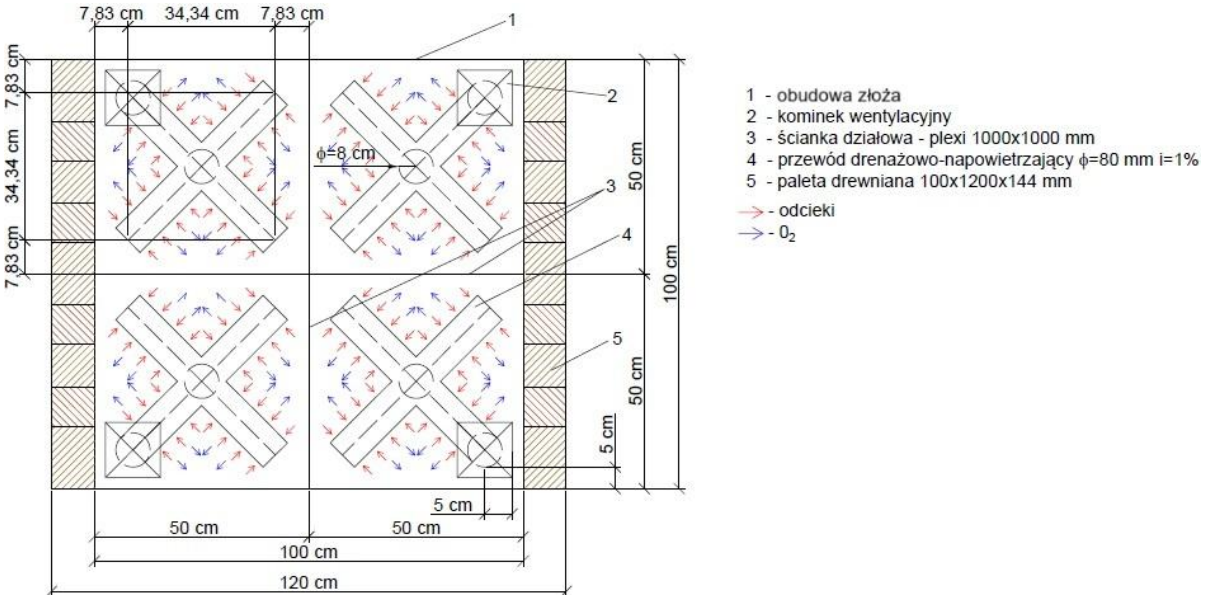
Rys. 5.5 Przekrój poprzeczny złoża (opracowanie własne)

W warstwie wzrostu zostały nasadzone sadzonki trzciny pospolitej (*Phragmites australis*) (Rys. 5.6).



Rys. 5.6 Pojedyncza sadzonka *Phragmites australis* (foto A. Kupczyk)

W każdej części- kwaterze żłoża: cztery sadzonki *Phragmites australis*. W warstwie drenażowej, wykonano drenaż, zbierający odcieki, jak również zapewniający napowietrzanie oraz wentylację systemu, dla każdej ¼ części zbiornika. Drenaż o ϕ=80 mm, perforowany otworami ϕ=4mm i i=1% w kierunku przewodu odprowadzającego, został poprowadzony tak, aby zbierał osobno odcieki z każdej części zbiornika, przy użyciu giętkiej rury połączonej z drenażem (Rys. 5.7). Powyżej zaprojektowanej wysokości systemu drenarskiego, zamontowano kominki wentylacyjne, gwarantujące stały dopływ powietrza (opracowanie własne na podstawie Uggetti i inni, 2010).



Rys. 5.7 Przekrój podłużny przez złoże (opracowanie własne)

Obiekt powstał w listopadzie 2019 roku (Rys. 5.8). Po okresie zimowym okazało się, że w skutek ujemnych temperatur, doszło do nieszczelności na łączeniach ścianek rozdzielających kwatery. W związku z przeciekami i mieszaniem się odcieków w poszczególnych kwaterach zmieniono pierwotny plan pobierania odcieków z każdej kwatery osobno, na pobieranie jednej uśrednionej próbki dla zbiornika.



Rys.5.8 Gotowy obiekt pilotażowy ZT do testowania możliwości przetwarzania MOO i MOO+K (foto. A. Kupczyk)

5.2. Materiały badań

Materiał badań stanowił:

-surowy MOO;
-kompost wykorzystywany przy zasileniach niektórych kwater (C, F, H) ZT;
-materiał przetwarzany w złożu: PMOO i PMOO+K;
-materiał pobrany z profilu pionowego ZT;
-woda morska;
-odcieki ze złoża A-D i E-H .

Każdorazowo surowy MOO wykazywał inne cechy wyglądu (Rys.5.9) i zapachu mogące świadczyć o różnym stopniu rozkładu.



Rys. 5.9 Wizualizacja różnicy surowego substratu MOO (foto. A. Kupczyk)

MOO trafiający do kwater: C,F,H był mieszany z kompostem (Rys.5.10) pochodzącym z OŚ, który wyprodukowano poprzez stabilizację tlenową osadów ściekowych w pryzmach kompostowych.



Rys. 5.10 Kompost z pryzm kompostowych OŚ w Swarzewie (foto A. Kupczyk)

Średnie wartości podstawowych parametrów kompostu z okresu 3 miesięcy (Tab. 5.1) udostępnione przez OŚ w Swarzewie.

Tab 5.1 Podstawowe parametry kompostu produkowanego poprzez stabilizację tlenową, dane otrzymane od OŚ

Podstawowe parametry kompostu produkowanego w OŚ w Swarzewie (uśrednione wartości dla 3 miesięcy)									
pH	Sucha masa	Materia organiczna	N_{Kj}	$N\text{-}NH_4^+$	P_{og}	Ca	Pb	Cd	Cr
[-]	[%]	[% s.m.]	[% s.m.]	[% s.m.]	[% s.m.]	[% s.m.]	[mg/kg s.m.]	[mg/kg s.m.]	[mg/kg s.m.]
6,2	59	54,8	3,6	0,2	2,9	3	8,3	0,58	15,6

W okresie poboru surowego MOO do badań i dostarczania go do pilotażowego ZT, pobierano również materiał przetwarzany w złożu (PMOO- kwatera: A, B, D, E, G oraz PMOO+K- kwatera: C, F, H) w celu określenia zmienności podstawowych parametrów.

Materiał pobierany z profilu pionowego złoża wykonywano dla każdej z kwater w 2 punktach:
(1) materiału przetwarzanego;
(2) filtra.

Wodę morską pobrano kilkukrotnie w celu określenia jej podstawowych parametrów, jako materiału odniesienia w stosunku do odcieków i oceny ich potencalnego wpływu na środowisko.

Odcieki pobierano w celu określenia wpływu pilotażowego ZT na środowisko oraz oceny zachodzących w nim procesów.

5.3. Reżim zasilania i pobór próbek

5.3.1. Próbki fazy stałej

Surowy MOO zbierano ręcznie lub/i przy użyciu podbieraka (Rys. 5.11), z przybrzeżnych wód i plaży w Rzucewie. W celu zasileń ZT materiał MOO zbierano do 10-litrowych wiader, a w celu badań surowego materiału do jałowych 1-litrowych słoików. Z uwagi na okresowe, trudne do przewidzenia pojawianie się materiału w okresie 3 lat pobrano następującą liczbę probek : w 2020- 6 pobrań, w 2021- 5 pobrań, w 2022- 3 pobrania.



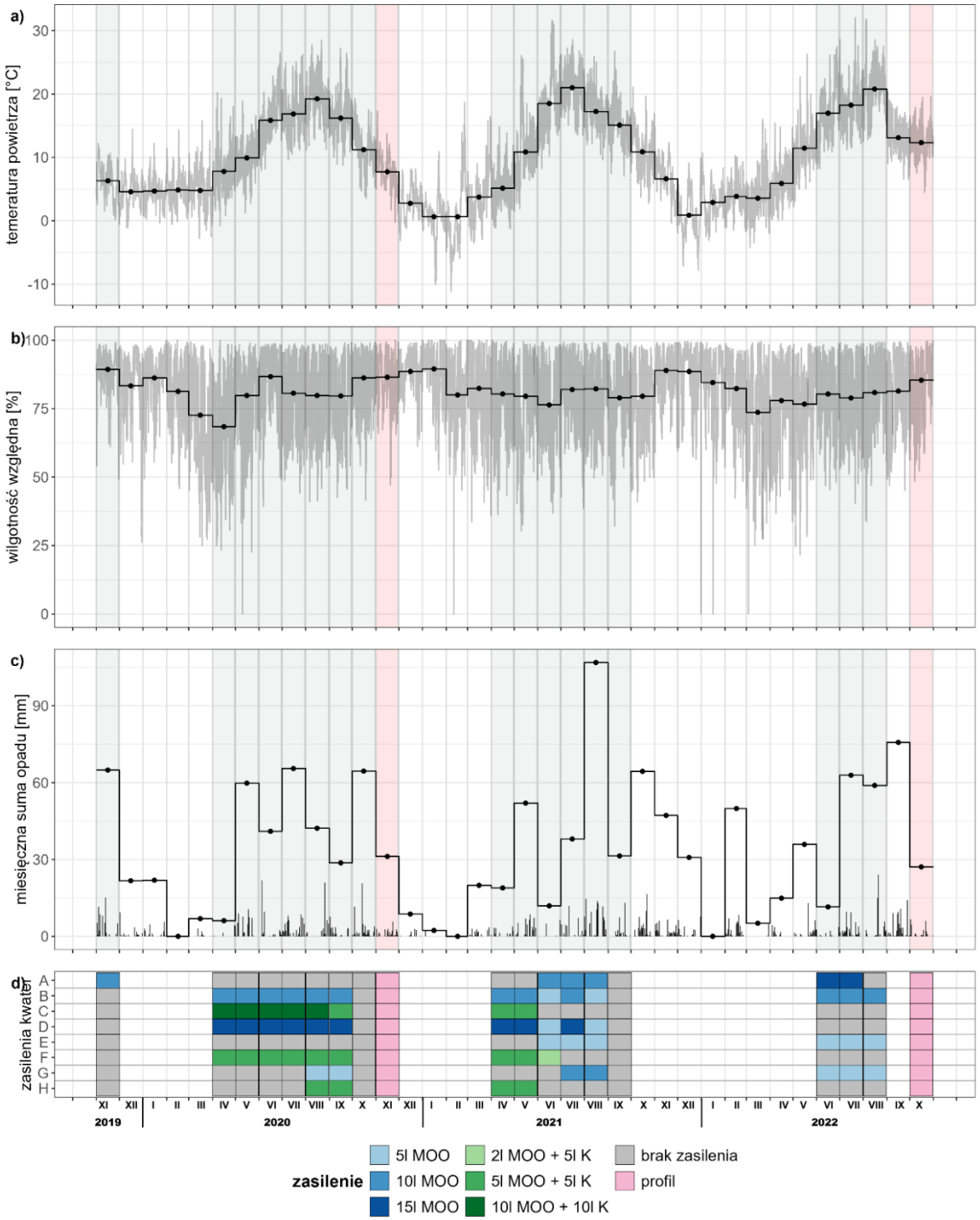
Rys. 5.11 Zbieranie materiału do badań z wód przybrzeżnych plaży w Rzucewie (fota A. Kupczyk)

Podstawowe miejsce zbiórki materiału- Rzucewo, wybrano ze względu na zbieżność naturalnych i antropogenicznych czynników, takich jak:
1. Ukształtowanie wybrzeża: Rzucewo znajduje się w rejonie, gdzie charakterystyczne są zatokowe fragmenty wybrzeża, w tym Zatoka Pucka. Takie formacje sprzyjają akumulacji materiału organicznego i nieorganicznego niesionego przez fale, ze względu na ograniczony odpływ i naturalne „pułapki" dla unoszącego się materiału.

2. Warunki hydrodynamiczne**:** W Zatoce Puckiej i jej okolicach występują relatywnie spokojne warunki hydrodynamiczne. Wody są płytkie, co ogranicza prędkość prądów morskich, ułatwiając osadzanie się morskiego materiału wzdłuż brzegu.
3. Skład i źródło materiału morskich odpadów**:** składają się głównie z obumarłych roślin morskich, makroalg, fragmentów trawy morskiej, a także zanieczyszczeń antropogenicznych. Rzucewo znajduje się blisko obszarów, w których intensywnie rozwijają się makroalgi i inne rośliny morskie (np. w rejonie Zatoki Puckiej).
4. Wpływ czynników antropogenicznych**:** W rejonach silnie oddziałujących z działalnością człowieka, takich jak Zatoka Pucka, obserwuje się wzmożoną akumulację materiału morskich odpadów. Możliwe źródła zwiększające intensywność rozwoju roślinności morskiej to spływy ścieków czy wpływ rolnictwa, które zwiększają produktywność ekosystemu i ilość odpadów organicznych wyrzucanych na brzeg.
5. Wiatr i fale: Dominujące kierunki wiatrów i falowania w tym regionie Bałtyku mogą przyczyniać się do transportu i deponowania materiału w Rzucewie. Lokalizacja w stosunku do tych czynników determinuje ilość materiału wyrzucanego na plażę (Chubarenko i inni, 2021).

Podczas kampanii badawczej, do poszczególnych kwater złoża A-D i E-H dostarczano ręcznie różne ilości i rodzaj materiału wsadowego: MOO / MOO+K. Okres zasileń obejmuje lata 2019-2022. W tym okresie wykonano łącznie 15 zasileń:
-w 2019 roku- 1 zasilenie,
-w 2020 roku- 6 zasileń,
-w 2021 roku- 5 zasileń,
-w 2022 roku- 3 zasilenia.

Rys. 5.12 przedstawia warunki pogodowe panujące na najbliższej stacji meteorologicznej (Rozewie) w okresie badań: a) temperatura powierza, b) wilgotność względna, c) miesięczna suma opadu oraz ilość i materiał dostarczany w całym okresie badań do poszczególnych kwater: d) zasilenia kwater. W przypadku wykresów pogodowych, pogrubiona czarna linia z punktami oznacza średnią miesięczną (temperatura powietrza, wilgotność względna), a w przypadku opadu sumę miesięczną opadów. Cienka linia przedstawia wartości codzienne (średnie/sumy dobowe). Wykres zasileń przedstawia za pomocą koloru typ zasilenia z uwzględnieniem kompostu, lub brak zasilenia. Kolor szary oznacza brak zasilenia. Kolor różowy oznacza pobór materiału z profilu.



Rys. 5.12 Wykres zmienności warunków pogodowych, panujących na najbliższej stacji meteorologicznej (Rozewie) w okresie badań: a) temperatura powierza, b) wilgotność względna, c) miesięczna suma opadu oraz ilość i materiał dostarczany w całym okresie badań do poszczególnych kwater: d) zasilenia kwater (opracowanie własne na podstawie danych z IMGW oraz własnych)

Próbki PMOO i PMOO+K z kwater ZT pobierane były co miesiąc w okresie zasileń ZT do jałowych pojemników o objętości 1l. W przypadku, gdy próbki w kwaterach były niejednorodne, pobierane były wszystkie typy występujących frakcji, z czterech różnych punktów, które później uśredniano. Próbki pobierano powierzchniowo, do około 5cm w głąb. Pobór próbek wykonywano ręcznie. Tab. 5.2 prezentuje poszczególną liczbę pobrań materiału do badań podstawowych parametrów w okresie 2020-2022.

Tab. 5.2 Liczba pobrań materiału do badań podstawowych z poszczególnych kwater ZT

Rok	Kwatera							
	A	B	C	D	E	F	G	H
2020	5	6	7	6	0	5	2	2
2021	3	6	6	6	3	6	3	6
2022	3	3	3	3	3	3	3	3
Suma	11	15	16	15	6	14	8	11

Próbki materiału z profilu pionowego złoża o objętości około 200ml pobierano za pomocą specjalnej sondy i umieszczano w sterylnych plastikowych pojemnikach. Próbki pobierano poziomo w czterech punktach na kwaterę i kolejno uśredniano.

5.3.2. Próbki fazy ciekłej

Wodę morską pobrano z wód przybrzeżnych plaży w Rzucewie w sierpniu 2020 roku oraz w czerwcu 2021 roku. Próbki wody morskiej pobierane były czerpakiem, który był najpierw przepłukany pobieraną cieczą i przelewane bezpośrednio do jałowych butelek, które natychmiast zamykano korkiem trzymanym w czasie pobierania próbki w ręce przez kapturek, dolną częścią do dołu, chroniąc go przed zanieczyszczeniem.

Odcieki ze złoża A-D i E-H pobierane (Rys. 5.13) były bezpośrednio przed zasileniem oraz po zasileniu kwater danego złoża w okresach zasileń (wiosna-lato). W okresach wstępowania wysokiej temperatury powietrza oraz niskich opadów (Rys. 5.12), okazało się, że odcieki pobierane przed i po dostarczeniu materiału do kwater złoża, nie pojawiały się, a więc pobór próbek był niemożliwy. Gdy odcieki występowały, próbki pobierane były do cylindrów, a następnie do jałowych pojemników.



Rys. 5.13 Pobór odcieków do badań (foto A. Kupczyk)

Pobierano po dwie uśrednione próbki dla złoża A-D i E-H: bezpośrednio przed dostarczeniem świeżego materiału oraz zaraz po zasileniu, kiedy uruchamiał się odpływ ze złoża wskutek dostarczenia świeżego substratu.

Tab. 5.3 prezentuje liczbę poborów próbek do badań jakości odcieków w latach 2020-2022.

Tab. 5.3 Ilość pobrań odcieków z ZT z uwzględnieniem czasu poboru próbki

ZŁOŻE		A-D		E-H	
Typ pobrania odcieków		Bezpośrednio przed zasileniem	Bezpośrednio po zasileniu	Bezpośrednio przed zasileniem	Bezpośrednio po zasileniu
Data					
Rok	Miesiąc				
2020	IV	NIE	TAK	NIE Złoże niezasilane brak odcieków	NIE Złoże niezasilane brak odcieków
	V	TAK	TAK	TAK	TAK
	VI	TAK	TAK	TAK	TAK
	VII	TAK	TAK	TAK	TAK
	VIII	TAK	NIE W związku z wysokimi temperaturami panującymi na polskim wybrzeżu Bałtyku- brak odcieków		
	IX	TAK	TAK	NIE W związku z niskimi opadami atmosferycznymi oraz wysokimi temperaturami panującymi na polskim wybrzeżu Bałtyku- brak odcieków	TAK
	X	TAK	NIE Nie wykonano zasilenia świeżym materiałem- brak MOO- nie pobierano odcieków	TAK	NIE Nie wykonano zasilenia świeżym materiałem- brak MOO- nie pobierano odcieków
2021	IV	TAK	NIE Brak odcieków	TAK	NIE Brak odcieków
	V	TAK	TAK	TAK	Brak odcieków
	VI	TAK	TAK	TAK	TAK
	VII	NIE Brak odcieków	NIE Brak odcieków	NIE Brak odcieków	NIE Brak odcieków
	VIII	TAK	TAK	TAK	TAK
	IX	TAK	NIE Nie wykonano zasilenia świeżym materiałem- brak MOO- nie pobierano odcieków	TAK	NIE Nie wykonano zasilenia świeżym materiałem- brak MOO- nie pobierano odcieków
2022	VI	NIE Złoże przesuszone- brak odcieków			
	VII	NIE Złoże przesuszone- brak odcieków			
	VIII	TAK	NIE Nie pobierano odcieków	TAK	NIE Nie pobierano odcieków
	X	NIE Nie pobierano odcieków			
Łącznie 2020		6	5	4	4
Łącznie 2021		5	3	5	2
Łącznie 2022		1	0	1	0
Łącznie 2020-2022		**12**	**8**	**10**	**6**

5.4. Metodyka oznaczeń

5.4.1. Próbki fazy stałej

Do próbek fazy stałej zalicza się surowy MOO, materiał przetwarzany w złożu: PMOO, PMOO+K, materiał z profilu pionowego złoża z 2 punktów: materiał przetwarzany i wypełnienie złoża (piasek) oraz kompost pochodzący z OŚ.

W surowym MOO jak również w PMOO i PMOO+K w poszczególnych kwaterach ZT wykonywano comiesięczne (w okresie występowania glonów) oznaczenia suchej masy, materii organicznej, N_{Kj}, P_{og}. W materiale z profilu pionowego wyżej wymienione oznaczenia wykonano w listopadzie 2020 roku oraz październiku 2022 roku.

Dodatkowo wykonano oznaczenia zawartości:

-10 wybranych metali ciężkich: żelazo (Fe), Zn, Cd, mangan (Mn), nikiel (Ni), Cr, kobalt (Co), miedź (Cu), Pb, Hg dla materiału PMOO i PMOO+K w okresie od maja do października 2020 roku;

-16 WWA, 11 ftalanów i 20 pestycydów dla surowych MOO, PMOO i PMOO+K pobranych w październiku 2021 roku oraz dla materiału pobranego z profilu złoża w dwóch punktach: materiał przetwarzany oraz wypełnienie złoża (piasek) w październiku 2020 oraz kwietniu i październiku 2021.

-związków PFAS: dla MOO pobieranego w kwietniu, maju i lipcu 2021, dla materiału PMOO i PMOO+K pobieranego co miesiąc od kwietnia do lipca 2021 roku, dla materiału z profilu pionowego w lipcu 2021 oraz dla kompostu- próbek pobranych w kwietniu 2021,

Wykonano również badania:

-liczebności wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów dla MOO, PMOO I PMOO+K pobieranych co miesiąc od kwietnia do lipca 2021 roku oraz kompostu wykorzystywanego do zasileń kwater: C, F, H w kwietniu i maju 2021;

-toksyczności dla PMOO i PMOO+K oraz kompostu z kwietnia 2021.

Oznaczenia suchej masy, materii organicznej, N_{Kj}, i P_{og} wykonano zgodnie z obowiązującymi normami podanymi w Tab. 5.4.

Tab. 5.4 Oznaczenia podstawowych parametrów próbek fazy stałej i odpowiadająca im norma prawna

Oznaczenie	Norma
Sucha masa	**PN-EN 12880:2004**
Materia organiczna	**PN-EN 15935:2022-01**
N_{Kj}	**PN-EN 16169:2012**
P_{og}	**PN-EN 14672:2006**

Zawartość suchej masy

Oznaczenie suchej masy w próbkach wykonywano zgodnie z Normą **PN-EN 12880: 2004-** określającą metodykę oznaczania suchej masy w osadach ściekowych.

Metodyka oznaczania suchej masy polega na dokładnym procesie suszenia próbek w suszarce w temperaturze 105^{O}C. Masę początkową próbek zmierzono z dokładnością do 0,0001 g.

Próbki umieszczono w suszarce ustawionej na temperaturę 105°C±2°C, gdzie suszenie trwało aż do uzyskania stałej masy.

Po zakończeniu suszenia, próbki wyjęto z suszarki i ostudzono w eksykatorze, aby zapobiec ponownemu wchłanianiu wilgoci z powietrza. Następnie próbki ponownie zważono, a wyniki stanowiły masę osadu po suszeniu.

Zawartość suchej masy obliczono jako różnicę między masą próbki przed suszeniem, a masą po suszeniu, wyrażoną jako procent masy początkowej zgodnie z poniższym wzorem:

$$\text{Sucha masa (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100$$

gdzie:
M_1- masa próbki przed suszeniem [g],
M_2- masa próbki po suszeniu [g].

Zawartość materii organicznej

Materię organiczną oznaczono zgodnie z Normą **PN-EN 15935: 2022-01** dotyczącą oznaczania strat podczas prażenia materiałów. Proces oznaczania strat przy prażeniu polega na pomiarze masy próbki przed i po jej prażeniu w temperaturze 550°C. Użyto pieca firmy Nabertherm. Metoda ta została zastosowana w celu oceny zawartości materii organicznej w próbkach. Podczas procesu prażenia materia organiczna ulegaja spaleniu, a pozostająca masa to materiał mineralny. Zawartość materii organicznej obliczono jako różnicę między masą próbki przed prażeniem, a masą po prażeniu, wyrażoną jako procent suchej masy, zgodnie z poniższym wzorem:

$$\text{Materia organiczna (\% s.m.)} = \frac{M_{przed} - M_{po}}{M_{przed}} \times 100$$

, gdzie:
M_{przed}- masa próbki przed procesem prażenia [g],
M_{po-} to masa próbki po przeprowadzeniu procesu prażenia w temperaturze 550°C, gdzie materia organiczna zostaje spalona [g].

Zawartość azotu Kjeldahla

Oznaczenie N_{Kj} wykonano zgodnie z normą **PN-EN 16169:2012**. Suma $N\text{-}NH_4^+$ i azotu organicznego (N_{org}) (nieazotanowego) jest określana jako N_{Kj}.
Zasada metody obejmuje mineralizację próbki stężonym H_2SO_4 w obecności katalizatora ($K_2SO_4/CuSO_4/TiO_2$), konwersję N_{org} do NH_4^+, alkalizację i destylacja parowa amoniaku do roztworu H_3BO_3, a następnie miareczkowanie roztworem kwasu H_2SO_4 z zastosowaniem wskaźnika mieszanego.

Procedura obróbki wstępnej próbek fazy stałej

W przypadku MOO/materiału przetwarzanego w złożu naważono próbki wysuszone i rozdrobnione o masie około 0,25g, w przypadku piachu pochodzącego z wypełnienia złoża- próbki o masie około 0,5g.

Mineralizacja

Kolejno naważone próbki umieszczano w kolbie mineralizacyjnej. Następnie dodano gotowy katalizator w formie tabletek (10:1:1= K_2SO_4:$CuSO_4$:TiO_2), 10ml stężonego H_2SO_4 oraz kilka granulek pumeksu, w celu ograniczenia pienienia. Kolby z próbami włożono do mineralizatora (firmy FOSS, gdzie podgrzewano je stopniowo, aż do uzyskania roztworu o zabarwieniu seledynowym (> 400°C). Proces mineralizacji trwał do pełnego utlenienia matrycy organicznej.

Destylacja

Po zakończonej mineralizacji i wystudzeniu, próby z kolb mineralizacyjnych przeniesiono ilościowo do kolb destylacyjnych przy użyciu wody redestylowanej (trzykrotne przepłukiwanie- w celu przeniesienia całej próbki). Proces destylacji prowadzono przy użyciu automatycznej jednostki destylacyjnej Büchi (destylacja parowa). Dozującej automatycznie 20ml NaOH do kolby destylacyjnej. Do kolby odbieralnikowej wprowadzono 50ml H_3BO_3 i zanurzono koniec chłodnicy w roztworze. Destylację przeprowadzano do momentu uzyskania 100ml objętości destylatu.

Miareczkowanie

Zawartość azotu w odbieralniku określano poprzez miareczkowanie roztworem kwasu siarkowego o stężeniu $c(H^+) \approx 0{,}5 mol/l$ w przypadku MOO i materiału przetwarzanego w złożu oraz $c(H^+) \approx 0{,}05 mol/l$ w przypadku wypełnienai złoża (piasku),do momentu wyraźnego punktu końcowego (zmiany barwy). Punkt końcowy miareczkowania identyfikowano za pomocą wskaźnika mieszanego błękitu bromokrezolowego oraz czerwieni metylowej rozpuszczonych w etanolu.

Zawartość N_{Kj} obliczono według wzoru:

$$\text{Zawartość } N_{Kj} \text{ (mg/kg s.m.)} = \frac{(V_1 - V_0)\ x\ c(H^+)\ x\ M_N\ x\ 100}{m\ x\ W_{DM}}$$

, gdzie:

V_1- objętość kwasu siarkowego zużytego do miareczkowania próbki (ml),

V_0- objętość kwasu siarkowego zużytego do miareczkowania próby ślepej (ml)

$c(H^+)$- stężenie jonów H^+ w roztworze kwasu siarkowego (mol/l) (np. przy użyciu 0,01mol/L roztworu kwasu siarkowego c(H+)=0,02mol/l);

M_N- masa molowa N (g/mol) (M_N=14 g/mol)

m- masa próbki (kg)

W_{DM}- udział suchej masy (%).

Zawartość fosforu ogólnego

Oznaczenie P_{og} wykonano zgodnie z Normą **PN-EN 14672: 2006**. Zasada metody: wrząca mieszanina kwasu siarkowego i kwasu azotowego utlenia materię organiczną, uwalniając zawarty w nich fosfor i przeprowadzając go w ortofosforany (PO_4^{3-}). Podczas wrzenia w wyniku procesów utleniania i destylacji ubywa kwasu azotowego w mieszaninie. Ze zmniejszeniem udziału kwasu azotowego następuje podwyższenie temperatury wrzenia, nieutlenione jeszcze materia organiczna reaguje z kwasem siarkowym co powoduje pojawienie się cząstek węgla w mieszaninie. W celu całkowitego utlenienia dodaje się małe porcje kwasu azotowego. Nie powstaje już węgiel, tworzą się białe dymy i roztwór ulega sklarowaniu. Roztwór ten po rozcieńczeniu i zobojętnieniu wodorotlenkiem sodu, używany był do oznaczania P_{og} metodą podaną w: **EN ISO 6878: 2006**.

Procedura obróbki wstępnej próbek fazy stałej

W przypadku MOO, materiału przetwarzanego w złożu oraz piachu pochodzącego z wypełnienia złoża naważono suche i rozdrobnione próbki o masie około 0,5g.

Mineralizacja

Do kolby wprowadzano (2±0,1)ml stężonego kwasu siarkowego oraz ok. 0,5ml stężonego kwasu azotowego, po czym delikatnie mieszano ruchem kolistym. Trawienie przeprowadzano, aby uwolnić fosfor z postaci organicznych, przy użyciu mineralizatora Foss Naczynie ogrzewa kontynuując grzanie do momentu ustania wydzielania się brunatnych dymów. W przypadku wystąpienia zwęglania mieszaniny do szyjki kolby, po ściance, ostrożnie dodaje się kroplami 0,5ml kwasu azotowego; zabieg ten powtarza się 3-4 razy, aż zaniknie tendencja do zwęglania i pojawią się białe dymy świadczące o zakończeniu utleniania.

Po ochłodzeniu mieszaniny dodaje się 10ml wody i ogrzewa do ponownego pojawienia się dymów, po czym cykl ten powtarza się jeszcze raz. Schłodzoną mieszaninę spłukuje się ze ścianek kolby porcją (25±1)ml wody i pozostawia do całkowitego ochłodzenia. Następnie roztwór zobojętnia się wodorotlenkiem sodu w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika, do uzyskania trwałego, lekko różowego zabarwienia. Ostatecznie roztwór przenosi się ilościowo do kolby miarowej o pojemności 50ml, uzupełnia wodą do kreski i dokładnie miesza.

Oznaczenie zawartości fosforu ogólnego w roztworze wykonano zgodnie z **EN ISO 6878: 2006** Jakość wody- Oznaczanie fosforu- Metoda spektrometryczna z molibdeniem amonu.Zasada metody: PO_4^{3-} reagują w środowisku kwasowym z jonami molibdenu i antymonu, tworząc kompleks fosforomolibdenianu antymonu. Kompleks ten ulega następnie redukcji kwasem askorbinowym do intensywnie zabarwionego „błękitu molibdenowego". Zawartość PO_4^{3-} oznacza się spektrofotometrycznie, mierząc absorbancję powstałego barwnego kompleksu.

Reakcja barwna

Do próbki analitycznej (o objętości ok. 40ml):

-dodawano 1 ml roztworu kwasu askorbinowego,

-2 ml roztworu kwasu molibdenowego,

-dopełniano wodą do kreski i dokładnie mieszano.

Pomiar intensywności barwy wykonanano po 10minutach, otrzymany kompleks błękitu molibdenowego oznaczano przy użyciu spektrofotometru o długości fali 880nm, mierząc intensywność barwy. Zawartość P_{og} jest proporcjonalne do intensywności barwy. Używano spektrofotometru firmy Hach.

Zawartość P_{og} obliczono wg. wzoru:

$$\text{Zawartość } P_{og} \text{ (g/kg s.m.)} = \frac{(C - C_b)\ x\ V}{md\ x\ 1000}$$

, gdzie:

C – stężenie fosforu w roztworze próbki po mineralizacji, [mg/l]

C_b – stężenie fosforu w próbie ślepej, [mg/l]

V – objętość roztworu po mineralizacji w kolbie pomiarowej, [ml]

m_d – masa próbki osadu suchego użytego do mineralizacji z kwasami, [g s.m.]

Zawartość metali ciężkich

Oznaczenia te zostały zlecone zewnętrznemu Laboratorium Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku.

Metale śladowe

Procedura obróbki wstępnej próbek fazy stałej

Wysuszone i homogenizowane próbki (0,5g) poddawano wstępnej mineralizacji poprzez dodanie 5ml stężonego kwasu azotowego (HNO_3, 65%) i pozostawienie pod wyciągiem chemicznym w temperaturze pokojowej na 24 godziny. Następnie próbki ogrzewano na bloku grzewczym w temperaturze 60°C przez 12 godzin. Po tym czasie kwas azotowy odparowywano w temperaturze 130°C. Po ostudzeniu do próbek dodawano 2ml stężonego kwasu nadchlorowego ($HClO_4$, 70%) i ogrzewano do temperatury 220°C pod wyciągiem chemicznym do całkowitego odparowania kwasu. Zmineralizowane próbki rozpuszczano ilościowo w 25ml roztworu HNO_3 o stężeniu 0,1M. Dla każdej serii mineralizacji przygotowywano także próbkę ślepą, stosując tę samą procedurę, lecz bez materiału badawczego.

Analiza

Metale śladowe (Fe, Zn, Cu, Cd, Ni, Cr, Pb, Co, Mn) oznaczano za pomocą spektrometrii masowej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS, Perkin Elmer 9000). W przypadku żelaza (Fe) stosowano spektroskopię absorpcji atomowej (AAS, SHIMADZU 6800) w technice płomieniowej (powietrze-acetylen) z korekcją tła przy użyciu źródła deuterowego. Kontrolę jakości zapewniono poprzez analizę certyfikowanego materiału odniesienia (BCR-482) oraz próbek ślepych zgodnie z opisaną procedurą. Wydajności odzysku dla poszczególnych pierwiastków mieściły się w zakresie od 98% do 110%.

Rtęć

Rtęć analizowano za pomocą bezpośredniego analizatora rtęci (DMA-80, Milestone), stosując metodę termodesorpcji (Saniewska i Bełdowska, 2017; Graca i inni, 2022) . Liofilizowany i homogenizowany materiał (0,05–0,1g) ważono w kwarcowych parowniczkach i poddawano ogrzewaniu w czystym tlenie. Analizy wykonywano trzykrotnie dla każdej próbki. Dokładność i precyzję metody weryfikowano przy użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM: INCT-TL-1-INCT, GBW 07314-CNRM, BCR-414-JRC), uzyskując wydajności odzysku w zakresie od 96% do 101%, przy precyzji nieprzekraczającej 5%.

Zawartość WWA, ftalanów i pestycydów

Oznaczenia te zostały zlecone zewnętrznemu Laboratorium Zakładu Inżynierii i Chemii Środowiska Politechniki Rzeszowskiej.

Materiały i odczynniki

Standardowy roztwór WWA został zakupiony od firmy Reagecon (Shannon, Irlandia). Roztwór ten zawierał 16 substancji, każda o stężeniu 2000µg/mL, rozpuszczonych w toluenie. Substancje te to: naftalen, acenafthylen, acenafthen, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren,

benzo[a]antracen, chryzen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, dibenz[a,h]antracen, benzo[g,h,i]perylen

Standardowy roztwór estrów kwasu ftalowego o stężeniu 2000µg/mL dla każdej substancji został zakupiony od Sigma-Aldrich (Darmstadt, Niemcy). Roztwór ten zawierał 11 substancji, w tym: eter bis(2-chloroetylowy), bis(2-chloroizopropylowy), bis(2-chloroetoksy)metan, ftalan dimetylu (DMP), ftalan dietylu (DEP), eter 4-chlorodifenylowy, eter 4-bromodifenylowy, ftalan dibutylu (DBP), ftalan benzylu i butylu, ftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHP), ftalan di-n-oktylu (DnoP).

Dodatkowo, roztwór wzorcowy pestycydów chloroorganicznych, obejmujący 20 związków w stężeniu 2000µg/mL każdy, pozyskano z Sigma-Aldrich (α-HCH, β-HCH, lindan, δ-HCH, heptachlor, aldrin, epoksyd heptachloru (izomer B), γ-chlordan, α-chlordan, endosulfan I (izomer α), 4,4′-DDE, dieldryna, endryna, endosulfan II (izomer β), 4,4′-DDD, aldehyd endryny, siarczan endosulfanu, 4,4′-DDT, keton endryny, metoksychlor).

Standardy wewnętrzne, takie jak benzoesan benzylu (1g/mL), naftalen-d8 (2000µg/mL w dichlorometanie), fenantren-d10 (2000µg/mL w dichlorometanie) oraz perylen-d12 (2000µg/mL w dichlorometanie) uzyskano od Sigma-Aldrich. Metanol, n-hekzan, aceton, Na_2SO_4, NaCl i roztwory NaOH zostały zakupione od POCH (Gliwice, Polska). Ultra-czysta woda pochodziła z systemu Purix CNX-100 firmy Polwate**r** (Kraków, Polska). Aby zapewnić czystość, wszystkie naczynia szklane były zanurzone przez 24 godziny w roztworze NaOH, a następnie przepłukane ultra-czystą wodą i suszone przez 5 godzin. Dodatkowo, przed podgrzewaniem w temperaturze 280ºC przez 5 godzin, wykonano przepłukanie acetonen.

Analiza

Próbki były przetwarzane przy użyciu mineralizatora/ekstraktora MARS 6 od SELWALab (Warszawa, Polska). Proces ekstrakcji przeprowadzono w maksymalnej temperaturze 120°C przy maksymalnej mocy 1400W. Do ekstrakcji analitów z próbek użyto mieszanki 10mL heksanu i 10mL acetonu (1:1, v/v), wraz ze standardami wewnętrznymi. Po ekstrakcji próbki były filtrowane, co prowadziło do oddzielenia warstw organicznych i wodnych. Uzyskany ekstrakt następnie traktowano anhydrytem siarczanu sodu w celu osuszenia, koncentrację do objętości 1mL, a następnie poddawano analizie chromatograficznej. Ocenę ilościową WWA, pestycydów i estrów kwasu ftalowego przeprowadzono za pomocą chromatografii gazowej z detektorem masowym (GC-MS, Thermo Scientific, Waltham, USA). Separacja chromatograficzna została osiągnięta za pomocą kolumny chromatograficznej DB-5MS, pokrytej kompozycją 5% fenylu- 95% dimetylosiloksanu (30m x 0,25mm, grubość filmu 0,25µm). Parametry operacyjne systemu GC-MS przedstawiono w Tab. 5.5 Wszystkie próbki analizowano w trzech powtórzeniach, a wyniki podano jako średnią arytmetyczną.

Tab. 5.5 Warunki pracy systemu GC-MS

Parametr	Estry kwasu ftalowego	WWA / Pestycydy
Program temperaturowy	40°C przez 1 min, 40 do 300°C z szybkością 9°C/min, 300°C przez 5 min	40°C przez 3 min, 40 do 300°C z szybkością 8°C/min, 300°C przez 4 min
System dozowania	Iniektory Split-Splitless z automatycznym podajnikiem próbek	Iniektory Split-Splitless z automatycznym podajnikiem próbek
Tryb pracy	Splitless	Splitless
Objętość próbki [µl]	1	1
Temperatura iniektor	300°C	300°C
Gaz nośny	Hel	Hel
Przepływ gazu nośnego [mL/min]	1	1,1

Zawartość PFAS

Oznaczenia te zostały zlecone zewnętrznemu Laboratorium Gdańskiego Uniwersytetu Medycznemu.

Analiza PFAS obejmowała przygotowanie próbek oraz analizę właściwą z zastosowaniem chromatografu cieczowego połączonego z tandemowym spektrometrem mas wg. metody opisanej w normie **ISO 21675:2019** „Water quality- Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water- Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem

mass spectrometry (LC-MS/MS)". W przypadku próbek stałych stosowano procedurę ze zmianami, w pierwszej fazie ekstrakcję do rozpuszczalnika przeprowadzono w zalkalizowanych warunkach według procedury opracowanej i opisanej w publikacji opisującej ekstrakcję PFAS z próbek stałych (Gałęzowska i inni, 2020).

Procedura obejmowała dodatek izotopowanych wzorców wewnętrznych na poziomie 10ng każdego (sodium perfluoro-1-75 hexane[18O2]sulfonate (MPFHxS), sodium perfluoro-n-[1,2,3,4-13C4]octanoic acids (MPFOA), perfluoro-n-76 [13C4]butanoic acids (MPFBA), perfluoro-n-[1,2-13C2]hexanoic acid (MPFHxA), perfluoro-1-[1,2,3,4-77 13C4]octanesulfonate (MPFOS), perfluoro-n-[1,2-13C2]decanoic acid (MPFDA),perfluoro-n-[1,2-13C2]undecanoic78 acid (MPFUdA), perfluoro-n-[1,2-13C2]dodecanoic acid (MPFDoA) z Wellington Laboratories (Canada)), ekstrakcję do fazy ciekłej po zalkalizowaniu próbek fazy stałej nasyconym roztworem NaOH (Merck, Niemcy). Do odwirowywania próbek zastosowano wirówkę High Speed Brush Centrifuge MPW350R (MPW Med. Instrument, Polska).

Ekstrakcję prowadzono dwustopniowo, a ekstrakt dekantowano do probówek typu Falcon 50mL.

Wszystkie próbki fazy ciekłej (w różnych objętościach, w zależności od dostępności) poddano oczyszczaniu i izolacji PFAS z zastosowaniem techniki ekstrakcji do fazy stałej (SPE) z wykorzystaniem kolumienek dedykowanych do izolacji PFAS (Agilent, US) oraz kilka analiza z wykorzystaniem kolumienek HLB po wcześniejszym ustabilizowaniu pH w granicach 3. SPE wykonywano z użyciem manualnego zestawu 12 stanowiskowego (SPE system, Witko, Polska). Kolejno odparowano rozpuszczalnik w strumieniu azotu, z wykorzystaniem koncentratora do odparowania próbek (Witko, Polska), a suchą pozostałość rozpuszczono w fazie ruchomej stosowanej do analizy chromatograficznej.

Badania prowadzono z wykorzystaniem chromatografu cieczowego Nexera X2 UPLC-MS/MS (Shimadzu Corp., Japan) w skład, którego wchodziły następujące moduły: dwie pompy LC- 30AD, automatyczny podajnik próbek SiL-30AC, termostat CTO- 20AC, moduł komunikacyjny CBM- 20A oraz detektor tandemowy spektrometr mas LC-MS8050 z jonizacją elektrosprejem (ESI) w trybie ujemnym. Parametry pracy spektrometru przedstawiono w Tab. 5.6, które ustalone były w sposób automatyczny przez wykorzystanie wielokrotnego monitorowania reakcji (*Multiple reaction monitoring*-MRM).

Tab. 5.6 Parametry pracy tandemowego spektrometru mas (Gałęzowska i inni, 2020)

Substancja	Czas retencji	Jon główny (podstawowy) > jon fragmentacyjny	Q1 Pre Bias [V]	CE [V]	Q3 Pre Bias [V]
PFBA	2,1	213,35>169,15	14	9	30
MPFBA	2,1	217,05>172	15	13	23
PFPeA	2,66	263>218,95	18	8	22
PFBS	2,7	299,05>99	11	40	17
PFHxA	3	313,30>269,1	22	8	28
MPFHxA	2,93	315,15>270	12	9	27
PFHpA	3,4	363,15>318,95	22	12	26
PFHxS	3,4	398,85>99,05	28	36	15
MPFHxS	3,42	403>103,1	15	36	20
PFOA	3,9	413>369,05	15	10	17
MPFOA	3,9	416,85>371,95	15	10	24
PFNA	4,42	463,10>418,9	17	11	29
PFOS	4,4	498,95>99,15	18	41	21
MPFOS	4,5	502,95>99	20	40	19
PFDA	5	513>468,9	36	10	30
MPFDA	5	515>469,9	20	12	22
PFUdA	5,5	563,2>519,1	40	12	21
MPFUdA	5,5	564,6>519,85	20	13	24
PFDS	5,4	598,9>99,1	22	49	22
PFDoA	5,9	613>568,85	22	12	26
MPFDoA	5,9	614,8>569,85	22	12	26
PFTrDA	6,3	662,8>618,9	24	12	20
PFTeDA	6,7	713>668,95	26	12	30
PFHxDA	7,3	812,7>768,85	30	15	36
PFODA	7,75	912,6>868,75	34	15	40
Temperatura interfejsu [°C]		300			
Temperatura DL [°C]		250			
Przepływ gazu rozpylającego [L/min]		3			
Przepływ gazu grzewczego [L/min]		10			
Blok grzewczy [°C]		350			
Przepływ gazu suszącego [L/min]		10			

Rozdzielanie chromatograficzne prowadzone było z zastosowaniem kolumny Acquity UPLC BEH C18, 1,7µm, 2,1mm, 100mm (Waters, USA) oraz 9-cio minutowego gradientu fazy ruchomej o przepływie 0,6mL/min: A- octan amonu w wodzie (Merck, Niemcy, oraz ultraczysta woda z systemu dostępnego w ZTŚ) oraz B-metanol (Merck, Niemcy) wg następujących zmian: 40-65% B przez 0,5min, 65-95% B przez 5 min, izokratycznie 95% B przez 3.5 min i powrót do składu początkowego fazy ruchomej 95-40% B przez 0,1min. Objętość wprowadzanej próbki wynosiła 2µL, a kolumna była termostatowana w 40°C.

Zapewnienie jakości wyników pomiarów przeprowadzono uwzględniając kalibrację systemu LC-MS/MS (z zastosowanie mieszaniny tubingowej dedykowanej przez producenta spektrometru), wyznaczenie wybranych parametrów walidacji na podstawie krzywych kalibracyjnych (powtarzalność obejmujący współczynnik zmienności dla roztworów kalibracyjnych- CV oraz niepewność pomiaru- U dla k=2) oraz granic oznaczalności dla zastosowanych metod (MQL z ang. method quantity limit). W celu wyznaczenia granic oznaczalności dla metod, wyznaczono najpierw granicę wykrywalności (LOD z ang. limit of detection), którą obliczono z parametrów krzywej kalibracyjnej skonstruowanej na podstawie trzech najniższych stężeń roztworów wzorców roboczych. LOD zostały obliczone na podstawie współczynnika nachylenia krzywej i odchylenia standardowego, dla każdego ze wzorców, a następnie przeliczony na granicę oznaczalności dla roztworów analizowanych (LODx3,3) co umożliwiło obliczenie MQL, biorąc pod uwagę czynności wykonywane podczas stosowanych procedur. W Tab. 5.7 zestawiono otrzymane podstawowe dane walidacyjne dla próbek fazy stałej.

Tab. 5.7 Parametry walidacyjne dla stosowanej metody- próbki fazy stałej (opracowano na podstawie:Gałęzowska i inni, 2020)

Substancja	Powtarzalność		Granice oznaczalności (z ang. Method quantification limit MQ)
	CV [%]	U (k=2)	MQL dla próbek fazy stałej [ng/g s.m.]
PBFA	0,9-7,1	2,4	0,052
PFPeA	0,49-5,8	0,64	0,089
PFBS	0,99-7,5	0,72	0,082
PFHxA	1,3-4,4	0,93	0,12
PFHpA	0,38-7	1,4	0,079
PFHxS	0,92-6,3	1,1	0,084
PFOA	1,4-6,8	1,4	0,046
PFNA	0,6-6,9	0,55	0,052
PFOS	0,37-8,5	0,86	0,023
PFDA	0,4-7,2	1,1	0,046
PFUdA	0,89-5,6	1,4	0,55
PFDS	0,45-5,7	2,8	0,014
PFDoA	2,5-6,7	1,9	0,044
PFTrDA	1,3-9,8	1,7	0,036
PFTeDA	0,98-9,6	0,67	0,025
PFHxDA	0,29-6,5	1,9	0,04
PFODA	0,49-4,7	2,7	0,033

Analizę ilościową wykonano w wykorzystaniem metody dodatku izotopowanego wzorca wewnętrznego (rozcieńczenia izotopowego) dla wszystkich poszukiwanych substancji z uwzględnieniem wyznaczonych współczynników odpowiedzi (Gałęzowska i inni, 2020).

Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów

Oznaczenia te zostały zlecone zewnętrznemu Laboratorium Gdańskiego Uniwersytetu Medycznemu.

Procedura obróbki wstępnej próbek fazy stałej

W celu wykonania poniższych oznaczeń w pierwszej kolejności należało wyizolować bakterie i grzyby z próbki fazy stałej do fazy ciekłej poprzez dodanie do próbki (10g m.m.) wody ultra

czystej- przefiltrowanej przez filtr 0,22µm (90ml). Kolejno próbkę wytrząsano na wytrząsarce przez 10-15min i w ten sposób otrzymywano rozcieńczenie 10^{-1}.

Oznaczenie liczebności bakterii *Escherichia coli (E. coli)* oraz bakterii z grupy coli

Metoda najbardziej prawdopodobnej liczby bakterii (posiew seryjnych rozcieńczeń do 10^{-4}) na podłoże płynne LMX (Merck). Inkubacja, bez wytrząsania, przez 48h w 37℃. Obserwowano charakterystyczny wzrost i wygląd hodowli bakterii, określono liczbę bakterii na podstawie odpowiednich tabel.

Oznaczenie liczebności bakterii z rodzaju *Clostridium*

Metoda najbardziej prawdopodobnej liczby bakterii (posiew seryjnych rozcieńczeń do 10^{-4}) na podłoże płynne DRCM (Merck). Inkubacja, bez wytrząsania, przez 48h w 37℃, warunki beztlenowe (podłoże przykryte ciekłą jałową parafiną).Obserwowano charakterystyczny wzrost i wygląd hodowli bakterii, określono liczbę bakterii na podstawie odpowiednich tabel.

Ogólna liczba bakterii

Metoda polegająca na posiewie seryjnych rozcieńczeń (do 10^{-3}) na podłoże stałe LA (Graso). Inkubacja przez 24/48h w 37℃. Obserwowano wzrost i zliczano liczbę kolonii.

Ogólna liczba grzybów

Metoda polegająca na posiewie seryjnych rozcieńczeń (do 10^{-3}) na podłoże stałe Saburoaud z dodatkiem chloramfenikolu (Graso). Inkubacja przez 48/96h w 30℃. Obserwowano wzrost i zliczano liczbę kolonii.

Oznaczenia liczebności bakterii z grupy coli i *E. coli*, bakterii z rodzaju *Clostridium*, ogólnej liczby bakterii oraz ogólnej liczby grzybów wykonano metodami hodowlanymi opartymi na procedurach opisanych w normach **PN-EN ISO 7251, PN-EN ISO 4831, PN-EN ISO 15213-1, PN-EN ISO 4833-1** oraz **PN-EN ISO 21527**.

Toksyczność

Oznaczenia te zostały zlecone zewnętrznemu Laboratorium Gdańskiego Uniwersytetu Medycznemu.

Procedura obróbki wstępnej próbek fazy stałej

W celu przygotowania próbek fazy stałej do badań toksyczności, pobrano 1g m.m. próbki fazy stałej, dodano 4ml wody ultra czystej i wytrząsano na wytrząsarce przez 20min z prędkością 500obrotów/min. Tak przygotowaną próbkę odwirowywano w wiróce z prędkością 1000obrotów/min przez 15min. Do wykonania poniżej wymienionych testów pobierano ciecz znad osadu.

Test toksyczności ostrej **Microtox** z wykorzystaniem szczepów luminescencyjnych bakterii morskich Aliivibrio fischeri

System pomiaru toksyczności ostrej Microtox®, jest systemem działającym wg standardowych metod ASTM (American Society for Testing and Materials) i normy **PN-EN ISO 11348-3:200.** Badania wykonano metodą zgodną z wytycznymi producenta testu i instrukcją obsługi analizatora Mictotox Model 500.

W teście Microtox® dokonuje się pomiarów toksyczności ostrej wobec specjalnie wyselekcjonowanych szczepów luminescencyjnych bakterii morskich *Aliivibrio fischeri* wybranych pod kątem wysokiej wrażliwości na szerokie spektrum substancji toksycznych. Test Microtox® ma na celu wskazanie obecności substancji toksycznych w środowisku i ich szkodliwości poprzez ilościowe oszacowanie wpływu substancji na żywy organizm (na podstawie porównania z próbką kontrolną). *Aliivibrio fischeri* to bakterie gram ujemne, pałeczkowate, urzęsione, bytujące naturalnie w wodzie morskiej. Organizmy wskaźnikowe mają określone wymagania życiowe, a optymalne dla nich warunki rozwoju to: pH 6-8,5, duża ilość tlenu (bakterie tlenowe), duża ilość innych bakterii wokół (wytwarzają autoinduktor, który pobudza do świecenia i informuje o obecności innych bakterii).

W normalnych warunkach bakterie *Aliivibrio fischeri* mają zdolność wytwarzania światła w zakresie widzialnym (luminescencji), co jest efektem prawidłowo przebiegających procesów metabolicznych. Jakakolwiek zmiana metabolizmu komórek bakteryjnych wpływa na intensywność

emitowanego światła. W teście Microtox® pomiar toksyczności polega na badaniu zmian intensywności luminescencji bakterii *Aliivibrio fischeri* eksponowanych na badaną próbkę, przy czym zmiany natężenia luminescencji są wprost proporcjonalne do aktywności biologicznej próbki. Pomiaru luminescencji dokonywano przed i po inkubacji zawiesiny bakteryjnej z badaną próbką. Czas kontaktu próbki z bakteriami wynosił 30 minut. Zastosowano test podstawowy z rozcieńczeniami: Basic Test 81,9%, wykonując oznaczenie toksyczności zgodnie ze procedurą/wytycznymi producenta. Przygotowano serię rozcieńczeń każdej próbki (4 rozcieńczenia, 1:1, v/v), a następnie dokonywano pomiaru luminescencji bakterii przed i po inkubacji (15min. i 30min.) zawiesiny bakterii z próbką.

Dla pobranych do analizy próbek podawane są wartości:

-toksyczności całkowitej próbki (81,9% próbki),

-EC_{50} czyli stężenia powodującego 50% efekt toksyczny w tym przypadku 50% spadek intensywności/inhibicję luminescencji bakterii (wyznaczane dla próbek toksycznych).

Jednym z ważnych parametrów w badaniach toksyczności jest odczyn próbki, gdyż organizmy wskaźnikowe mają określone wymagania życiowe. Optymalny odczyn badanej próbki powinien mieścić się w przedziale pH od 6 do 8,5. Dlatego przed przystąpieniem do pomiaru toksyczności zmierzono pH badanych próbek i w razie konieczności ustalono je na odpowiednim poziomie dodając, w zależności od potrzeb, po kilka kropel 0,75N roztworów HCl lub KOH.

Próbki były analizowane w jak najkrótszym możliwym czasie od pobrania, w większości przypadków bezpośrednio po dostarczeniu próbki do laboratorium.

Regularnie, wraz z każdą partią badanych próbek ocenia się poprawność wykonania testu i odpowiednią wrażliwość bakterii. Przeprowadza się ją badając toksyczność roztworu wzorcowego, który stanowi $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ o stężeniu 20mg/L. Test powinien trwać 15 minut, a uzyskane dane mieścić się w przedziale ustalonym przez producenta testu.

Analiza mikrobiologiczna z zastosowaniem sekwencjonowania genu 16S rRNA

Analizie mikrobiologicznej poddano materiał pobrany z ZT w październiku 2020 roku, a więc rok po rozpoczęciu eksploatacji, z dwóch punktów każdej z kwatery obiektu pilotażowego:

(1) materiał przetwarzany w złożu,

(2) materiał pobrany z wypełnienia złoża- piasek z warstwy wzrostu.

Pobór próbek i ekstrakcja DNA

Próbki o objętości około 200ml umieszczono w sterylnych plastikowych pojemnikach i przechowywano w temperaturze -20°C do czasu dalszych analiz.

Ekstrakcję DNA przeprowadzono w trzech powtórzeniach z 100mg próbek fazy stałej, wykorzystując zestaw FastDNA™ Spin Kit for Soil (MP Biomedicals, USA), zgodnie z protokołem producenta.

Sekwencjonowanie genu 16S rRNA

Wyizolowane DNA genomowe poddano wstępnej kontroli jakości metodą spektrofotometryczną poprzez oznaczenie stosunku absorbancji 260/280, a następnie standaryzowano jego stężenie do 100ng/µL. Następnie przygotowano biblioteki sekwencyjne ukierunkowane na region V3–V4 genu 16S rRNA, wykorzystując parę starterów 341F i 785R, zgodnie z zaleceniami Klindworth i inni (2013). Reakcje sekwencjonowania przeprowadzono przy użyciu sekwenatora MiSeq (Illumina, Inc., USA) przez zewnętrznego usługodawcę, uzyskując minimalną głębokość sekwencjonowania przekraczającą 70000 odczytów na próbkę.

Odczyty DNA typu „paired-end" zostały połączone, poddane kontroli jakości oraz sklasyfikowane na określonych poziomach taksonomicznych zgodnie z metodologią opisaną w Kowal i inni (2022). Klasyfikację odczytów na poszczególnych poziomach taksonomicznych przeprowadzono przy użyciu serwera Silva NGS (http://www.arb-silva.de) z wykorzystaniem bazy danych w wersji 132, przy zastosowaniu określonego progu podobieństwa dla identyfikacji gatunkowej. Wybrane sekwencje 16S rDNA porównano dodatkowo z sekwencjami zdeponowanymi

w bazie **MIDAS** (https://www.midasfieldguide.org/global) w celu weryfikacji klasyfikacji oraz oceny podobieństwa genetycznego do znanych rodzajów bakterii.

5.4.2. Próbki fazy ciekłej

Do próbek fazy ciekłej zalicza się odcieki ze złoża oraz wodę morską z Rzucewa.

Badania podstawowych parametrów jakości próbek fazy ciekłej w tym: pH, ChZT, N_{og}, P_{og}, $N\text{-}NH_4^+$, $N\text{-}NO_2^-$, $N\text{-}NO_3^-$, PO_4^{3-}, przeprowadzono dla odcieków w okresie zasileń złoża, w przypadku kiedy pobór próbek był możliwy (odcieki bezpośrednio przed i po zasileniu) oraz dla wody morskiej dla próbek pobranych w sierpniu 2020 roku i czerwcu 2021 roku.

Dodatkowo wykonano również badania:

- stężeń PFAS: dla wody morskiej z Rzucewa z okresu kwiecień-lipiec 2021 roku oraz odcieków ze złoża A-D i E-H w okresie od maja do lipca 2021 roku;
-liczebności wybranych bakterii i grzybów dla wody morskiej od kwietnia do lipca 2021 roku oraz odcieków ze złoża A-D i E-H dla okresu od kwietnia do czerwca 2021 roku;
-toksykologiczne dla wody morskiej pobieranej od kwietnia do lipca 2021 roku oraz odcieków ze złoża A-D i E-H w okresie od kwietnia do czerwca 2021 roku.

Stężenia podstawowych parametrów

Badania podstawowe jakości próbek ciekłych polegały na wykonaniu następujących oznaczeń: pH, ChZT, N_{og}, P_{og}, $N\text{-}NH_4^+$, $N\text{-}NO_2^-$, $N\text{-}NO_3^-$, PO_4^{3-}, zgodnie z obowiązującymi normami podanymi w Tab. 5.8.

Tab.5.8 Normy stosowane w testach kuwetowych firmy Hach

Oznaczenie	Norma
ChZT	**ISO 6060-1989, DIN 38409-H41-H44**
N_{og}	**EN ISO 11905-1**
P_{og}	**ISO 6878:2004**
$N\text{-}NH_4^+$	**ISO 7150-1, DIN 38406 E5-1, UNI 11669:2017**
$N\text{-}NO_2^-$	**PN-EN 26777:1999P, DIN 38405 D10**
$N\text{-}NO_3^-$	**DIN 38405 D9-2**
$P\text{-}PO_4^{3-}$	**ISO 6878:2004,** , **DIN EN 6878 / D11**

Pomiar pH przeprowadzono zgodnie z Normą **PN-EN ISO 10523: 2012**, zanurzając sondę urządzenia pomiarowego pH firmy Hach w próbce i odczytując wynik po ustabilizowaniu się pomiaru.

Pozostałe parametry wymienione powyżej oznaczono za pomocą testów kuwetowych Hach, zgodnie z dołączoną instrukcją. Do oznaczenia N_{og}, ChZT oraz P_{og} konieczne było przeprowadzenie mineralizacji za pomocą mineralizatora Hach.

Odczyt wartości parametrów przeprowadzono za pomocą spektrofotometru firmy Hach.

Stężenia PFAS

Oznaczenia te zostały zlecone zewnętrznemu Laboratorium Gdańskiego Uniwersytetu Medycznemu.

Badania zostały wykonane zgodnie z metodyką opisaną dla próbek fazy stałej wg **ISO 21675:2019** „Water quality- Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water- Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)”.

W Tab. 5.9 zestawiono otrzymane podstawowe dane walidacyjne dla próbek fazy ciekłej.

Tab. 5.9 Parametry walidacyjne dla stosowanej metody- próbki fazy ciekłej (opracowano na podstawie:Gałęzowska i inni, 2020)

Substancja	Powtarzalność		Granice oznaczalności (z ang. Method quantification limit MQ)
	CV [%]	U (k=2)	MQL dla próbek fazy ciekłej [ng/L]
PBFA	0,9-7,1	2,4	0,065
PFPeA	0,49-5,8	0,64	0,11
PFBS	0,99-7,5	0,72	0,1
PFHxA	1,3-4,4	0,93	0,15
PFHpA	0,38-7	1,4	0,098
PFHxS	0,92-6,3	1,1	0,11
PFOA	1,4-6,8	1,4	0,058
PFNA	0,6-6,9	0,55	0,065
PFOS	0,37-8,5	0,86	0,03
PFDA	0,4-7,2	1,1	0,058
PFUdA	0,89-5,6	1,4	0,69
PFDS	0,45-5,7	2,8	0,017
PFDoA	2,5-6,7	1,9	0,055
PFTrDA	1,3-9,8	1,7	0,045
PFTeDA	0,98-9,6	0,67	0,031
PFHxDA	0,29-6,5	1,9	0,05
PFODA	0,49-4,7	2,7	0,041

Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów

Oznaczenia te zostały zlecone zewnętrznemu Laboratorium Gdańskiego Uniwersytetu Medycznemu.

Oznaczenia liczebności wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów zostały wykonane zgodnie z metodyką przytoczoną dla próbek fazy stałej wg **PN-EN ISO 7251**, **PN-EN ISO 4831**, **PN-EN ISO 15213-1**, **PN-EN ISO 4833-1** oraz **PN-EN ISO 21527**.

Toksyczność

Oznaczenia te zostały zlecone zewnętrznemu Laboratorium Gdańskiego Uniwersytetu Medycznemu.

Oznaczenie toksyczności próbek fazy ciekłej przy użyciu testu Microtox zostałow wykonane zgodnie z metodyką przytoczoną dla próbek fazy stałej, badania wykonano metodą zgodną z wytycznymi producenta testu i instrukcją obsługi analizatora Mictotox Model 500.

Test Thamnotoxkit F z wykorzystaniem skorupiaka *Thamnocephalus platyurus* to test ostrej toksyczności, który został opracowany przez zespoły badawcze prof. dr G. Persoone w Laboratorium Badań Biologicznych Zanieczyszczeń Wodnych (LABRAP) na Uniwersytecie w Ghent w Belgii. Test jest zgodny z **ISO 14380** i jest on stosowany dla rutynowych testów przesiewowych próbek chemicznych lub środowiskowych.

W teście stosuje się organizmy *Thamnocephalus platyurus* w formie „uśpionej” lub „unieruchomionej”, które ożywia/uruchamia się „na żądanie” przed wykonaniem badań toksyczności. Eliminuje to konieczność utrzymania stałej hodowli organizmów testowych i daje wyniki porównywalne z wynikami uzyskanymi w innych laboratoriach.

Wrażliwość *Thamnocephalus platyurus* wypada korzystnie w porównaniu z innymi bezkręgowcami stosowanymi w badaniach ekotoksykologicznych. Badanie jest badaniem toksyczności ostrej, w którym odczytu dokonuje się po 24 godzinach inkubacji próbki z organizmami.
Oznaczenia wykonywano zgodnie ze standardową procedurą obsługi testu, udostępnianą przez jego producenta. Test przeprowadza się na jednorazowej płytce testowej z 24 dołkami/studzienkami (6x4). Badanie toksyczności każdej próbki wykonuje się w trzykrotnym powtórzeniu, napełniając dołki płytki testowej 1ml badanej próbki. Następnie przenosi się po 10 organizmów do próbki. Płytkę testową przykrywa się parafilmem i inkubuje przez 24 h w ciemności, w temperaturze 25°C. Kontrolę stanowi rozcieńczona pożywka. Dla próbek toksycznych wyznaczono wartości EC_{50} przygotowując serię rozcieńczeń pożywką próbek zawierających od 3,125% do 100% oryginalnej próbki i badając ich toksyczność.
W celu określenia poprawności wykonania testu i potwierdzenia odpowiedniej wrażliwości organizmów testowych wykonuje się test kontrolny badając roztwór referencyjny dichromianu potasu ($K_2Cr_2O_7$), dla którego wyznaczona wartość EC_{50} musi mieścić się we wskazanym przez producenta przedziale.

Test Artoxkit M z wykorzystaniem słonowodnego skorupiaka *Artemia franciscana/salina* również jest testem ostrej toksyczności, który został opracowany przez zespoły badawcze prof. dr G. Persoone w Laboratorium Badań Biologicznych Zanieczyszczeń Wodnych (LABRAP) na Uniwersytecie w Ghent w Belgii. Test jest zgodny z wytycznymi **ASTM Standard Guide E1440-91**. Test wykorzystuje larwy skorupiaków *Artemia franciscana (salina*) z gromady skrzelonogów, których naturalnym środowiskiem życia są wody słone (morskie) i słonawe (estuarium) w Europie, Afryce, Azji i Australii. W teście stosuje się larwy z II i III stadium rozwoju, wyklute z jaj/cyst przetrwalnych. To test toksyczności ostrej, w którym odczytujemy śmiertelność organizmów, która jest jedynym odczytywanym wynikiem testu.
Oznaczenia wykonywano zgodnie ze standardową procedurą obsługi testu, udostępnianą przez jego producenta. Test przeprowadza się na jednorazowej płytce testowej z 24 dołkami/studzienkami (6 x 4). Badanie toksyczności każdej próbki wykonuje się w trzykrotnym powtórzeniu, napełniając dołki płytki testowej 1 ml badanej próbki. Następnie przenosi się po 10 organizmów do próbki. Płytkę testową przykrywa się parafilmem i inkubuje przez 24 h w ciemności, w temperaturze 25 °C. Kontrolę stanowi rozcieńczona pożywka.
Test kontroli jakości wykonano z dichromianem potasu ($K_2Cr_2O_7$). Podczas przeprowadzania testu kontroli jakości wartość 24h LC_{50} mieściła się w granicach 95% poziomu ufności, określonego w karcie specyfikacji dostarczanej przez producenta każdorazowo wraz z cystami *Artemia franciscana*.

Test Ostracodtoxkit F z wykorzystaniem słodkowodnego skorupiaka *Heterocypris incongruens* wykorzystano przy ocenie ekotoksyczność dwóch z badanych próbek. Test ten został zastosowany, gdyż jako jedyny jest testem subchronicznycm, 6-dniowym, który określa nie tylko śmiertelność, ale również zahamowanie wzrostu skorupiaka *Heterocypris incongruens*. Zastosowano go dla dwóch próbek toksycznych w teście Thamnotoxkit F, w celu stwierdzenia czy test ten posiada równie dużą wrażliwość/czułość na związki znajdujące się w próbkach.
Heterocypris incongruens jest skorupiakiem należącym do małżoraczków. Odżywiają się one detrytusem, szczątkami roślinnymi i zwierzęcymi, glonami (np. okrzemkami). Są to organizmy filtrujące. Stanowią składnik pożywienia ryb. Żyją w wodach słodkich i słonych na całej kuli ziemskiej. Większość z nich bytuje w środowisku przydennym, aż do głębokości 400m. Można je spotkać również na roślinach i na powierzchni ciała innych zwierząt (np. skorupiaków i ryb). Skorupiaki są ekologicznie bardzo ważnym składnikiem środowiska wodnego.
Oznaczenia wykonywano zgodnie ze standardową procedurą obsługi testu, udostępnianą przez jego producenta. Biotest „bezpośredniego kontaktu" jest przeprowadzany w płytce sześciodołkowej, przy użyciu młodych skorupiaków dennych wylęgłych z cyst. Po 6 dniach przebywania w osadzie określana jest ich procentowa śmiertelność i wzrost, w odniesieniu do rezultatów uzyskanych

w kontakcie z nietoksycznym osadem kontrolnym. Każdą próbkę badano bez rozcieńczenia, w 5 krotnym powtórzeniu. W dołkach każdej płytki umieszczano 1000µl osadu referencyjnego, 2000µl zawiesiny glonów, 2000µl badanej próbki oraz 10 organizmów (wg procedury określonej przez producenta). Płytkę przykrywano parafilmem i inkubowano przez 6 dni w temperaturze 25°C w ciemności. Po inkubacji zliczano organizmy w dołkach, mierzono ich długość i porównywano tempo wzrostu/długość organizmów w próbce badanej z kontrolą.

5.5. Obliczenia i analiza statystyczna

Obciążenie kwater ładunkami zaniczyszczeń obliczono na podstawie:
-średniej wagi MOO i kompostu,
-średnich zawartości suchej masy w MOO i kompoście,
-reżimu zasilania ZT
-powierzchni 1 kwatery ~ 0,5m * 0,5m = 0,25m^2

Podstawową analizę statystyczną tj. średnią, medianę oraz odchylenia standardowe, które zaliczane są do statystyki elementarnej (Węglarczyk, 2010) obliczono przy użyciu programu MS Excel 2016.

Do analizy zależności pomiędzy zmiennymi ilościowymi zastosowano model regresji liniowej, który umożliwia opis oraz ocenę kierunku i siły wpływu zmiennej niezależnej na zmienną zależną.
Analizie statystycznej próbowano poddać dane dotyczące: obciążeń złoża, zawartości: suchej masy, materii organicznej, N_{Kj} i P_{og}, oraz parametrów meteorologicznych w tym temperatury powietrza, wilgotności względnej oraz opadu występującej na stacji pomiarowej w Rozewiu.
Zbiór wyżej wymienionych danych zawierał dużą wewnętrzną zmienność, która wpływa na wyniki analizy statystycznej. Zasilenia były nieregularne, zmieniał się typ materiału zasilającego MOO/MOO+K oraz wielkośći obciążenia danych kwater. Ma to swoje odzwierciedlenie w negatywnym wpływie na wykonanie procedur wnioskowania statystycznego. Dodatkowo środowiskowy charakter badań wprowadza do nich dodatkowe zmienne.

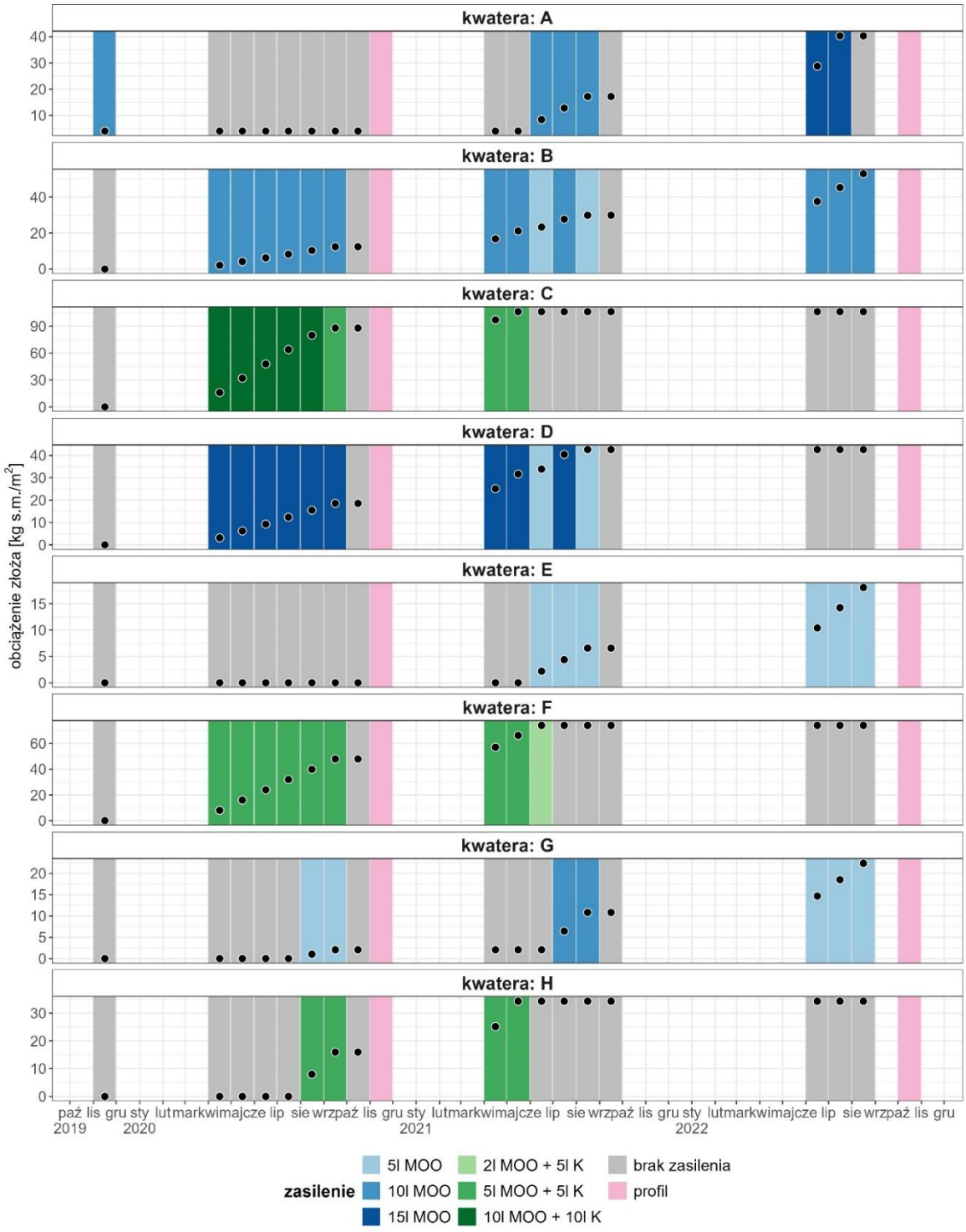
Różnice taksonomiczne oraz funkcjonalne pomiędzy metagenomami oceniono z wykorzystaniem oprogramowania Statistical Analysis of Metagenomic Profiles (STAMP v. 2.1.3) opracowanego przez Parks i innych (2010)**.** Dodatkowo, zgodnie z metodologią przedstawioną przez Kowal i inni (2021)**,** obliczono wskaźniki korelacji pomiędzy liczebnością poszczególnych rodzajów bakterii a wybranymi parametrami eksploatacyjnymi (obciążeniem złoża oraz dodatkiem kompostu.

Rozdział 6. Wyniki

6.1. Obciążenia złoża

Obciążenie poszczególnych kwater ZT stanowi jeden z kluczowych parametrów opisujących warunki pracy ZT. Parametr ten odnosi się bezpośrednio do ilości suchej masy materiału doprowadzanego do powierzchni ZT w określonym czasie. Wprowadzenie materiału do ZT inicjuje szereg procesów, w tym odwadnanie, rozkład mikrobiologiczny czy mineralizację. Intensywność tych przemian jest ściśle uzależniona od wielkości obciążenia. Zbyt wysokie wartości mogą prowadzić do przeciążenia układu, ograniczenia dostępu tlenu w strefie korzeniowej roślin, a w konsekwencji do spowolnienia procesów tlenowych i pogorszenia efektywności mineralizacji materii organicznej. Dodatkowo, nadmierne nagromadzenie materiału może skutkować zmniejszeniem porowatości złoża i rozwojem zjawiska kolmatacji. Z kolei zbyt niskie obciążenie może prowadzić do niepełnego wykorzystania potencjału biologicznego i sorpcyjnego systemu, a także do niestabilności procesów mikrobiologicznych wynikającej z ograniczonej dostępności substratu. Dlatego właściwe określenie i kontrola tego parametru stanowią istotny element zarówno projektowania, jak i eksploatacji ZT przeznaczonych do przetwarzania np. osadów ściekowych.

Obciążenie kwater zależało od rodzaju materiału zasilającego (MOO czy MOO+K), schematu zasileń danej kawtery (Rys. 5.12 (d (*Rodział 5. Metodyka→5.3. Reżim zasilania i pobór próbek→5.3.1. próbki fazy stałej)*) oraz zawartości suchej masy zarówno w MOO, jak i kompoście. Rys. 6.1 prezentuje skumulowane obciążenia poszczególnych kwater pilotażowego ZT w całym okresie badawczym tj. od 2019 roku do 2022 roku, w zależności od reżimu zasileń.



Rys. 6.1 Skumulowane obciążenia poszczególnych kwater ZT w okresie badań w zależności od reżimu zasileń

W listopadzie 2019 roku, po wybudowaniu pilotażowego obiektu ZT, dokonano próbnego zasileni tylko 1 kwatery- A, więc jej obciążenie wynosiło 4,1kg s.m/ m^2 * rok.

W 2020 zakres obciążeń rocznych poszczególnych kwater zawierał się w przedziale od minimalnie- 0kg s.m./ m^2 * rok (kwatera A i E) do maksymalnie- 88kg s.m./ m^2 * rok (kwatera C).

W 2021 roku, roczne obciążenia kwater wahały się od 6,6kg s.m./m^2 * rok (kwatera E) do 26,2kg s.m./ m^2 * rok (kwatera F).

W 2022 roku, roczne obciążenia kwater przyjmowały wartości od 0kg s.m./ m^2 * rok (kwatera C, D, F, H) do 23,1kg s.m./ m^2 * rok (kwatera A i B).

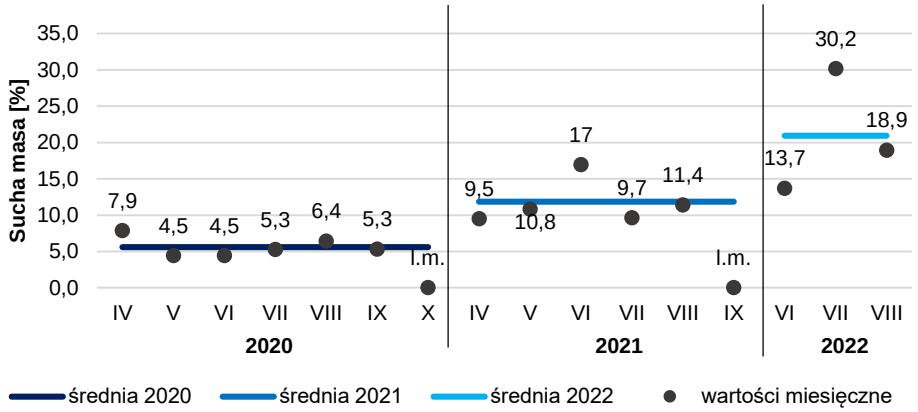
Całkowite obciążenie poszczególnych kwater w okresie zasileń złoża (2019-2022) wynosiło od minimalnie- 18kg s.m./ m^2 (kwatera E) do maksymalnie 106,4kg s.m./ m^2 (kwatera C).
W porównaniu do maksymalnego rocznego obciążenia ZT wykorzystywanego do przetwarzania osadów ściekowych wynoszącego 60kg s.m./ m^2 * rok (Nielsen, 2003; Obarska-Pempkowiak i inni, 2015), wartości rocznych obciążeń poszczególnych kwater pilotażowego ZT zazwyczaj były niższe, jedynie w przpadku kwatery C jej roczne obciążenie przewyższało tą wartość.

6.2. Jakość próbek fazy stałej

6.2.1. Zawartość suchej masy

Zawartość suchej masy w MOO

Zawartość suchej masy w surowym materiale MOO była oznaczana comiesięcznie w okresie:
-od kwietnia do września 2020 roku,
-od kwietnia do sierpnia 2021 roku,
-od czerwca do sierpnia 2022r oku.
Rys. 6.2 przedstawia wartości miesięczne oraz odpowiednie średnie roczne zawartości suchej masy dla surowego MOO w okresie badań.



*l.m.- brak materiału
Rys. 6.2 Zawartość suchej masy w MOO w okresie badań

W roku 2020 zawartość suchej masy w badanym MOO wykazywała stosunkowo niskie wartości i umiarkowaną zmienność. Zanotowane wartości zmieniały się od 4,5% (maj i czerwiec) do 7,9% (kwiecień). Średnia zawartość suchej masy w 2020 roku wyniosła 5,6% i była tylko nieco wyższa wyższa od mediany tj. 5,3%, co pokazuje prawoskrętność rozkładu (średnia>mediana). Oznacza to, że większość próbek zawierała niższy poziom suchej masy od średniej, jednak wystąpiło kilka wyższych wartości (kwiecień i i siepień), które podwyższyły średnią.

W roku 2021 stwierdzono znaczny wzrost zawartości suchej masy w porównaniu do roku poprzedniego, przy jednoczesnym zwiększeniu zróżnicowania wyników. Najniższą oznaczoną zawartość stwierdzono w kwietniu (9,5%), natomiast najwyższą aż 17% w czerwcu. Średnia zawartość suchej masy w tym roku wyniosła 11,9% i była wyższa od mediany tj. 10,8%, co pokazuje prawoskrętność rozkładu (średnia>mediana). Oznacza to, że większość próbek zawierała niższy poziom suchej masy od średniej, jednak wystąpiła wartość wyższa (czerwiec), która podwyższyła średnią.

W 2022 roku kontynuowany był trend wzrostowy zawartości suchej masy. Najniższa wartość (13,7%) wystąpiła w czerwcu, natomiast najwyższa, aż 30,2% w lipcu. Oznacza to ponad dwukrotną różnicę pomiędzy skrajnymi wynikami. Wysoka wartość średniej (20,9%) oraz istotnie niższa mediana (13,7%) świadczą o prawoskrętność rozkładu (średnia>mediana). Oznacza to, że

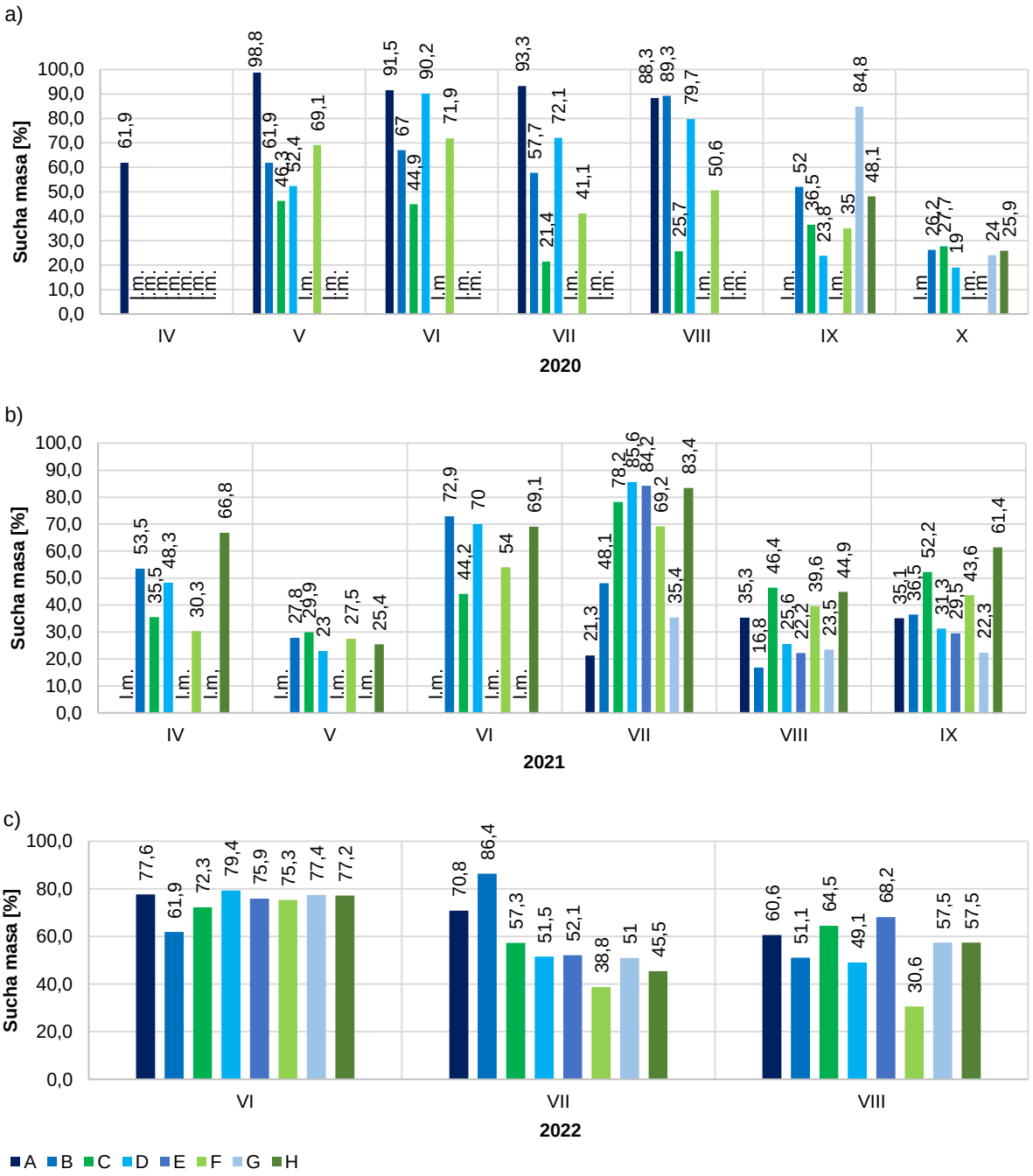
większość próbek zawierała niższy poziom suchej masy od średniej, jednak występująca w maju wartość- 30,2% suchej masy wpłynęła na średnią podwyższając jej wartość.

Zawartość suchej masy w materiale przetwarzanym w ZT (PMOO i PMOO+K)

W 2019 roku wykonano tylko jedno próbne zasilenie kwatery A, późną jesienią. Dla tej próby wykonano oznaczanie zawartości suchej masy dopiero w kwietniu 2020, czyli po ok 5 miesiącach przebywania MOO w kwaterze ZT.

W latach 2020-2022 prowadzono comiesięczne badania (w okresie zasileń) zawartości suchej masy w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach ZT. Kwatery: A, B, D, E, G były zasilane MOO, natomiast kwatery: C, F, H mieszanką MOO+K.

Rys. 6.3 przedstawia zawartość suchej masy w materiale z poszczególnych kwater pilotażowego ZT w okresie badawczym.



*l.m.- brak materiału

Rys. 6.3 Zawartość suchej masy w PMOO i PMOO+K w roku: a) 2020, b) 2021 i c) 2022

W roku 2020 zawartość suchej masy w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości od 19% (kwatera D, październik) do 98,8% (kwatera A, maj).

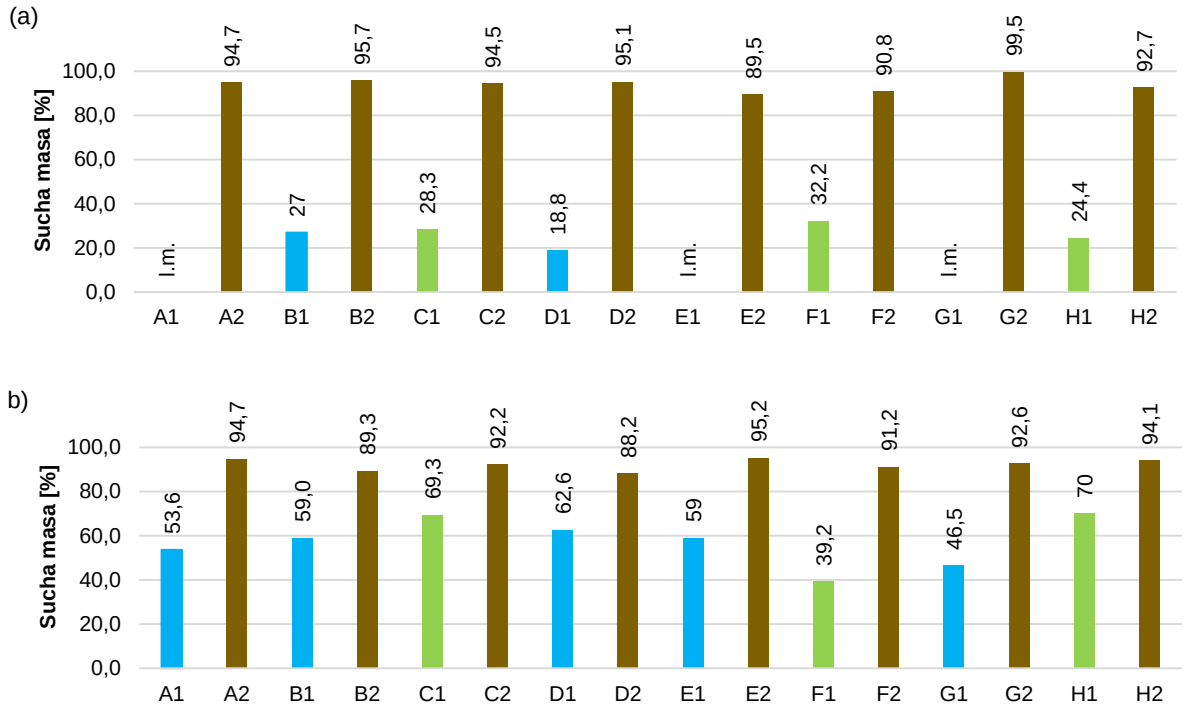
W roku 2021 zawartość suchej masy w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości w granicach od 16,8% (kwatera B, sierpień) do 85,6% (kwatera D, lipiec), a więc obserwowano niższe wartości minimalne i maksymalne niż w roku 2020.

W roku 2022 zawartość suchej masy w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości w granicach od 30,6% (kwatera F, sierpień) do 86,4% (kwatera B, lipiec), a więc obserwowano wyższe wartości minimalne i maksymalne niż w roku 2021.

Zawartość suchej masy w materiale z profilu pionowego ZT

W listopadzie 2020 oraz październiku 2022 roku przeprowadzono badanie zawartości suchej masy w dwóch punktach profilu pionowego złoża: 1- materiał przetwarzany w złożu, 2- wypełnienie złoża (piasek).

Rys. 6.4 przedstawia zawartość suchej masy w warstwie badanego materiału przetwarzanego w złożu oraz w wypełnieniu złoża tj.warstwie wzrostu w roku: a) 2020 i b) 2022.



*l.m.- brak materiału
**1- materiał przetwarzany w złożu (PMOO, PMOO+K)
***2- wypełnienie złoża (piasek)
Rys. 6.4 Zawartość suchej masyw profilu pionowym złoża w: a) listopadzie 2020 roku i b) październiku 2022 roku

W 2020 roku, a więc rok po rozpoczęciu eksploatacji, zawartość suchej masy w PMOO i PMOO+K zawierała się w przedziale od 18,8% (kwatera D) do maksymalnie 32,2% (kwatera F). W wypełnieniu złoża zawartość suchej masy była zbliżona w każdej z kwater i wynosiła około 90%.

W 2022 roku, zawartość suchej masy w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach zawierała się w przedziale od 39,2% (kwatera F) do maksymalnie 70% (kwatera H). W wypełnieniu złoża, tak jak w roku 2020, zawartość suchej masy była zbliżona w każdej z kwater i wynosiła około 90%.

Źródłowe wyniki badań dotyczące suchej masy zestawiono w załączniku 2 niniejszej rozprawy, umieszczonym na końcu rozprawy doktorskiej.

6.2.2. Zawartość materii organicznej

Zawartość materii organicznej w MOO

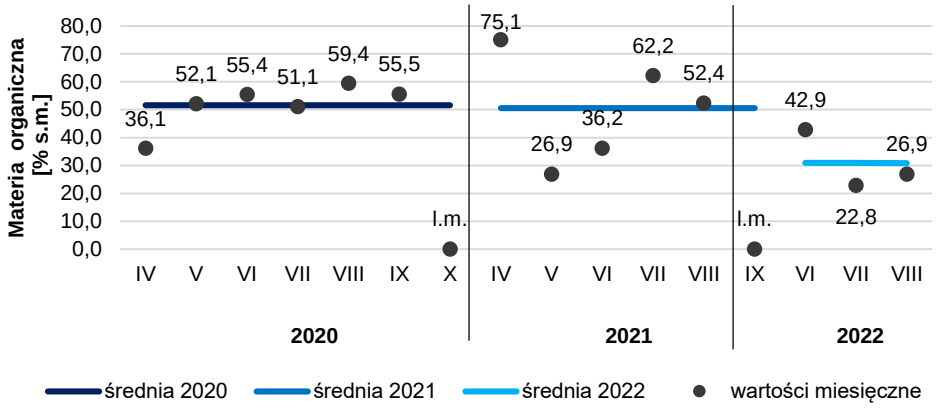
Zawartość materii organicznej w surowym materiale MOO była oznaczana comiesięcznie w okresie:

-od kwietnia do września 2020 roku,

-od kwietnia do sierpnia 2021 roku,

-od czerwca do sierpnia 2022 roku.

Rys. 6.5 przedstawia wartości miesięczne oraz średnia zawartości materii organicznej dla surowego MOO w okresie badań.



*l.m.- brak materiału

Rys. 6.5 Zawartość materii organicznej w MOO w okresie badań

W roku 2020 zawartość materii organicznej mieściła się w przedziale od 36,1% s.m. (kwiecień) do 59,4% s.m. (sierpień), przy średniej wynoszącej 51,6% s.m. i medianie 53,7% s.m. Średnia zawartość materii organicznej w 2020 roku była niższa od mediany, co wskazuje na lewoskrętność rozkładu (średnia<mediana). Oznacza to, że większość próbek zawierała wyższy poziom materii organicznej od średniej, jednak występująca w kwietniu zawartość materii organicznej- 36,1% s.m, obniżyła średnią.

W roku 2021 zaobserwowano znacznie większe zróżnicowanie zawartości materii organicznej, od 26,9% s.m. (maj) do 75,1% s.m. (kwiecień). Średnia (50,6% s.m.) była ponownie niższa od mediany (52,4% s.m.), co wskazuje na lewoskrętność rozkładu (średnia<mediana). Oznacza to, że większość próbek zawierała wyższy poziom materii organicznej od średniej, jednak występujące niższe wartości w maju i czerwcu obniżyły średnią.

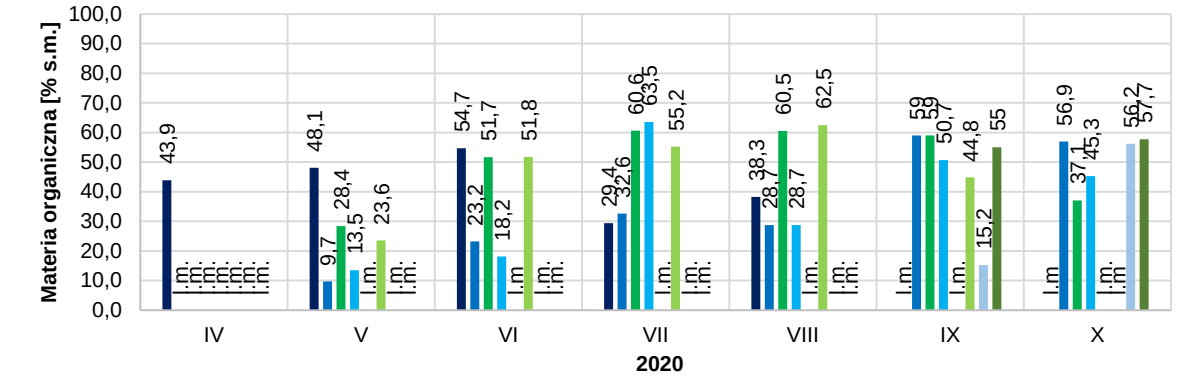
W roku 2022 MOO charakteryzował się wyraźnie niższym poziomem zawartości materii organicznej w surowym MOO. Wartości mieściły się w zakresie od 22,8% s.m. (maj) do 42,9% s.m. (kwiecień), ze średnią 30,9% s.m. oraz medianą 26,9% s.m. Odwrotna relacja średniej i mediany (średnia>mediana) wskazuje na prawoskośność rozkładu, co oznacza, że większość próbek zawierała niższy poziom materii organicznej od średniej, natomiast pojedyncza wartość wysoka tj. 42,9% s.m.- kwiecień, zawyżyła wartość średnią.

Zawartość materii organicznej w materiale przetwarzanym w ZT (PMOO i PMOO+K)

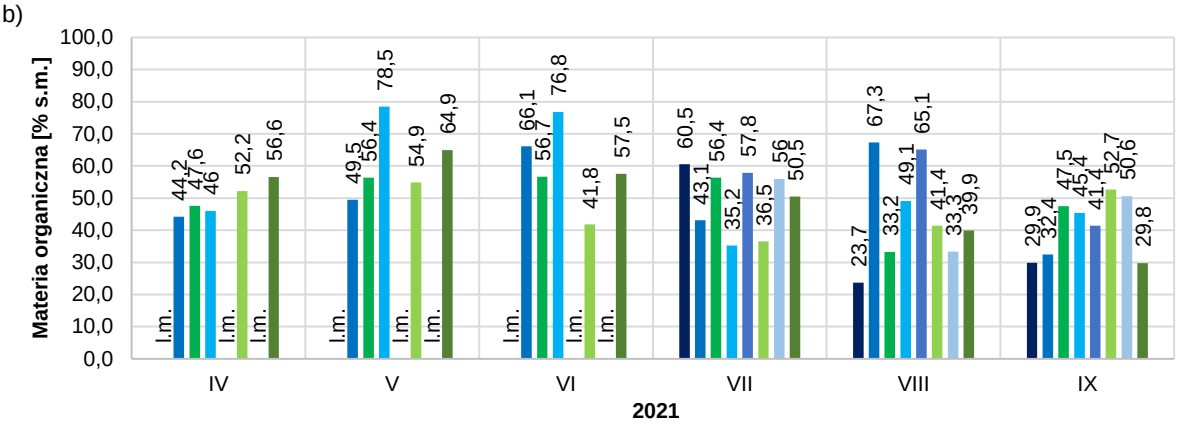
W latach 2020-2022 prowadzono comiesięczne badania (w okresie zasileń) zawartości materii organicznej w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach ZT. Kwatery: A, B, D, E, G były zasilane MOO, kwatery: C, F, H mieszanką MOO+K.

Rys. 6.6 przedstawia zawartość materii organicznej w materiale z poszczególnych kwater pilotażowego ZT w okresie badawczym.

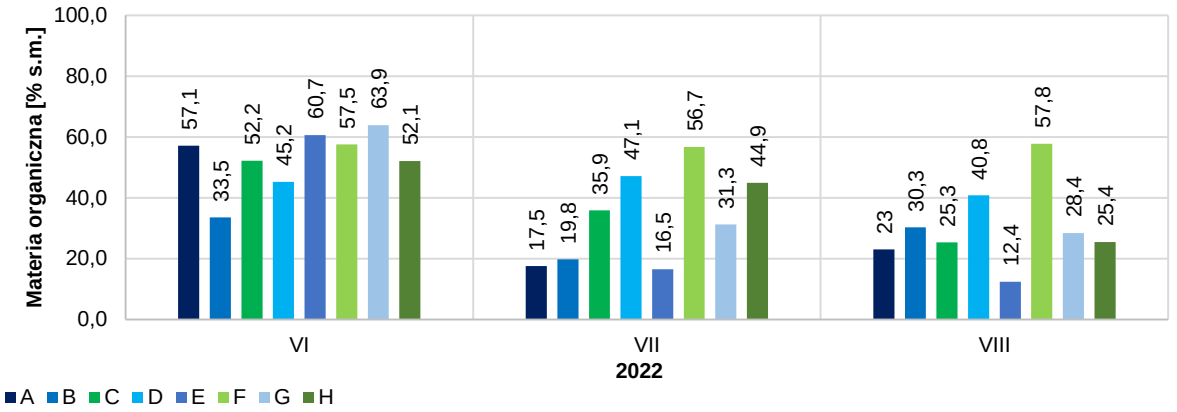
a)



b)



c)



*l.m.- brak materiału

Rys. 6.6 Zawartość materii organicznej w PMOO i PMOO+K w roku: a) 2020, b) 2021 i c) 2022

W roku 2020 zawartość materii organicznej w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości od 9,7% s.m. (kwatera B, maj) do 63,5% s.m. (kwatera D, lipiec).

W roku 2021 zawartość materii organicznej w materiale ze wszystkich przyjmowała wartości w granicach od 23,7% s.m. (kwatera A, sierpień) do 78,5% s.m. (kwatera D, maj), a więc obserwowano wyższe wartości minimalne i maksymalne niż w roku 2020.

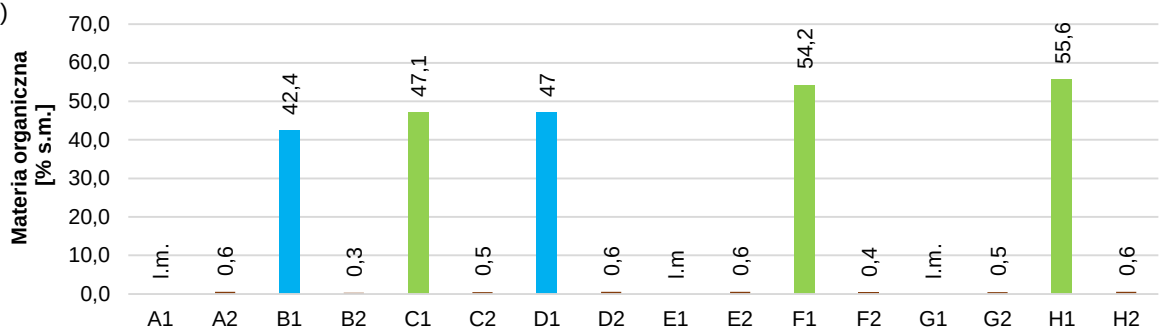
W roku 2022 zawartość materii organicznej w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości w granicach od 12,4% s.m. (kwatera E, sierpień) do 63,9% s.m. (kwatera G, czerwiec), a więc obserwowano podobne wartości minimalne i maksymalne jak w roku 2020.

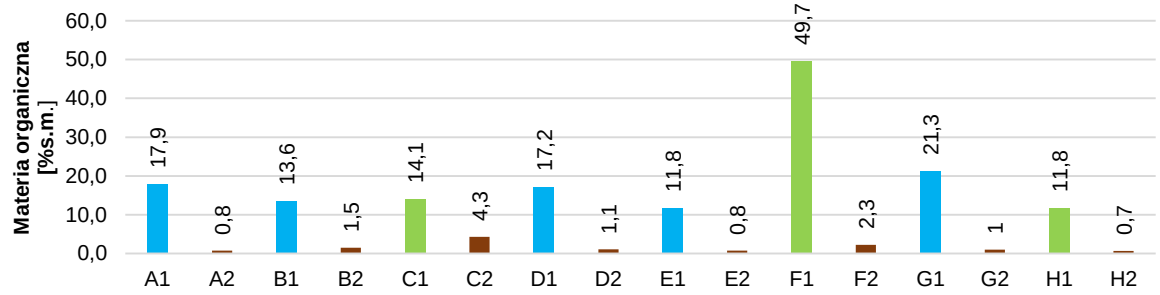
Zawartość materii organicznej w materiale z profilu pionowego ZT

W listopadzie 2020 roku oraz październiku 2022 roku przeprowadzono badanie zawartości materii organicznej w dwóch punktach profilu pionowego złoża: 1- materiał przetwarzany w złożu, 2- wypełnienie złoża (piasek).

Rys. 6.7 przedstawia zawartość materii organicznej w warstwie materiału przetwarzanego w złożu oraz w wypełnieniu złoża- warstwie wzrostu w roku: a) 2020 i b) 2022.

a)





b)

*l.m.- brak materiału
**1- materiał przetwarzany w złożu (PMOO, PMOO+K)
***2- wypełnienie złoża (piasek)

Rys. 6.7 Zawartość materii organicznej w profilu pionowym ZT w: a) listopadzie 2020 roku i b) październiku 2022 roku

W 2020 roku, zawartość materii organicznej w PMOO i PMOO+K zawierała się w przedziale od 42,4% s.m. (kwatera B) do maksymalnie 55,6% s.m. (kwatera H). W wypełnieniu złoża zawartość materii organicznej była zbliżona w każdej z kwater i mieściła się w przedziale od 0,3% s.m. do 0,6% s.m.

W 2022 roku, zawartość materii organicznej w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach z 2022 roku zawierał się w przedziale od 11,8% s.m. (kwatery E i H) do maksymalnie 49,7% s.m (kwatera F). W wypełnieniu złoża, tak jak w roku 2020, zawartość materii organicznej była zbliżona w każdej z kwater i wynosiła od minimalnie 0,7% s.m. (H) do maksymalnie 4,3% s.m. (C).

Źródłowe wyniki badań dotyczące materii organicznej zestawiono w załączniku 3 niniejszej rozprawy.

6.2.3. Zawartość związków biogennych

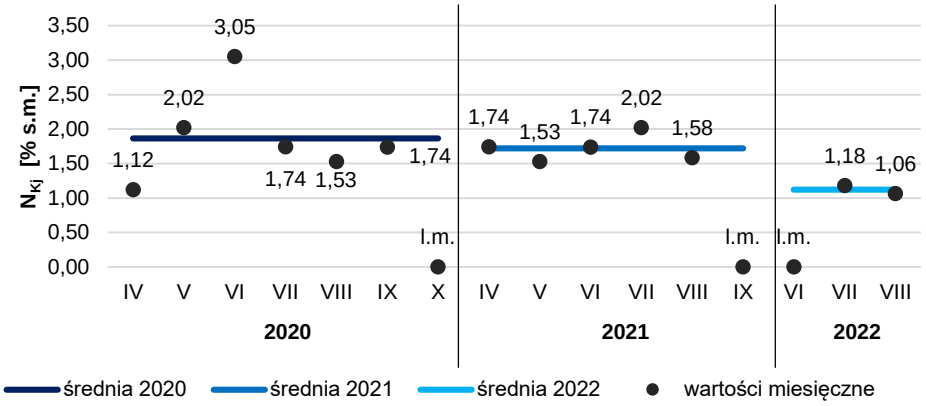
W ramach analizy związków biogennych badano zawartość N_{Kj} oraz P_{og}. Oba parametry w surowym materiale MOO były oznaczane comiesięcznie w okresie:
-od kwietnia do września 2020 roku,
-od kwietnia do sierpnia 2021 roku,
-od czerwca do sierpnia 2022 roku.

W latach 2020-2022 prowadzono również comiesięczne badania (w okresie zasileń) zawartości N_{Kj} oraz P_{og} w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach ZT. Kwatery: A, B, D, E, G były zasilane MOO, kwatery: C, F, H mieszanką MOO+K.

W listopadzie 2020 oraz październiku 2022 roku przeprowadzono badanie zawartości N_{Kj} oraz P_{og} w dwóch punktach profilu pionowego złoża: 1- materiał przetwarzany w złożu, 2- wypełnienie złoża (piasek).

Zawartość N_{Kj} w MOO

Rys. 6.8 przedstawia wartości miesięczne oraz średnią zawartości N_{Kj} dla surowego MOO w okresie badań.



*l.m.- brak materiału
Rys. 6.8 Zawartość N_{Kj} w MOO w okresie badań

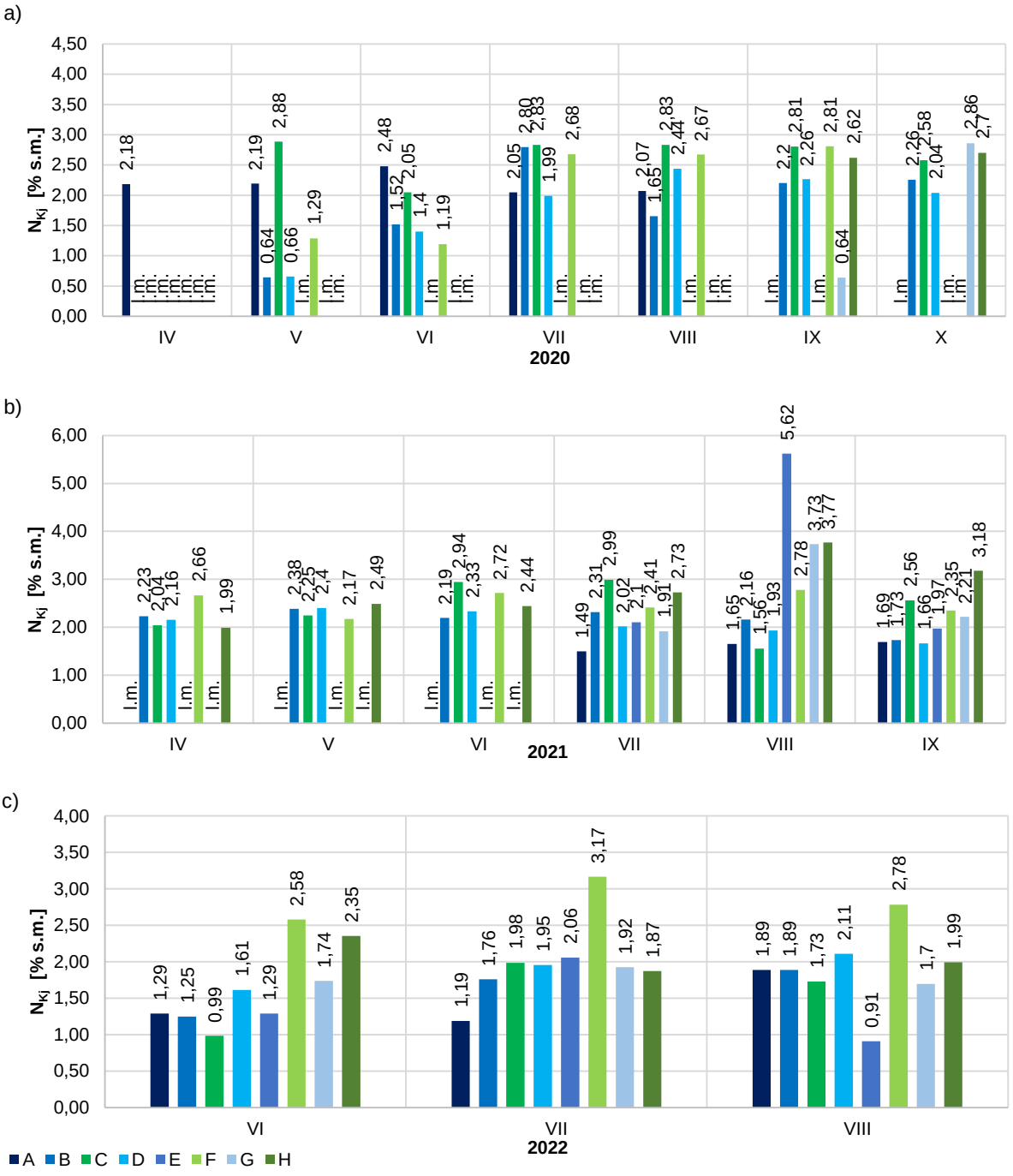
W 2020 roku zawartość N_{Kj} w MOO wykazywała umiarkowaną zmienność. Średnia wartość oznaczeń dla całego okresu wyniosła 1,87% s.m. Najniższą zawartość N_{Kj} odnotowano w kwietniu (1,12% s.m.), natomiast najwyższą zaobserwowano w czerwcu, kiedy zawartość wzrosła aż do 3,05% s.m. W pozostałych miesiącach (maj, lipiec, sierpień, wrzesień) wartości N_{Kj} utrzymywały się w zakresie od 1,53% s.m. do 2,02% s.m.

W 2021 roku zawartość N_{Kj} zmieniała się w zakresie od 1,53% s.m. (maj) do 2,02% s.m. (lipiec). Średnia zawartość dla całego okresu wyniosła 1,72% s.m., co jest zbliżone do wartości odnotowanych w roku poprzednim. Stosunkowo niskie odchylenie standardowe i niewielkie różnice wartości miesięcznych świadczą o małej zmienności zawartości N_{Kj} w czasie. Podwyższoną zawartośćć N_{Kj}- 2,02% s.m. wykazał MOO z lipca. W pozostałych miesiącach zawartość N_{Kj} utrzymywała się na poziomie zbliżonym do wartości średniej (1,53-1,74% s.m.).

W 2022 roku, w maju zawartości N_{Kj} wyniosła 1,18% s.m., natomiast w czerwcu odnotowano nieznaczny spadek do 1,06% s.m. Średnia zawartość dla roku 2022 wyniosła 1,12% s.m., co stanowi istotny spadek względem lat poprzednich (2020 i 2021), gdzie średnie zawartości N_{Kj} wynosiły odpowiednio 1,87% s.m. i 1,72% s.m.

Zawartość N_{Kj} w materiale przetwarzanym (PMOO i PMOO+K)

Rys. 6.9 przedstawia zawartość N_{Kj} w materiale z poszczególnych kwater pilotażowego ZT w okresie badawczym.



*l.m.- brak materiału

Rys. 6.9 Zawartość N_{Kj} w PMOO i PMOO+K w roku: a) 2020, b) 2021 i c) 2022

W roku 2020 zawartość N_{Kj} w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości od 0,64% s.m. (kwatera G- wrzesień; kwatera B- maj) do 2,88% s.m. (kwatera C, maj).

W roku 2021 zawartość N_{Kj} w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości w granicach od 1,49% s.m. (kwatera A, lipiec) do 5,62% s.m. (kwatera E, sierpień), a więc obserwowano wyższe wartości minimalne i maksymalne niż w roku 2020.

W roku 2022 zawartość N_{Kj} w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości w granicach od 0,91% s.m. (kwatera E, sierpień) do 3,17% s.m. (kwatera F, lipiec), a więc

obserwowano niższe wartości minimalne i maksymalne niż w roku 2021, jednak wyższe niż w roku 2020.

Zawartość N_{Kj} w profilu pionowym ZT

Rys. 6.10 przedstawia zawartość w w N_{Kj} arstwie materiału przetwarzanego w ZT oraz w wypełnieniu złoża- warstwie wzrostu w roku: a) 2020 i b) 2022.



*l.m.- brak materiału
**1- materiał przetwarzany w złożu (PMOO, PMOO+K)
***2- wypełnienie złoża (piasek)
Rys. 6.10 Zawartość N_{Kj} w profilu pionowym złoża w: a) listopadzie 2020 roku i b) październiku 2022 roku

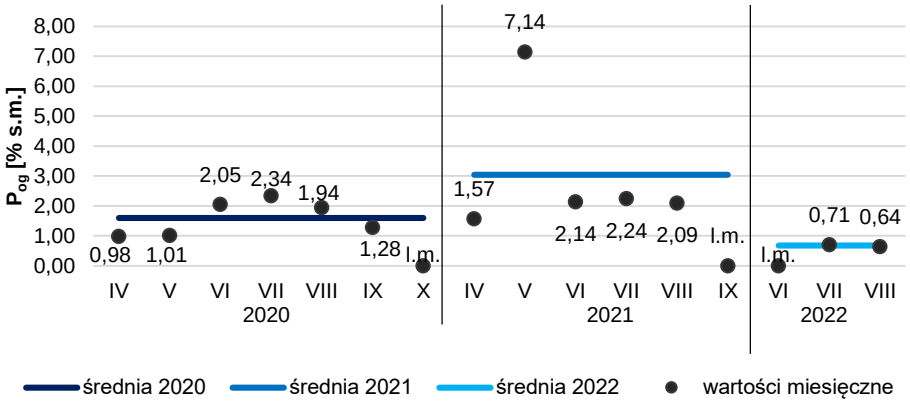
W 2020 roku zawartość N_{Kj} w PMOO i PMOO+K zawierała się w przedziale od 0,11% s.m. (kwatera D) do maksymalnie 1,96% s.m (kwatera C). W wypełnieniu złoża zawartość N_{Kj} była zbliżona w każdej z kwater i wynosiła od 0,01% s.m. do 0,17% s.m.

W 2022 zawartość N_{Kj} w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach zawiera się w przedziale od 0,23% s.m (kwatera E) do maksymalnie 1,21% s.m. (kwatera F). W wypełnieniu złoża zawartość N_{Kj} była zbliżona w każdej z kwater i wynosiła od 0,09% s.m. do 0,14% s.m.

Źródłowe wyniki badań dotyczące N_{Kj} zestawiono w załączniku 4 niniejszej rozprawy.

Zawartość P_{og} w MOO

Rys. 6.11 przedstawia wartości miesięczne oraz średnia zawartości P_{og} dla surowego MOO w okresie badań.



*l.m.- brak materiału

Rys. 6.11 Zawartość P_{og} w MOO w okresie badań

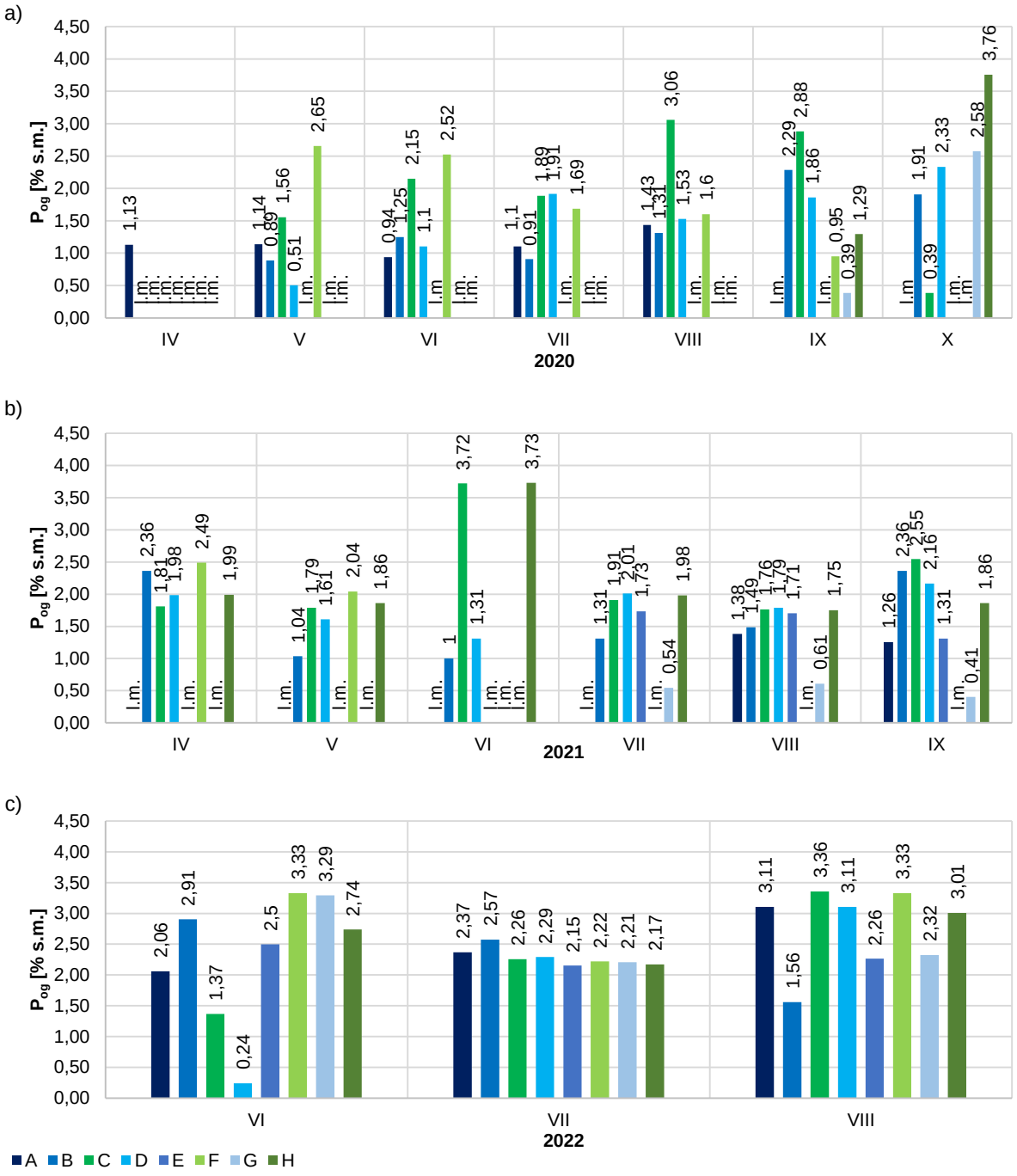
Zawartość P_{og} w 2020 roku przyjmowała wartości od 0,98% s.m. (kwiecień) do 2,34% s.m. (lipiec), przy czym najwyższe wartości obserwowano w miesiącach od czerwca do sierpnia. Średnia zawartość dla całego 2020 roku wyniosła 1,6% s.m. W kolejnych miesiącach (sierpień i wrzesień) zaobserwowano spadek zawartości P_{og} odpowiednio do 1,94% i 1,28% s.m. Wartości uzyskane w kwietniu (0,98% s.m.) oraz maju (1,01% s.m.) były najniższe w całym okresie badawczym.

W 2021 roku zawartość P_{og} wykazywała wyraźne zróżnicowanie miesięczne, a średnia sezonowa wyniosła 3,04% s.m., co stanowi znaczący wzrost względem wartości uzyskanych w roku 2020 (1,6% s.m.). Najwyższą zawartość P_{og} odnotowano w maju- 7,14% s.m., co jest wartością bardzo wysoką w porównaniu z pozostałymi miesiącami. W pozostałych miesiącach zawartość P_{og} utrzymywała się na stosunkowo stabilnym poziomie: od 1,57% s.m. w kwietniu do 2,24% s.m. w lipcu.

W 2022 roku w maju zawartość P_{og} wyniosła 0,71% s.m., natomiast w czerwcu odnotowano nieznaczny spadek do 0,64% s.m. Średnia zawartość dla roku 2022 wyniosła 0,68% s.m., co stanowi znaczący spadek w porównaniu do lat wcześniejszych, zarówno względem 2021 roku (3,04% s.m.), jak i 2020 roku (1,6% s.m.).

Zawartość P_{og} w materiale przetwarzanym (PMOO i PMOO+K)

Rys. 6.12 przedstawia zawartość P_{og} w materiale z poszczególnych kwater pilotażowego ZT w okresie badawczym.



*l.m.- brak materiału

Rys. 6.12 Zawartość P_{og} w PMOO i PMOO+K w roku: a) 2020, b) 2021, c) 2022

W roku 2020 zawartość P_{og} w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości od 0,39% s.m. (kwatera C, październik) do 3,76% s.m. (kwatera H, październik).

W roku 2021 zawartość P_{og} w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości w granicach od 0,41% s.m. (kwatera G, wrzesień) do 3,73% (kwatera H, czerwiec), a więc obserwowano zbliżone wartości minimalne i maksymalne jak w roku 2020.

W roku 2022 zawartość P_{og} w materiale ze wszystkich kwater przyjmowała wartości w granicach od 0,24% s.m. (kwatera D, czerwiec) do 4,33% s.m. (kwatera F, czerwiec).

Zawartość P_{og} w profilu pionowym ZT

Rys. 6.13 pprzedstawia zawartość P_{og} w warstwie materiału przetwarzanego w złożu oraz w wypełnieniu złoża w roku: a) 2020 i b) 2022.



*l.m.- brak materiału
**1- materiał przetwarzany w złożu (PMOO, PMOO+K)
***2- wypełnienie złoża (piasek)
Rys. 6.13 Zawartość P_{og} [% s.m.] w profilu pionowym złoża w: (a) listopadzie 2020 roku i (b) październiku 2022 roku

W 2020 zawartość P_{og} w PMOO i PMOO+K zawierała się w przedziale od 0,15% s.m (kwatera D) do maksymalnie 2,31% s.m. (kwatera H). W wypełnieniu złoża zawartość P_{og} była zbliżona w każdej z kwater i wynosiła do 0,1% s.m.

W 2022 roku zawartość P_{og} w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach zawierała się w przedziale od 0,58% s.m. (kwatera F) do maksymalnie 2,87% s.m. (kwatera C). W wypełnieniu złoża wartości były zbliżone w każdej z kwater i zawierały się w przedziale od 0,01% s.m. do 0,02% s.m.

Źródłowe wyniki badań dotyczące P_{og} zestawiono w załączniku 5 niniejszej rozprawy.

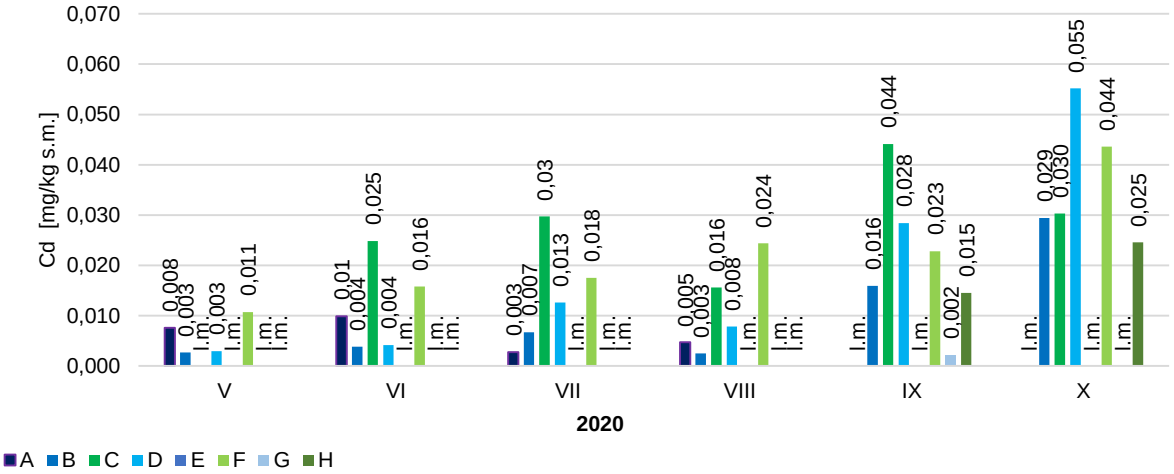
6.2.4. Zawartość mikrozanieczyszczeń

W próbkach fazy stałej wykonano badania zawartości mikrozanieczyszczeń w tym: metali ciężkich, które oznaczono w materiale przetwarzanym w pilotażowym ZT (PMOO i PMOO+K), jak również WWA, ftalanów, i pestycydów (badane w surowym MOO, materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K) oraz materiale z profilu pionowego ZT), związków PFAS (badane w surowym MOO, kompoście, materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K) oraz materiale z profilu pionowego ZT) .

Zawartość metali ciężkich w materiale przetwarzanym (PMOO i PMOO+K)

W w materiale przetwarzanym (PMOO i PMOO+K) w ZT przeprowadzono badanie zawartości wybranych metali ciężkich (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Cr, Fe, Mn, Co) w okresie od maja do października 2020 roku.

Rys. 6.14 przedstawia zmienność zawartości Cd w PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater ZT w okresie od maja do października 2020 roku.

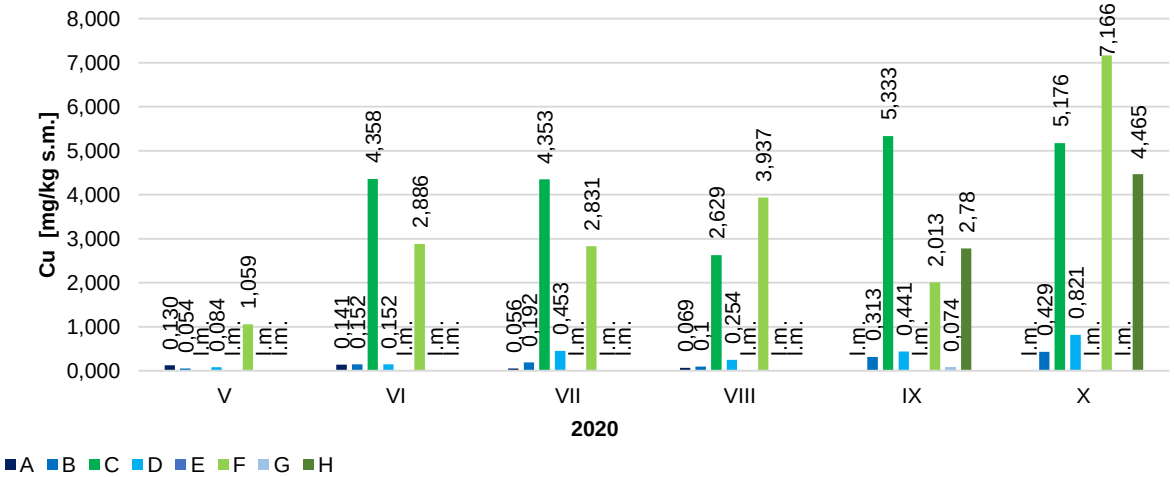


*l.m.- brak materiału

Rys. 6.14 Zmienność zawartości Cd w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku

W okresie od maja do października 2020 roku zaobserwowano wyraźne zróżnicowanie zawartości Cd w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT. Wartości były niskie i mieściły się w zakresie od 0,002mg/kg s.m do 0,055mg/kg s.m. W maju wartości Cd były bardzo niskie i nie przekraczały 0,011mg/kg s.m. W czerwcu zaobserwowano nieznaczny wzrost zawartości, najwyższe wartości odnotowano w kwaterach z PMOO+K (kwatera C i F). W lipcu i sierpniu odnotowano podobną tendencję. We wrześniu oraz październiku nastąpił wyraźny wzrost zawartości Cd we wszystkich kwaterach. Najwyższe wartości odnotowano w październiku w kwaterze D- 0,055mg/kg s.m. i w kwaterze F- 0,044mg/kg s.m.

Rys. 6.15 przedstawia zmienność zawartości Cu w PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater ZT w okresie od maja do października 2020 roku.

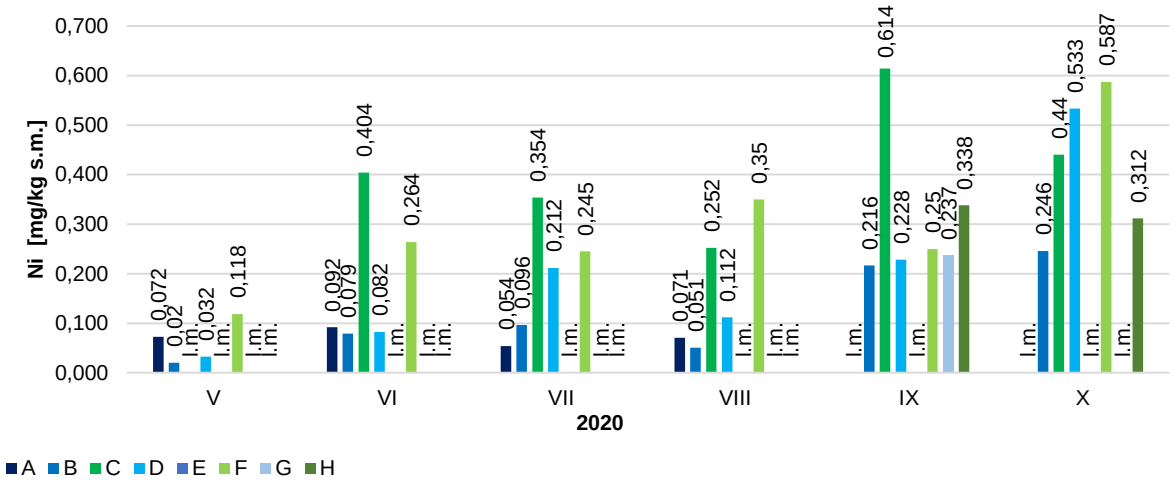


*l.m.- brak materiału

Rys. 6.15 Zmienność zawartości Cu w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku

W okresie od maja do października 2020 roku zaobserwowano istotne zróżnicowanie zawartości Cu w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT. Na przestrzeni sześciu miesięcy poziomy Cu zmieniały się od 0,054mg/kg s.m. do 7,166mg/kg s.m., wykazując wyraźne różnice pomiędzy kwaterami. W maju zawartość Cu była niska we wszystkich kwaterach, a jej najwyższą zawartość zaobserwowano w kwaterze F- 1,059mg/kg s.m. W pozostałych kwaterach wartości nie przekraczały 0,13mg/kg s.m. W czerwcu trend ten utrzymywał się, najwyższe wartości Cu odnotowano w kwaterach z dodatkiem kompostu: kwaterze C (4,358mg/kg s.m.) oraz F (2,886mg/kg s.m.). Pozostałe kwatery wykazywały niskie zwartości, poniżej 0,152mg/kg s.m. W czerwcu, lipcu i sierpniu sytuacja była podobna, najwyższa zawartość Cu dominowała w kwaterach z PMOO+K, natomiast w pozostałych kwaterach zawartości Cu były niskie. We wrześniu wciąż utrzymywał się trend najwyższych zawartości Cu w kwaterach z dodatkiem kompostu, jednak w kwaterze F odnotowano spadek zawartości Cu do poziomu 2,013mg/kg s.m. W pozostałych kwaterach poziomy Cu były niewielkie i oscylowały wokół wartości zbliżonych do 0,1-0,4mg/kg s.m. Najwyższe zawartości Cu w całym badanym okresie odnotowano w październiku: w kwaterze F- 7,166mg/kg s.m., w kwaterze C- 5,176mg/kg s.m. i w kwaterze H- 4,465mg/kg s.m. W pozostałych kwaterach zawartość Cu nie przekroczyła 0,821mg/kg s.m.

Rys 6.16 przedstawia zmienność zawartości Ni w PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater ZT w okresie od maja do października 2020 roku.

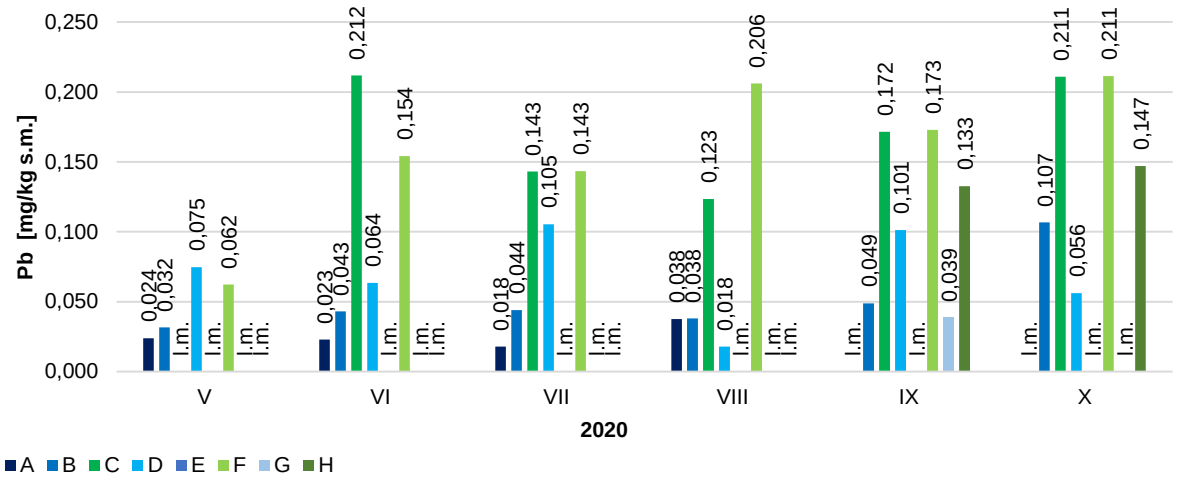


*l.m.- brak materiału

Rys. 6.16 Zmienność zawartość Ni w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku

W okresie od maja do października 2020 roku obserwowano zróżnicowane zawartości Ni w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT. Zawartość Ni mieściła się w przedziale od 0,020mg/kg s.m. do 0,614mg/kg s.m. W maju wartości Ni były niskie we wszystkich kwaterach i nie przekraczały 0,118mg/kg s.m., najwyższa zawartość wystąpiła w kwaterze F. W czerwcu zaobserwowano wyraźny wzrost zawartości Ni w kwaterze F- 0,264mg/kg s.m., a najwyższą zawartość odnotowano w kwaterze C- 0,404mg/kg s.m., podczas gdy inne kwatery charakteryzowały się zawartościami poniżej 0,1mg/kg s.m. W lipcu najwyższe zawartości Ni utrzymały się w kwaterze C- 0,354mg/kg s.m. oraz w kwaterze F- 0,245mg/kg s.m., natomiast wzrost odnotowano również w kwaterze D- 0,212mg/kg s.m. Materiał z pozostałych kwatery wykazywał niższe zawartości, a część nie była analizowana ze względu na brak materiału. W sierpniu zawartość Ni nadal utrzymywała się na umiarkowanym poziomie, w kwaterze C- 0,252mg/kg s.m., a w kwaterze F- 0,35mg/kg s.m. We wrześniu nastąpił znaczny wzrost Ni w kwaterze C- 0,614mg/kg s.m. W pozostałych kwaterach wartości Ni nie przekraczały 0,338mg/kg s.m. (kwatera H). W październiku zawartość Ni nadal utrzymywała stosunkowo wysokie wartości. Nastąpił wzrost w kwaterze F- 0,587mg/kg s.m. i D- 0,533mg/kg s.m., natomiast w kwaterze C nastąpił spadek do poziomu 0,44mg/kg s.m.

Rys. 6.17 przedstawia zmienność zawartości Pb w PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater ZT w okresie od maja do października 2020 roku.

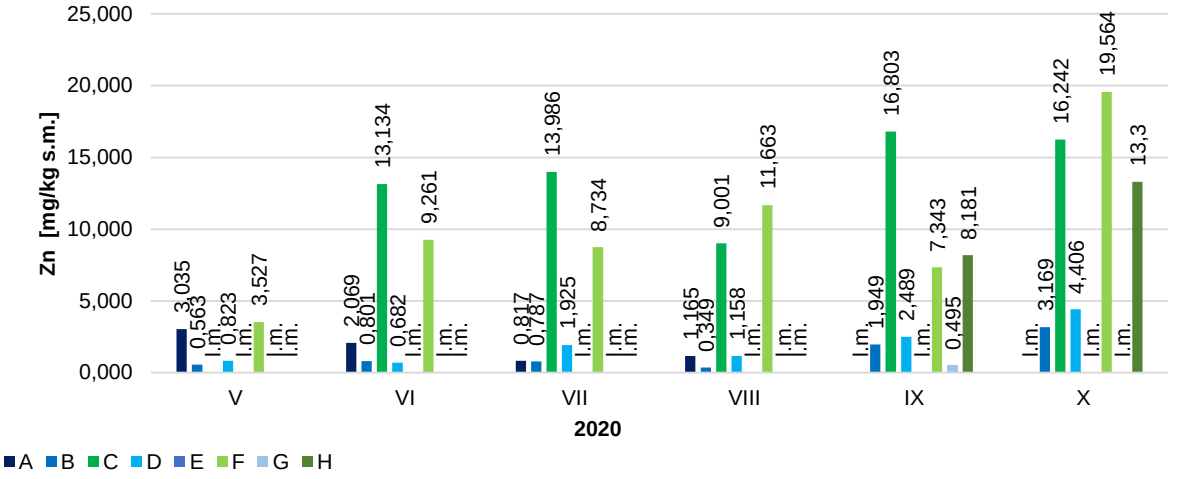


*l.m.- brak materiału

Rys. 6.17 Zmienność zawartości Pb w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku

W okresie od maja do października 2020 roku odnotowano zróżnicowanie zawartości Pb w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT. Zmienność zawartości mieściła się w zakresie od 0,018mg/kg s.m. do 0,212mg/kg s.m. W maju zawartość Pb była niska we wszystkich kwaterach, nie przekraczając 0,075mg/kg s.m (kwatera D). W czerwcu nastąpił wyraźny wzrost zawartości Pb w kwaterze F- 0,154mg/kg s.m. Najwyższe wartości odnotowano w materiale z kwatery C- 0,212mg/kg s.m. W lipcu odnotowano spadek zawartości w kwaterze C i F, jednak wciąż były to najwyższe obserwowane zawartości Pb w tym miesiącu. Dodatkowo w kwaterze D odnotowano wzrost zawartości Pb do poziomu 0,105mg/kg s.m. W sierpniu kontynuowany był trend wzrostu zawartości Pb w kwaterze F- 0,206mg/kg s.m. oraz C- 0,123mg/kg s.m. W tym miesiącu odnotowano również spadek w kwaterze D- 0,118mg/kg s.m. We wrześniu i październiku zaobserwowano najwyższe zawartości Pb w materiale z kwater C, F i H, a więc z dodatkiem kompostu.

Rys. 6.18 przedstawia zmienność zawartości Zn w PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater ZT w okresie od maja do października 2020 roku.

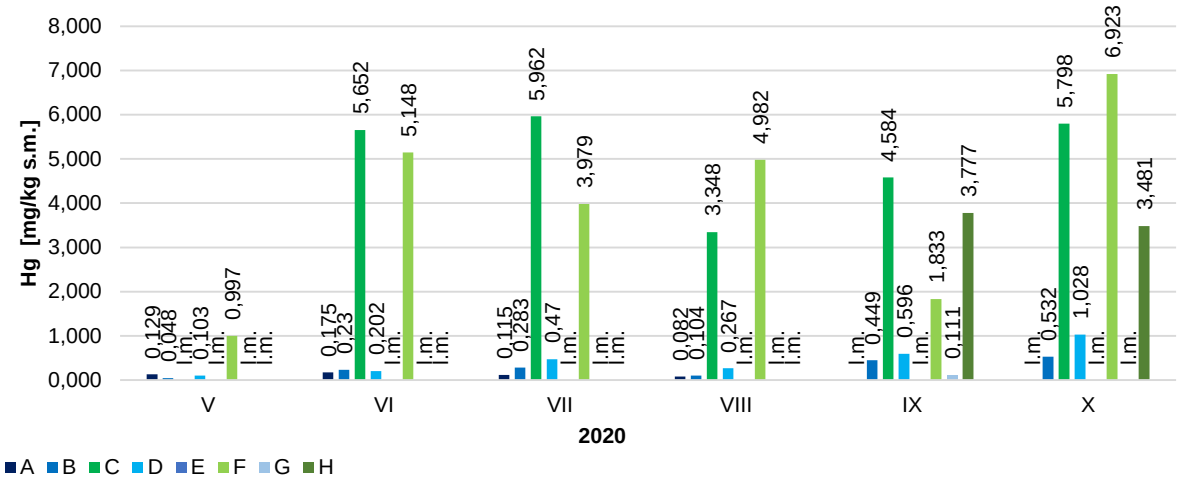


*l.m.- brak materiału

Rys. 6.18 Zmienność zawartości Zn w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku

W analizowanym okresie od maja do października 2020 roku odnotowano znaczne zróżnicowanie zawartości Zn w próbkach materiału przetwarzanego pobranych z poszczególnych kwater ZT. Obserwowane zawartość tego pierwiastka wynosiły wartości rzędu kilkunastu mg/kg s.m., co istotnie odróżnia Zn od pozostałych analizowanych metali ciężkich. Najwyższe wartości odnotowano w kwaterach C, F I H. W maju najwyższe zawartości Zn stwierdzono w kwaterze F- 3,527mg/kg s.m. W czerwcu nastąpił wyraźny wzrost zawartości Zn w kwaterze F- 9,261mg/kg s.m. W kwaterze C odnotowywano najwyższą zawartość w tym miesiącu- 13,134mg/kg s.m. W lipcu i sierpniu najwyższe zawartości utrzymywały się w materiale PMOO+K. We wrześniu i październiku również najwyższe zawartości odnotowywano w materiale z kwater C, F i H. Najwyższe zawartości w całym badanym okresie odnotowano w październiku, w kwaterze F zawartość Zn wyniosła aż 19,564mg/kg s.m., w kwaterze C- 16,242mg/kg s.m., a w kwaterze H- 13,3mg/kg s.m. W materiale z kwatery D również obserwowano wysoką zawartość- 4,406mg/kg s.m.

Rys. 6.19 przedstawia zmienność zawartości Hg w PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater ZT w okresie od maja do października 2020 roku.

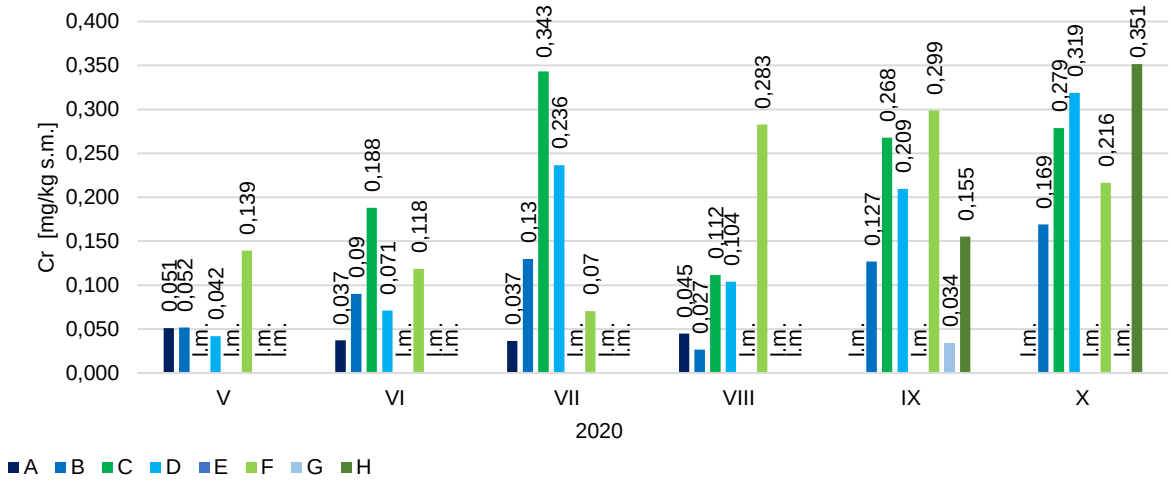


*l.m.- brak materiału

Rys. 6.19 Zmienność zawartości Hg w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku

W okresie od maja do października 2020 roku zawartość Hg w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT wykazywała wyraźne zróżnicowanie pomiędzy kwaterami. Wartości Hg mieściły się w szerokim zakresie od 0,048mg/kg s.m. do 6,923mg/kg s.m., a najwyższe obserwowano w kwaterach C, F oraz H. W maju najwyższą zawartość Hg zaobserwowano w kwaterze F- 0,997mg/kg s.m. Pozostałe kwatery wykazywały znacznie niższe zawartości, poniżej 0,2mg/kg s.m. W czerwcu najwyższe zawartości Hg odnotowano w kwaterze C- 5,652mg/kg s.m. oraz F- 5,148mg/kg s.m. Pozostałe kwatery nadal charakteryzowały się niskimi zawartościami Hg. W lipcu oraz sierpniu nadal najwyższe zawartości Hg stwierdzono w materiale z kwater C i F. We wrześniu i październiku również odnotowano wyraźnie wyższą zawartość Hg w kwaterach z materiałem PMOO+K. W październiku obserwowano najwyższą zawartość Hg w całym badanym okresie badawczym: w kwaterze C- 5,798mg/kg s.m., w F- 6,923mg/kg s.m., a w H- 3,481mg/kg s.m. W pozostałych kwaterach wartości były niższe, choć zauważalny był także wzrost zawartości w porównaniu do poprzednich miesięcy.

Rys. 6.20 przedstawia zmienność zawartości Cr w PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater ZT w okresie od maja do października 2020 roku.

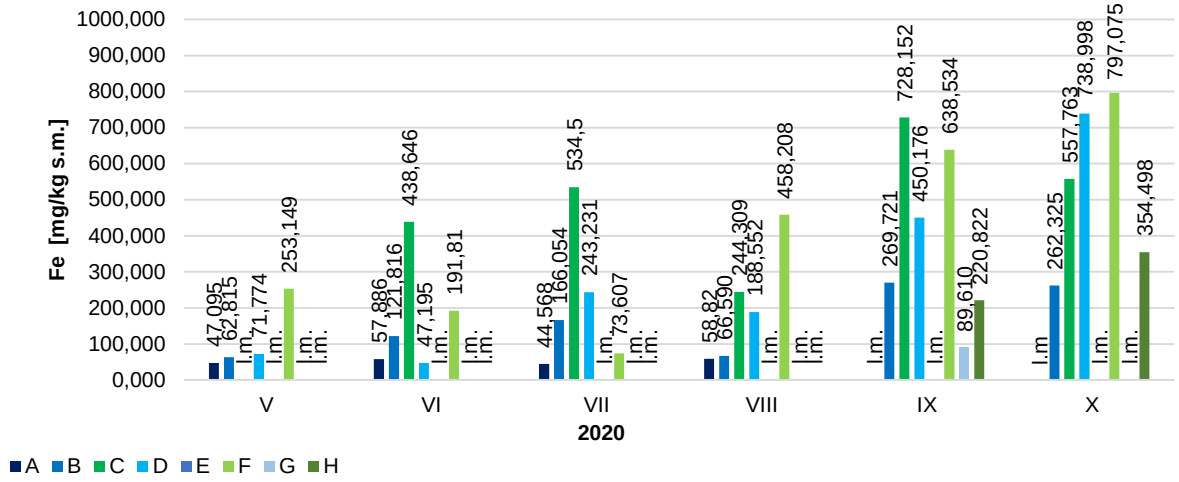


*l.m.- brak materiału

Rys. 6.20 Zmienność zawartości Cr w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku

W okresie od maja do października 2020 roku obserwowano zróżnicowanie zawartości Cr w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT. Zawartość Cr w badanym okresie mieściły się w zakresie od 0,027mg/kg s.m. do 0,351mg/kg s.m., wykazując wyraźne różnice między kwaterami oraz stopniowy wzrost w czasie. W maju zawartość Cr była stosunkowo niska. Najwyższe zawartości stwierdzono w kwaterze C- 0,139mg/kg s.m., natomiast w pozostałych kwaterach poziomy Cr nie przekraczały 0,052mg/kg s.m. W czerwcu zaobserwowano najwyższą zawartość Cr w kwaterze C- 0,188mg/kg s.m. i w G- 0,118mg/kg s.m., podczas gdy inne kwatery utrzymywały się na niskim poziomie lub brakowało w nich materiału do badań. W lipcu odnotowano znaczący wzrost Cr w kwaterze C- 0,343mg/kg s.m., co było jedną z najwyższych zawartości w całym badanym okresie. Wysoka zawartość wystąpiła również w kwaterze D- 0,235mg/kg s.m., natomiast w pozostałych kwaterach zawartości były zdecydowanie niższe. W sierpniu utrzymał się wysoki poziom Cr w kwaterze G- 0,283mg/kg s.m., a także zauważalny wzrost wystąpił w kwaterze D- 0,207mg/kg s.m. Wartości w pozostałych kwaterach były niższe, choć część z nich wykazywała lekką tendencję wzrostową (np. kwatera F- 0,112mg/kg s.m.). We wrześniu zawartość Cr była najwyższa w kwaterze G- 0,299mg/kg s.m., natomiast kwatery C i D wykazywały zawartości Cr odpowiednio 0,268mg/kg s.m. i 0,209mg/kg s.m. Warto również zwrócić uwagę na kwaterę H, w której po raz pierwszy zaobserwowano wzrost zawartości Cr do 0,155mg/kg s.m. W październiku odnotowano maksymalną zawartość Cr w całym badanym okresie, wynoszącą w kwaterze H- 0,351mg/kg s.m. Wysokie zawartości stwierdzono również w kwaterze G- 0,319mg/kg s.m. oraz D- 0,279mg/kg s.m. Wzrost Cr odnotowano także w kwaterze C- 0,273mg/kg s.m.

Rys 6.21 przedstawia zmienność zawartości Fe w PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater ZT w okresie od maja do października 2020 roku.

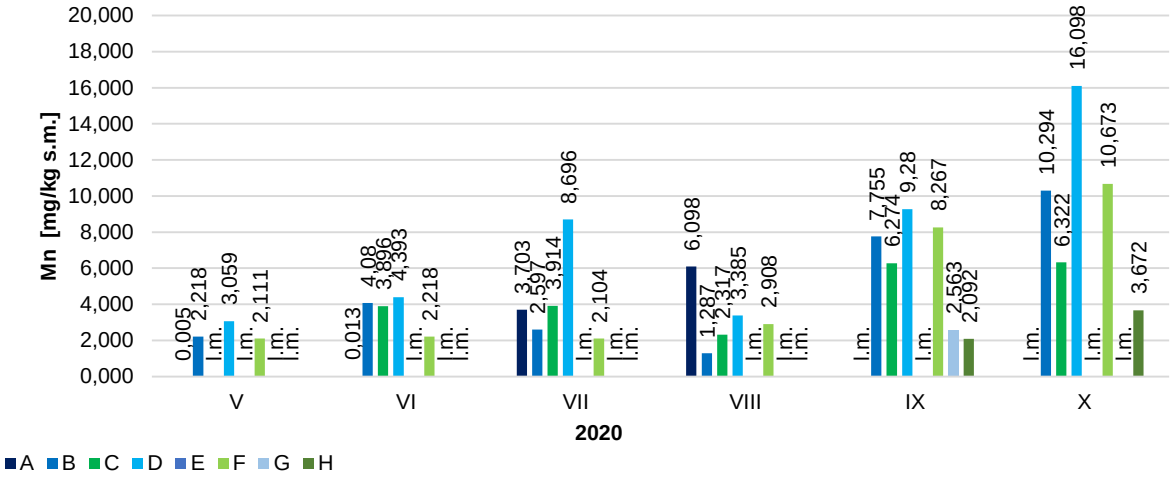


*l.m.- brak materiału

Rys. 6.21 Zmienność zawartości Fe w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku

W okresie od maja do października 2020 roku zawartość Fe w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT wykazywały bardzo duże zróżnicowanie zarówno pomiędzy kwaterami, jak i w czasie. Wartości te mieściły się w szerokim przedziale od 44,568mg/kg s.m. do 797,075mg/kg s.m., zatem Fe było zdecydowanie dominującym pierwiastkiem spośród wszystkich analizowanych metali. Najwyższe zawartości obserwowano w kwaterach C, F oraz D. W maju najwyższą zawartość Fe odnotowano w kwaterze F- 253,149mg/kg s.m. Pozostałe kwatery wykazywały znacznie niższe zawartości, nieprzekraczające 71,774mg/kg s.m. W czerwcu odnotowano spadek Fe w kwaterze F do 191,81mg/kg s.m. oraz D do 47,195mg/kg s.m. W kwaterze C zaobserwowano najwyższą zawartość Fe- 438,646mg/kg s.m. W lipcu zawartość Fe wzrosła w kwaterze B, C i D do odpowiednio: 166,054; 534,5; 243,231mg/kg s.m. W kwaterze A oraz F odnotowano spadek do poziomu 44,568mg/kg s.m. oraz 73, 607 mg/kg s.m. W sierpniu zaobserwowano znaczny wzrost zawartości Fe: w kwaterze F-485,208mg/kg s.m., oraz w A- 58,82mg/kg s.m. W pozostałych kwaterach zanotowano spadek zawartości Fe. We wrześniu oraz październiku wystąpił istotny wzrost zawartości Fe w większości kwater. Najwyższe zawartości Fe odnotowano w kwaterach zarówno z PMOO (D- październik- 738,998mg/kg s.m.) jak również PMOO+K (C- wrzesień- 728,152mg/kg s.m. i F- październik- 797,075mg/kg s.m.). Kwatery B, G i H cechowały się niższymi wartościami, jednak w stosunku do poprzednich miesięcy wykazywały wzrost zawartości Fe.

Rys. 6.22 przedstawia zmienność stężenia Mn w PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater ZT w okresie od maja do października 2020 roku.

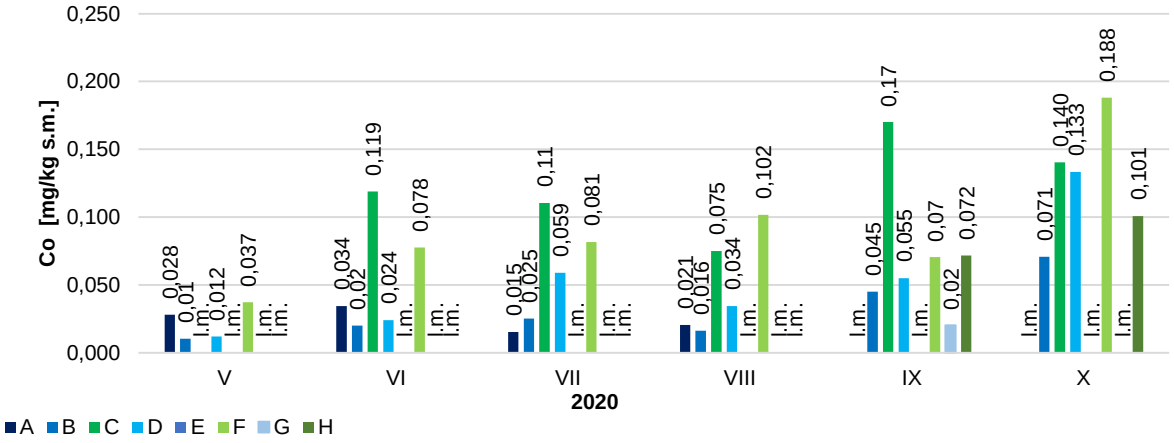


*l.m.- brak materiału

Rys. 6.22 Zmienność zawartości Mn w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku

W okresie od maja do października 2020 roku zawartość Mn w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT mieściła się w zakresie od 0,005mg/kg s.m. do 16,098 mg/kg s.m. W maju najniższą zawartość Mn odnotowano w kwaterze A- 0,005mg/kg s.m., natomiast w pozostałych kwaterach zawartości Mn były zbliżone i nie przekraczały 3,059mg/kg s.m. W czerwcu odnotowano delikatny wzrost zawartości Mn we wszystkich kwaterach, jednak jego wartości nie przekraczały 4,393mg/kg s.m. W lipcu stwierdzono zwiększenie zawartości Mn w kwaterze D i A do wartości: 8,696mg/kg s.m. i 3,703mg/kg s.m. W materiale z pozostałych kwater odnotowano niewielkie fluktuacje. W sierpniu sytuacja była podobna. Wzrost odnotowano jedynie w kwaterze A- 6,098mg/kg s.m i F- 2,908mg/kg s.m., w pozostałych zauważono nieznaczny spadek. We wrześniu zawartość Mn wzrosła we wszystkich badanych kwaterach, jednak nie przekroczyła 9, 28mg/kg s.m. W październiku trend wzrostu wciąż się utrzymał i odnotowano najwyższe zawartości Mn z całego okresu obserwacji, w kwaterze D, F i B wynosiły odpowiednio: 16,098mg/kg s.m.; 10,673mg/kg s.m. i 10,294mg/kg s.m.

Rys 6.23 przedstawia zmienność zawartości Co w PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater ZT w okresie od maja do października 2020 roku.



*l.m.- brak materiału

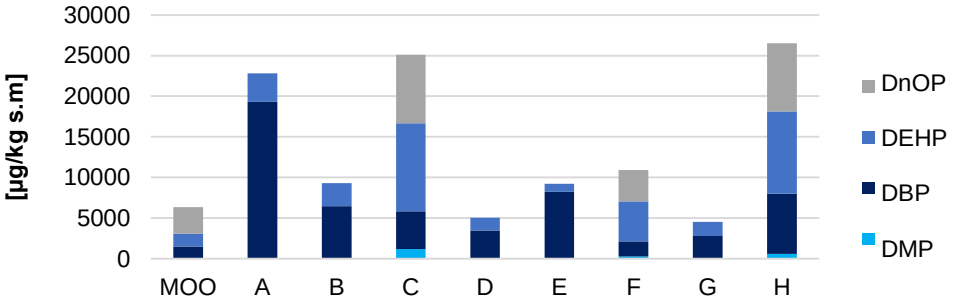
Rys. 6.23 Zmienność zawartości Co w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku

W okresie od maja do października 2020 roku zawartość Co w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT wykazywała umiarkowaną zmienność i stosunkowo niskie wartości, mieszczące się w zakresie od 0,01mg/kg s.m. do maksymalnie 0,188mg/kg s.m. W maju najwyższą zawartość Co zaobserwowano w kwaterze F- 0,037mg/kg s.m., natomiast w pozostałych kwaterach zawartości były znacznie niższe. W czerwcu najwyższą zawartość odnotowano w kwaterze C- 0,119mg/kg s.m. oraz F- 0,078mg/kg s.m. Pozostałe kwatery wykazywały niskie zawartości, zwykle poniżej 0,03mg/kg s.m. W lipcu zawartości Co utrzymywały się na podobnym poziomie jak w czerwcu, najwyższe zawartości ponownie obserwowano w kwaterze C- 0,11mg/kg s.m. oraz F- 0,081mg/kg s.m. W kawaterze D zaobserwowano wzrost zawartości Co do poziomu 0,059mg/kg s.m., natomiast pozostałe kwatery nie przekraczały zawartości 0,03mg/kg s.m. W sierpniu zawartość Co wzrosła w kwaterze F do 0,102mg/kg s.m., a nieco niższe zawartości zarejestrowano w C- 0,075mg/kg s.m. oraz D- 0,034mg/kg s.m. W pozostałych kwaterach zawartość Co pozostawała na bardzo niskim poziomie. We wrześniu zauważalny był wzrost zawartości Co, szczególnie w kwaterze C- 0,17mg/kg s.m., co było jedną z najwyższych zawartości w całym analizowanym okresie. W październiku maksymalną zawartość Co zaobserwowano w kwaterze F- 0,188mg/kg s.m. Wysokie zawartości stwierdzono również w kwaterze C- 0,14mg/kg s.m. i D- 0,133mg/kg s.m. W pozostałych kwaterach zawartość Co była niższa.

Źródłowe wyniki badań dotyczące stężenia metali ciężkich zestawiono w załączniku 6 niniejszej rozprawy.

Zawartość WWA, ftalanów i pestycydów w MOO oraz w materiale przetwarzanym (PMOO i PMOO+K) w ZT

Rys. 6.24 pokazuje skumulowaną zawartość estrów kwasu ftalowego wykrytych w MOO, PMOO i PMOO+K.



Rys. 6.24 Skumulowana zawartość estrów kwasu ftalowego wykrytych w MOO, PMOO i PMOO+K

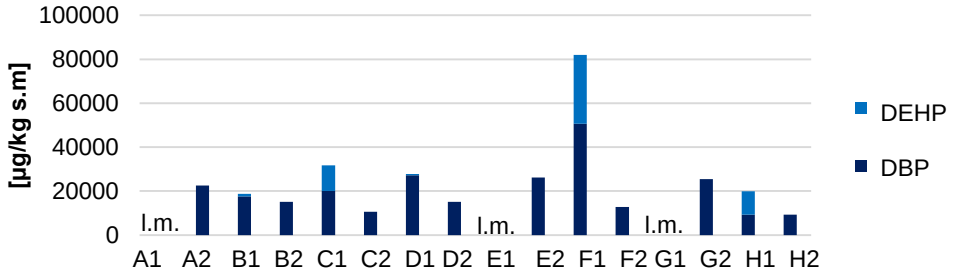
Zarówno w MOO, PMOO i PMOO+K, nie zostały wykryte WWA oraz pestycydy.

W MOO wykryto jednak trzy spośród jedenastu analizowanych estrów kwasu ftalowego: ftalan dibutylu (DBP), ftalan di-2-etyloheksylu (DEHP), ftalan di-n-oktylu (DnOP) odpowiednio w zawartościach: 1501,61µg/kg s.m., 1575,44µg/kg s.m, 3289,17µg/kg s.m.

W PMOO i PMOO+K z kwater pilotażowego ZT, w badanym materiale wykryto cztery estry kwasu ftalowego. DMP występował w materiale trzech kwater: C, F i H, gdzie najwyższa zawartość zaobserwowano w C- 1184,56µg/kg s.m, a najniższą w PMOO+K z kwatery F- 290,58µg/kg s.m. DBP występował we wszystkich kwaterach (A-H). Jego najwyższą zawartość wykryto w kwaterze A- 19304,75µg/kg s.m, a najniższą w PMOO+K z kwatery F- 1856,19µg/kg s.m. DEHP również został wykryty w materiale wszystkich kwater pilotażowego ZT (A-H). Jego najwyższą zawartością charakteryzował się materiał z kwatery C- 10830,13µg/kg s.m, a najniższą PMOO z kwatery E- 992,54µg/kg s.m. Ostatnim wykrytym estrem kwasu ftalowego był DnOP, który znaleziono w materiale PMOO+K z kwater C, F i H. Najwyższą zawartość zaobserwowano w kwaterze C- 8414,55µg/kg s.m, a najniższą w materiale z kwatery F- 3877,96µg/kg s.m.

Zawartość WWA, ftalanów i pestycydów w profilu pionowym ZT

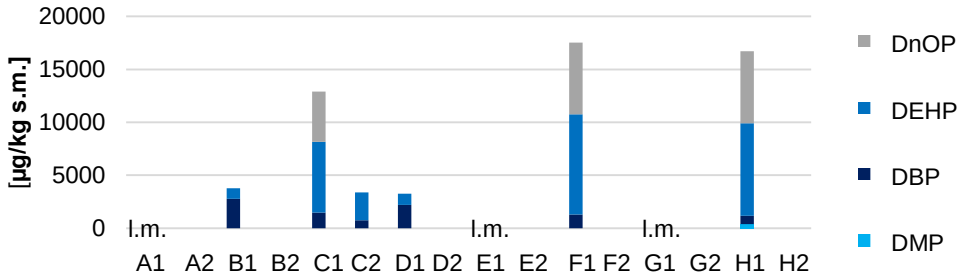
W październiku 2020 roku, w badanym materiale z profilu pionowego pilotażowego ZT, nie wykryto żadnych WWA. Znaleziono natomiast dwa estry kwasu ftalowego oraz jeden pestycyd.
Rys. 6.25 przedstawia skumulowaną zawartość estrów kwasu ftalowego w profilu pionowym złoża w październiku 2020 roku.



*l.m- brak materiału
**1- materiał przetwarzany w złożu
***2- wypełnienie złoża (piasek)
Rys. 6.25 Skumulowana zawartość estrów kwasu ftalowego w profilu pionowym złoża w październiku 2020 roku

DBP wykryto zarówno w PMOO i PMOO+K, jak również wypełnieniu złoża z każdej kwatery. W materiale przetwarzanym w ZT jego zawartość mieściła się w zakresie od 9273,59µg/kg s.m (H1) do 50635,2µg/kg s.m (F1), a w filtrze od 9313,03µg/kg s.m (H2) do 26204,4µg/kg s.m (E2). DEHP wykryto tylko w materiale przetwarzanym w złożu (w wypełnieniu złoża- filtrze wartości były poniżej granicy wykrywalności). Najwyższą zawartość odnotowano w materiale z kwatery F- 31378,8µg/kg s.m (F1), a najniższą w materiale z kwatery D- 567,13µg/kg s.m (D1). Najwyższą skumulowaną zawartość estrów kwasu ftalowego odnotowano w materiale z kwatery F- (F1), a najniższą w materiale z kwatery B- (B1).
W październiku 2020 roku w materiale przetwarzanym w złożu w kwaterze A, D, F i H wykryto jeden pestycyd: delta-HCH, w materiale pozostałych kwater, oraz w wypełnieniu złoża- filtrze z wszystkich kwater był on poniżej granicy wykrywalności.Jego najwyższą zawartość zanotowano w materiale z kwatery B- (B1), a najniższą w materiale z kwatery H- (H1).

W materiale z profilu pionowego ZT, badanego w kwietniu 2021 roku nie wykryto ani WWA, ani pestycydów. Znaleziono natomiast estry kwasu ftalowego.
Rys. 6.26 przedstawia sumulowaną zawartość estrów kwasu ftalowego w profilu pionowym złoża w kwietniu 2021 roku.

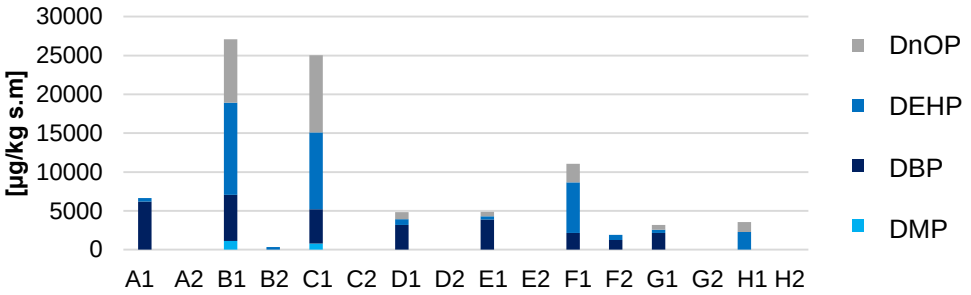


*l.m- brak materiału
**1- materiał przetwarzany w złożu
***2- wypełnienie złoża (piasek)
Rys. 6.26 Skumulowana zawartość estrów kwasu ftalowego w profilu pionowym złoża w kwietniu 2021 roku

DMP wykryto jedynie w materiale z kwatery H, gdzie zanotowano zawartość wynoszącą 379,91µg/kg s.m (H1). Związek ten nie został wykryty w roku poprzednim- 2020. DBP wykryto w materiale z 5

badanych kwater. Najwyższą zawartość zaobserwowano w materiale z kwatery B (B1)- 2776,19µg/kg s.m, a najniższą w materiale z kwatery H (H1)- 781,12µg/kg s.m. Co ciekawe, wykryto go również w jednym z wypełnieniu złóż- filtrze kwatery C (C2)- 739,66µg/kg s.m, w pozostałych kwaterach w filtrze był poniżej granicy wykrywalności. DEHP wykryto w materiale przetwarzanym w złożu zarówno w PMOO i PMOO+K, jego najwyższą zawartość zaobserwowano w materiale z kwatery F (F1)- 9490,23µg/kg s.m, a najniższą w materiale z kwatery B (B1)- 1003,98µg/kg s.m. Dodatkowo należy zaznaczyć, że najwyższe zawartości występowały w materiale PMOO+K. Wykryto go również w filtrze z kwatery C (C2)- 2628,46µg/kg s.m, w materiale wypełnienia w pozostałych kwaterach był poniżej granicy wykrywalności. Nowym związkiem, który wykryto w 2021 roku był DnOP. Został on wykryty w materiale z kwater: C, F i H. Jego najwyższą zawartość oznaczono w PMOO+K z kwatery H (H1)- 6803,36µg/kg s.m, a najniższą w materiale z kwatery C (C1)- 4752,3µg/kg s.m. Najwyższe skumulowane zawartości stężeń estrów kwasu ftalowego odnotowano w materiale z kwater C, F i H.

Rys. 6.27 przedstawia skumulowaną zawartość estrów kwasu ftalowego w profilu pionowym złoża w październiku 2021 roku.



*l.m- brak materiału

**1- materiał przetwarzany w złożu

***2- wypełnienie złoża (piasek)

Rys. 6.27 Skumulowana zawartość estrów kwasu ftalowego w w profilu pionowym złoża w październiku 2021 roku

DMP wykryto w materiale z kwatery B i H, gdzie zaobserwowano odpowiednio zawartość: 1123,5µg/kg s.m (B1) i 790,94µg/kg s.m (C1). Związek został wykryty w kwietniu 2021 roku tylko w kwaterze H. DBP wykryto w materiale z 7 na 8 badanych kwater. Najwyższą zawartość zaobserwowano w materiale z kwatery A (A1)- 6190,61µg/kg s.m, a najniższą w materiale z kwatery H (H1)- 2150,92µg/kg s.m. Wykryto go również w filtrze kwatery F (F2)- 1264,86µg/kg s.m, w pozostałych próbkach filtru z kwater pozostawał poniżej granicy wykrywalności.

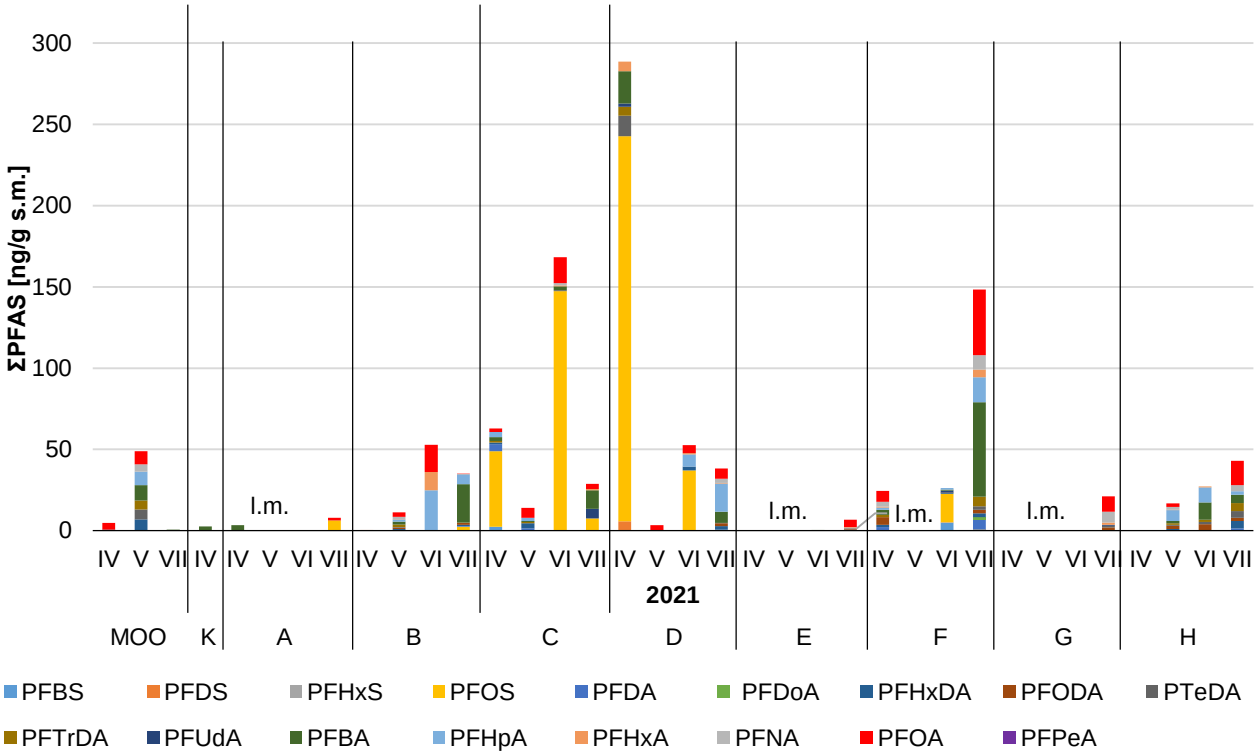
DEHP wykryto w materiale przetwarzanym w złożu, zarówno w PMOO i PMOO+K, jego najwyższą zawartość zaboserwowano w materiale z kwatery B (B1)- 11886,86µg/kg s.m, a najniższą w materiale z kwatery G (G1)- 401,15µg/kg s.m. Wykryto go również w filtrze z kwatery F (F2)- 649,31µg/kg s.m. Natomiast w materiale wypełnienia w pozostałych kwaterach był poniżej granicy wykrywalności.

DnOP został wykryty w materiale z 7 na 8 badanych kwater, jego najwyższą zawartość odnotowano w PMOO+K z kwatery C (C1)- 9917,7µg/kg s.m., a najniższą w PMOO z kwatery E (E1)-606,51µg/kg s.m. W wypełnieniu filtra jego zawartość była poniżej granicy wykrywalności. Najwyższe skumulowane zawartości estrów kwasu ftalowego wykryto ponownie w materiale PMOO+K z kwater C, F i jak również w materiale PMOO z kwatery B.

Źródłowe wyniki badań dotyczące zawartości WWA, ftalanów oraz pestycydów zestawiono w załączniku 7 niniejszej rozprawy.

Zawartość PFAS w MOO, kompoście oraz materiale przetwarzanym w ZT (PMOO i PMOO+K)

Rys. 6.28 przedstawia skumulowaną zawartość PFAS w MOO, kompoście, PMOO i PMOO+K.



*l.m.- brak materiału
*K- kompost

Rys. 6.28 Skumulowana zawartość PFAS wykrytych w MOO, K, PMOO i PMOO+K

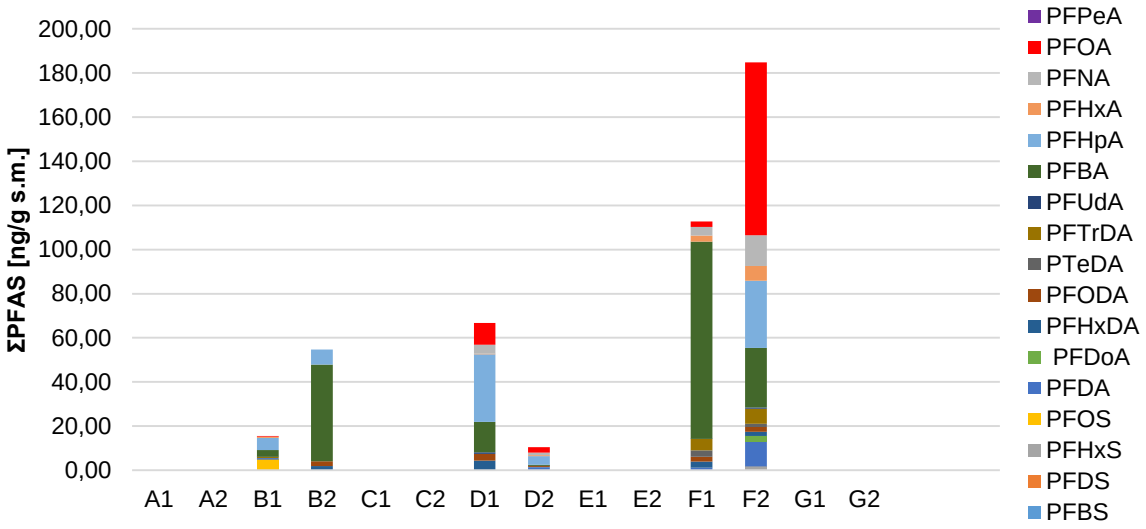
W MOO, w kwietniu 2021 roku wykryto: PFHxDA- 0,64ng/g s.m. oraz PFOA- 4,07ng/g s.m. Maj charakteryzował się największą ilością zidentyfikowanych PFAS oraz ich najwyższą zawartością w trzymiesięcznym okresie badań MOO. W maju odnotowano obecność aż 7 substancji PFAS: PFHxDA, PTeDA, PFTrDA, PFBA, PFHpA, PFNA, PFOA w zawartościach odpowiednio: 7,05ng/g s.m., 6,07ng/g s.m., 5,38ng/g s.m., 9,53ng/g s.m., 8,28ng/g s.m., 4,5ng/g s.m., 8,11ng/g s.m. W czerwcu natomiast znaleziono wyłącznie PFBA o zawartości 0,62ng/g s.m.

W kompoście w kwietniu 2021 roku wykryto tylko jeden PFAS, a mianowicie PFBA- 2,67ng/g s.m.

W PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater, w przeważającej większości przypadków zawartości badanych PFAS były poniżej granicy wykrywalności. Najwyższe zawartości odnotowano dla: PFOS, którego zawartość wyniosła: 237,05ng/g s.m. w kwaterze D czy w kwaterze C- 147,38ng/g s.m. w czerwcu, oraz PFBA- do maksymalnie 58,07ng/g s.m. w kwaterze F w lipcu. Wysokie zawartości zaobserwowano także dla PFOA- od 0,16ng/g s.m. w kwaterze B w lipcu do maksymalnie 40,45ng/g s.m. w kwaterze F w lipcu, PFFpA- od 0,48ng/g s.m. w kwaterze E w lipcu do maksymalnie 24,79ng/g s.m. w kwaterze B w czerwcu, czy także PFBA- od minimalnie 0,59ng/g s.m. w kwaterze C w maju do maksymalnie 23,49ng/g s.m. w kwaterze B w lipcu. Najwyższą zawartość PFAS charakteryzował się materiał z kwater: C (czerwiec), D (kwiecień) czy F (lipiec). W innych kwaterach wysokie zawartości poszczególnych PFAS pojawiały się sporadycznie, jak na przykład PFHpA- 24,79ng/g s.m. czy PFOA- 16,67ng/g s.m. w kwaterze B w czerwcu, jednak zdecydowanie z mniejszą częstotliwością.

Zawartość PFAS w profilu pionowym ZT

Rys. 6.29 przedstawia wykres skumulowanej zawartości PFAS w badanym materiale z profilu pionowego pilotażowego ZT w próbkach pobranych w lipcu 2021 roku.



*1- materiał przetwarzany w złożu

**2- wypełnienie złoża (piasek)

Rys. 6.29 Skumulowana zawartość PFAS w badanym materiale z profilu pionowego pilotażowego ZT w próbkach pobranych w lipcu 2021 roku

Spośród analizowanych PFAS, najczęściej występowały w próbkach z profilu pionowego ZT: PFBA (występował we wszystkich badanych próbkach), PFHxDA, PFODA (występowały w 5 próbkach zarówno materiale przetwarzanym, jak również wypełnieniu złoża- filtrze: B2, D1, D2, F1, F2), PFHpA (występował w 5 badanych próbkach zarówno materiale przetwarzanym jak i filtrze złoża: B1, B2, D1, D2, F2), PFHxA (występował w 5 badanych próbkach: B1, D1, D2, F1, F2) oraz PFOA (występujący w 5 próbkach- w materiale przetwarzanym i filtrze). Najwyższą zawartość wykazywały: PFBA- maksymalnie 89,28ng/g s.m. w materiale z kwater F (F1), minimalnie 0,38ng/g s.m.w filtrze kwatery D (D2) oraz PFOA- maksymalnie 78,39ng/g s.m. w materiale z kwatery F (F2), minimalnie 0,32ng/g s.m. w filtrze kwatery B (B1). Największą ilość PFAS odnotowano w wypełnieniu filtra kwatery F (F2), znaleziono tam aż 13 na 17 badanych PFAS, a najmniejszą ilością występujących PFAS (4/17), charakteryzowało się wypełnienie kwatery B (B2).

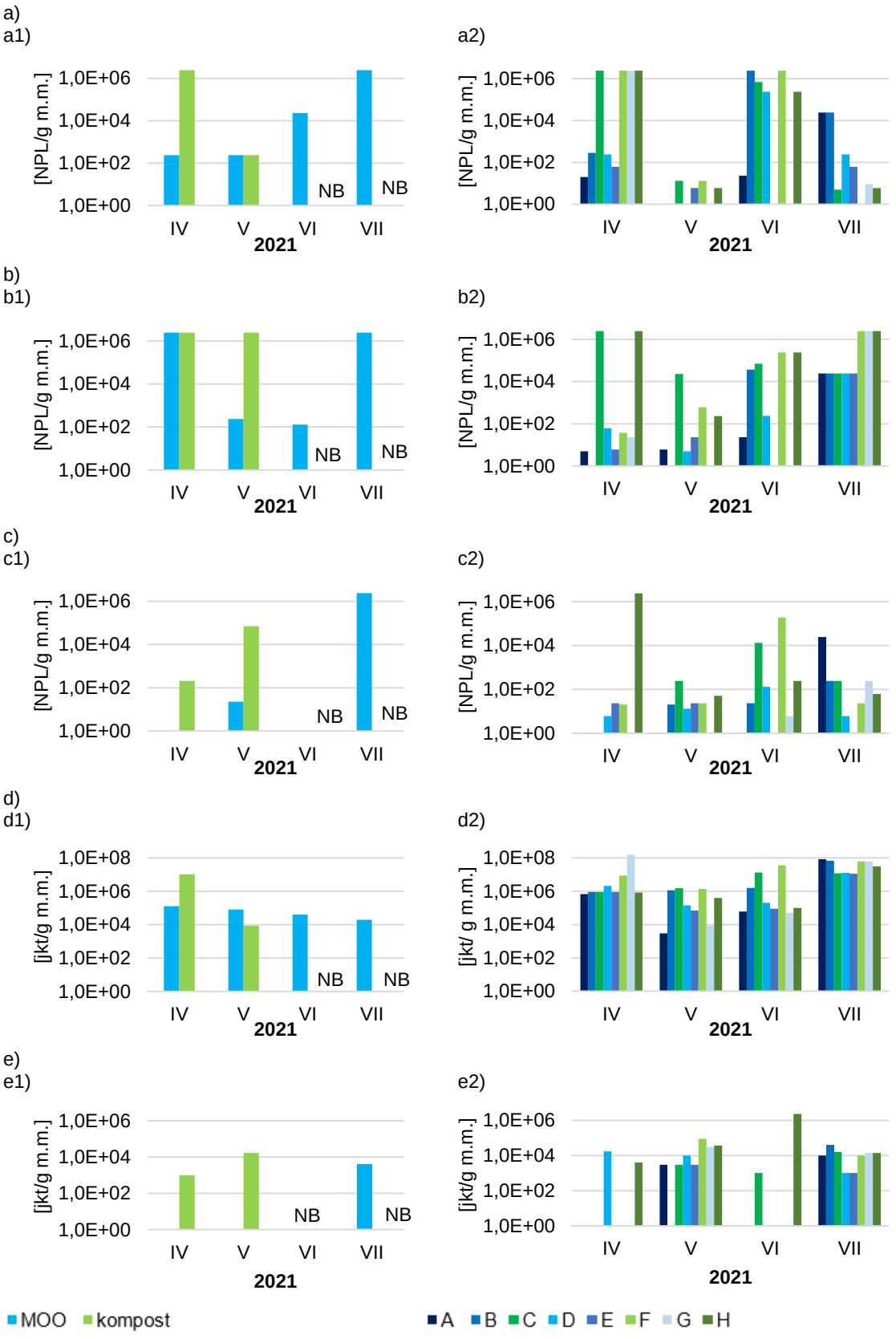
Źródłowe wyniki badań dotyczące zawartości PFAS zestawiono w załączniku 8 niniejszej rozprawy.

6.2.5. Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów

W celu określenia bezpieczeństwa sanitarnego zbadano zmiany liczebności bakterii i grzybów w MOO, kompoście, materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K).

Zawartość wybranych bakterii i grzybów w MOO, kompoście, materiale przetwarzanym (PMOO i PMOO+K) w ZT

Rys. 6.30 prezentuje liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych: a) *E. coli*, b) bakterii z grupy coli, c) bakterii z rodzaju *Clostridium*, a także ogólną liczbę: d) bakterii i e) grzybów w: a1), b1), c1), d1) MOO i kompoście oraz a2), b2), c2), d2) PMOO i PMOO+K, w okresie od kwietnia do lipca 2021 roku.



*NB- nie badano

Rys. 6.30 Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych: a) *E. coli*, b) bakterii z grupy coli, c) bakterii z rodzaju *Clostridium* oraz ogólna liczba: d) bakterii i e) grzybów w: a1), b1), c1), d1) MOO i kompoście oraz a2), b2), c2), d2) PMOO i PMOO+K, w okresie od kwietnia do lipca 2021 roku.

W MOO pochodzących z Rzucewa, pobranym w okresie od kwietnia do lipca 2021 roku, zaobserwowano istotne zmiany w liczebności drobnoustrojów. Liczba pałeczek *E. coli* w miesiącach od kwietnia do maja pozostawała stabilna i wynosiła 2,4×10²NPL/g m.m. Natomiast w okresie od czerwca do lipca wzrosła gwałtownie do 2,4×10⁶NPL/g m.m. W przypadku oznaczenia bakterii z grupy coli zaobserwowano zwiększoną ilość (2,4×10⁶NPL/g m.m.) w kwietniu i lipcu oraz niższe wartości 2,4×10²NPL/g m.m. w maju i 1,3×10²NPL/g m.m. w czerwcu. Bardzo istotne zmiany wystąpiły w liczebności bakterii z rodzaju *Clostridium*, w kwietniu ich liczba była poniżej granicy wykrywalności, natomiast w maju zaobserwowano liczebność na poziomie 2,3×10¹NPL/g m.m. W lipcu nastąpił gwałtowny wzrost liczby tych bakterii aż do 2,4×10⁶NPL/g m.m. Ogólna liczba bakterii również ulegała istotnym zmianom. W kwietniu wynosiła 1,3×10⁵jkt/g m.m. i stopniowo spadła do 2×10⁴ jkt /g m.m. Ogólna liczba grzybów była poniżej granicy wykrywalności przez większość okresu badań (kwiecień-czerwiec), jednak w lipcu wzrosła do wartości 4×10³ jkt/g m.m. Ogólna liczba grzybów wzrosła w lipcu z poziomu poniżej granicy wykrywalności do 4×10³ jkt/g m.m.

W przypadku próbek kompostu pobranych w 2021 roku, również zauważalne są istotne zmiany w liczebności drobnoustrojów w trakcie okresu badań. W kwietniu odnotowano najwyższą liczebność pałeczek *E. coli*, wynoszącą 2,4×10⁶NPL/g m.m. W maju liczba ich spadła do 2,4×10²NPL/g m.m. W przypadku bakterii z rodzaju *Clostridium* w kwietniu liczebność tych bakterii wynosiła 2,1×10²NPL/g m.m., natomiast w maju nastąpił wyraźny wzrost do 7×10⁴NPL/g m.m. W przypadku ogólnej liczby bakterii w kwietniu zaobserwowano zawartość 1,04×10⁷ jkt/g m.m., a w maju liczba ta zmniejszyła się do 8,7×10³ jkt/g m.m. Ogólna liczba grzybów była znacznie niższa niż liczba bakterii, lecz również wykazywała zmiany. W kwietniu wynosiła 1×10³ jkt/g m.m., natomiast w maju wzrosła do 1,7×10⁴ jkt/g m.m.

W przypadku próbek materiału przetwarzanego w ZT, pobieranych w okresie od kwietnia do lipca 2021, wykazano dużą zmienność liczebności drobnoustrojów w poszczególnych kwaterach. W przypadku liczby pałeczek *E. coli*, w kwietniu większość kwater charakteryzowała się bardzo wysokimi wartościami, rzędu 10⁶NPL/g m.m.- szczególnie w kwaterach C, F, G i H (2,4×10⁶ NPL/ g m.m). W maju zaobserwowano wyraźny spadek liczby *E. coli* w większości kwater, często poniżej granicy wykrywalności. Jednocześnie w czerwcu w kwaterze B i F odnotowano wzrost liczebności *E. coli* (2,4×10⁶NPL/g m.m). W lipcu obserwowano stosunkowo niskie zawartości *E. coli.* Najwyższe zawartości bakterii z grupy coli odnotowano w kwaterze C i H w kwietniu, które odpowiadały zawartością *E. coli* w tych kwaterach w tym okresie (2,4×10⁶NPL/g m.m). Dodatkowo również wysoką liczebność odnotowano w lipcu w kwaterach F oraz G. W przypadku bakterii z rodzaju *Clostridium*, ich najwyższe zawartość odnotowano w kwaterze H w kwietniu- 2,4×10⁶NPL/g m.m oraz F w czerwcu- 1,9×10⁵NPL/g m.m. Ogólna liczba bakterii wykazywała najwyższą zawartość w kwaterze G w kwietniu wynoszącą 1,52×10⁸ jkt/g m.m. Kolejno jej wzrost zauważono w lipcu praktycznie we wszystkich kwaterach, gdzie zaobserwowano wartości rzędu 10⁷ jkt/g m.m. W przypadku ogólnej liczba grzybów w maju największą liczbę grzybów odnotowano w kwaterze F (8,9×10⁴ jkt/g m.m), a czerwcu w kwaterze H (2,3×10⁶ jkt/g m.m).

Źródłowe wyniki badań dotyczące liczebności wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów zestawiono w załączniku 9 niniejszej rozprawy.

6.2.6. Toksyczność

Do wyznaczenia toksyczności w materiale próbek fazy stałej: kompost oraz materiał przetwarzany w ZT (PMOO i PMOO+K) wykorzystano test Microtox.

W przypadku próbki kompostu po 15 minutach ekspozycji odnotowano bardzo niski poziom toksyczności ogólnej wynoszący 1%. Po 30 minutach ekspozycji wartość ta wzrosła do 48%. W analizowanym zakresie stężeń nie wyznaczono wartości EC_{50} ani po 15, ani po 30 minutach ekspozycji.

Test toksyczności Microtox przeprowadzony dla materiału przetwarzanego w pilotażowym złożu trzcinowym (PMOO oraz PMOO+K) obejmował próbki pobrane z ośmiu kwater testowych (A-H). W większości przypadków materiał przetwarzany w kwaterach nie wykazywał działania toksycznego.Po 15 minutach ekspozycji wartości toksyczności ogólnej mieściły się w zakresie od -93% (kwatera F) do -12% (kwatera E). Wszystkie analizowane próbki wykazały wartości ujemne. Po 30 minutach ekspozycji wartości toksyczności również w większości przypadków pozostawały ujemne i mieściły się w przedziale od -309% (kwatera H) do 25% (kwatera D). Najwyższą wartość dodatnią odnotowano w próbce z kwatery D, jednak występowała ona jedynie dla wybranych rozcieńczeń próbki (20% i 40%).

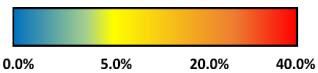
Źródłowe wyniki badań toksykologicznych zestawiono w załączniku 10 niniejszej rozprawy.

6.2.7. Identyfikacja zbiorowisk bakteryjnych

Identyfikacji zbiorowisk bakteryjnych dokonano na podstawie analizy mikrobiologicznej materiału z profilu pionowego ZT z zastosowaniem sekwencjonowanie genu 16S rRNA
Wszystkie analizowane próbki zdominowane były przez trzy typy bakterii: *Firmicutes*, *Proteobacteria* oraz *Actinobacteria*, których średni udział wynosił około 25% (Tab.6.1). Przedstawiciele *Firmicutes* dominowali w kwaterach C, F i H, najbardziej obciążonych materiałem oraz z dodatkiem kompostu. Przy niskich i średnich obciążeniach dominującymi wspólnotami bakteryjnymi stawali się przedstawiciele *Proteobacteria* i *Actinobacteria*, wypierając *Firmicutes*. Inne licznie występujące typy bakterii, których średni udział zmieniał się od 2% do 5%, to przedstawiciele *Bacteroidota*, *Chloroflexi*, *Planctomycetota* oraz *Verrucomicrobiota*.

Tab. 6.1 Skład taksonomiczny społeczności bakteryjnych na poziomie typu w próbkach biologicznych pochodzących z przetworzonego w ZT materiału (oznaczony literą i numerem 1) oraz wypełnienia złoża (oznaczonych literą i numerem 2). Kolory przedstawiają mapę cieplną liczebności poszczególnych typów bakterii.

Typ	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2	H1	H2
Firmicutes		1,7	10,9	25,7	60,4	46,1	5	25,2		4,1	33,8	32,8		3,1	35,7	37,8
Actinobacteriota		33,1	17,3	21,3	20,2	14,3	16	29,4		30,7	24,6	18,7		44,4	31,2	22,7
Proteobacteria		28,3	43,5	22,5	9,4	17,5	41	21,1		36,3	21,2	19,1		26,9	13,5	18,8
Chloroflexi		4,8	3	6	2,8	3,8	4,7	4,8		6	3	6,5		6,3	9,8	6,5
Planctomycetota		4,3	5,2	5,8	1,7	6,1	8	3,5		2,7	3,9	4,4		3,2	1,6	5,5
Other		2,4	2,1	2,3	1,2	3,3	2,6	2,3		2,2	1,9	4,5		2,5	1,7	1,2
Bacteroidota		7	6,5	3,5	1,1	4,4	7,7	5,1		4,3	3,3	8,4		3,4	2,4	2,6
Verrucomicrobiota	l.m.	3,7	5,7	2,9	1	1,6	5,6	3	l.m.	2	2,9	1,6	l.m.	1,4	0,7	1,1
Myxococcota		2,6	0,9	0,7	0,8	0,2	1,3	0,5		1,8	0,7	0,4		0,8	1,2	0,4
Patescibacteria		1,3	0,5	1	0,7	0,9	0,9	0,8		1,3	0,6	1,2		1,5	0,4	0,8
Gemmatimonadota		1,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,5	0,8		1,3	0,3	0,8		0,6	0,8	0,8
Acidobacteriota		3,5	1	1,3	0,2	0,3	1,6	1,1		4,2	0,1	0,6		3,9	0,1	0,8
Bdellovibrionota		0,8	0,6	1,3	0,1	0,3	0,9	0,7		1,8	0,3	0,2		0,8	0,1	0,3
Cyanobacteria		4,8	2	4,6	0,1	0,5	3,9	1,3		0,8	3,3	0,7		0,7	0,7	0,6
Nitrospirota		0,3	0,2	0,3	0	0	0,2	0,4		0,5	0	0		0,3	0	0,1
Obciążenie materiałem [kg s.m./m^2]	4,1		12,6		88		18,6		-		48		2		16	
Dodatek kompostu	-		-		+		-		-		+				+	



*l.m.- brak materiału

Skład wspólnoty bakteryjnej na poziomie rodzaju przedstawiono w Tab. 6.2. Próbki przetwarzanego materiału i wypełnienia złoża- filtra pochodzące z tej samej kwatery wykazywały

podobny skład wspólnoty bakteryjnej. Rodzaj *Bacillus* miał najwyższy średni udział w całkowitej wspólnocie bakteryjnej (10,1%), przy czym w poszczególnych kwaterach jego udział sięgał nawet 22,6% (B2). Natomiast w kwaterze kontrolnej (E- wcześniej nie zasilanej) oraz w kwaterach o najniższych obciążeniach (A i H) jego udział był niższy niż 1%. Pozostałe rodzaje bakterii miały średni udział poniżej 2,1%. Drugim pod względem liczebności rodzajem był *Arthrobacter*, głównie ze względu na jego wysoką obecność w kwaterach G2 (21,8%) i A2 (3,2%), podczas gdy w pozostałych wariantach jego udział zazwyczaj nie przekraczał 0,2%.

Wspólnym składnikiem bakteryjnym we wszystkich wariantach były przedstawiciele rodzajów *Quadrisphaera*, *Devosia* oraz *Mycobacterium*, których udział mieścił się w zakresie od 0,2% do 3,1%. Niektóre taksony, takie jak *Paenibacillus*, *Compostibacillus humi* i *Ureibacillus*, występowały liczniej w wariantach z dodatkiem kompostu (C, F, H) oraz przy wyższych obciążeniach, natomiast ich liczebność była mniejsza w pozostałych kwaterach.

Z kolei przedstawiciele rodzajów *Pseudoarthrobacter*, *Nocardioides*, *Sphingomonas* i *Iamia*, a także typowe bakterie nitryfikacyjne (*Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrospira*) dominowały w próbie kontrolnej (E2) oraz w kwaterach w materiale z wypełnienienia złoża- filtrze.

Tab. 6.2 Skład filogenetyczny wspólnot bakteryjnych na poziomie rodzaju w próbkach: materiału przetwarzanego w złożu (litery z numerem 1) oraz z wypełnienia złoża (litery z numerem 2). Kolory przedstawiają mapę cieplną liczebności poszczególnych rodzajów bakterii

A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2	H1	H2	Średnia	Taksonomia	Podobieństwo
l,m,	0,3%	9,8%	22,6%	18,5%	16,7%	2,9%	16,1%	l,m,	0,9%	9,7%	11,6%	l,m,	0,6%	9,9%	12%	10,1%	*K: Bacteria* *P: Firmicutes* *C: Bacilli* *O: Bacillales* *F: Bacillaceae* *G: Bacillus*	97,8%
	3,2%	0%	0,2%	0,1%	0,1%	0%	1,3%		0,3%	0%	0,6%		21,8%	0,1%	0,1%	2,1%	*K: Bacteria* *P: Actinobacteriota* *C: Actinobacteria* *O: Micrococcales* *F: Micrococcaceae* *G: Arthrobacter*	98,1%
	2%	0,5%	0,7%	1,7%	1,4%	0,6%	1%		0,8%	1,8%	2,8%		0,8%	7,1%	3%	1,9%	*K: Bacteria* *P: Chloroflexi* *C: Chloroflexia* *O: Thermomicrobiales* *F: JG30-KF-CM45* *G: midas_g_859*	93,8%
	0,1%	0,3%	0,1%	4,4%	4,5%	0%	0,3%		0,2%	3,2%	3%		0,1%	3,2%	4,5%	1,9%	*K: Bacteria* *P: Firmicutes* *C: Bacilli* *O: Paenibacillales* *F: Paenibacillaceae* *G: Paenibacillus*	93,1%
	1,8%	1,3%	0,5%	2,6%	1,9%	0,5%	1,8%		1,5%	2,7%	3,1%		1,9%	2,5%	2%	1,9%	*K: Bacteria* *P: Actinobacteriota* *C: Actinobacteria* *O: Kineosporiales* *F: Kineosporiaceae* *G: Quadrisphaera*	94%
	1,2%	0,1%	1,8%	0,2%	0%	0%	8,6%		6,6%	0,5%	0,1%		1%	0%	1%	1,6%	*K: Bacteria* *P: Actinobacteriota* *C: Actinobacteria* *O: Micrococcales* *F: Micrococcaceae* *G: Pseudoarthrobacter*	99,2%
	7,4%	0,5%	0,9%	0,6%	0,4%	0,3%	1%		3,9%	0,4%	0,9%		2,8%	0,2%	1,6%	1,6%	*K: Bacteria* *P: Actinobacteriota* *C: Actinobacteria* *O: Propionibacteriales* *F: Nocardioidaceae* *G: Nocardioides*	99,3%
	2,1%	3,4%	0,7%	0,6%	0,5%	2,3%	0,9%		0,4%	2,1%	1,7%		1,3%	1,3%	1,1%	1,4%	*K: Bacteria* *P: Proteobacteria* *C: Alphaproteobacteria* *O: Rhizobiales*	99,2%

															F: Devosiaceae *G: Devosia*	
0,2%	2%	2%	1,6%	1,5%	2,6%	1,7%		0,3%	1,5%	1,1%		0,7%	2%	1%	1,4%	K: Bacteria P: Actinobacteriota C: Actinobacteria O: Corynebacteriales F: Mycobacteriaceae G: Mycobacterium	98,8%
0%	0%	0%	4,5%	1,7%	0%	0,3%		0,1%	3%	2%		0,1%	3,6%	2,6%	1,4%	K: Bacteria P: Firmicutes C: Bacilli O: Bacillales F: Bacillaceae G: Oceanobacillus S:Compostibacillus humi	100%
0,2%	5,6%	0,9%	0,1%	0,7%	6%	0,8%		0,1%	0,4%	0,6%		0,1%	0%	0%	1,2%	K: Bacteria P: Proteobacteria C:Gammaproteobacteria O: Xanthomonadales F: Rhodanobacteraceae G:Dokdonella	99,7%
2,6%	0,1%	0,4%	0%	0%	0,1%	0,4%		4,7%	0,1%	0,2%		5,6%	0%	0,7%	1,1%	K: Bacteria P: Proteobacteria C: Alphaproteobacteria O: Sphingomonadales F: Sphingomonadaceae G:Sphingomonas	97,6%
0,6%	1,7%	1,9%	0,2%	0,7%	2,8%	1,4%		0,4%	0,6%	1,3%		1,5%	0,3%	0,9%	1,1%	K: Bacteria P: Chloroflexi C: Anaerolineae O: Caldilineales F: Caldilineaceae G: midas_g_1360	95,2%
0,7%	1,6%	2%	0,6%	1%	1,7%	0,9%		0,4%	0,6%	1,3%		1,5%	0,3%	0,9%	1%	K: Bacteria P: Actinobacteriota C: Thermoleophilia O: Solirubrobacterales F: 67-14	90,1%
0,3%	1,6%	0,7%	2,4%	0,5%	1,5%	1,1%		0,5%	2,8%	0,4%		0,4%	0,6%	0,3%	1%	K: Bacteria P: Proteobacteria C:Gammaproteobacteria O: Legionellales F: Legionellaceae G: Legionella	99,1%
1,1%	0,7%	1,9%	0,1%	0,4%	0,7%	2,4%		1,4%	0,2%	0,6%		1,7%	0,4%	1%	1%	K: Bacteria P: Actinobacteriota C: Acidimicrobiia O: Microtrichales F: Iamiaceae G: Iamia	96,7%

0%	0%	0%	2,7%	2,8%	0%	0,2%	0,1%	1,6%	1,6%	0,1%	1,5%	1,9%	1%	K: Bacteria P: Firmicutes C: Bacilli O: Bacillales F: Bacillaceae G: Ureibacillus	99,5%
1%	2,8%	3,1%	0,1%	0,2%	2,8%	0,9%	0,1%	0,4%	0,6%	0,1%	0%	0%	0,9%	K: Bacteria P: Actinobacteriota C: Acidimicrobiia O: Microtrichales F: Ilumatobacteraceae G: Ilumatobacter	97,6%
0,7%	2,7%	0,5%	0,2%	0,5%	2,3%	0,7%	0,3%	1%	0,8%	0,6%	0,2%	0,7%	0,9%	K: Bacteria P: Proteobacteria C: Alphaproteobacteria O: Rhizobiales F: Rhizobiaceae G: Mesorhizobium	98,8%
0,1%	0%	0%	0%	0,4%	0%	0%	3%	0%	1%	0%	0%	3,2%	0,6%	K: Bacteria P: Proteobacteria C: Gammaproteobacteria O: Burkholderiales F: Nitrosomonadaceae G: Nitrosospira	100%
0,6%	0,1%	0,1%	0%	0,3%	0,1%	0,1%	1,7%	0,1%	0,4%	0,2%	0%	0,2%	0,3%	K: Bacteria P: Proteobacteria C: Gammaproteobacteria O: Burkholderiales F: Nitrosomonadaceae G: Nitrosomonas	100%
0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	3,1%	0%	0%	0,1%	0%	0,5%	0,3%	K: Bacteria P: Proteobacteria C: Gammaproteobacteria O: Burkholderiales F: Gallionellaceae G: Nitrotoga	92,1%
0,3%	0,2%	0,3%	0%	0%	0,3%	0,4%	0,5%	0%	0%	0,3%	0%	0,1%	0,2%	K: Bacteria P: Nitrospirota C: Nitrospiria O: Nitrospirales F: Nitrospiraceae G: Nitrospira	99,3%



*l.m.- brak materiału

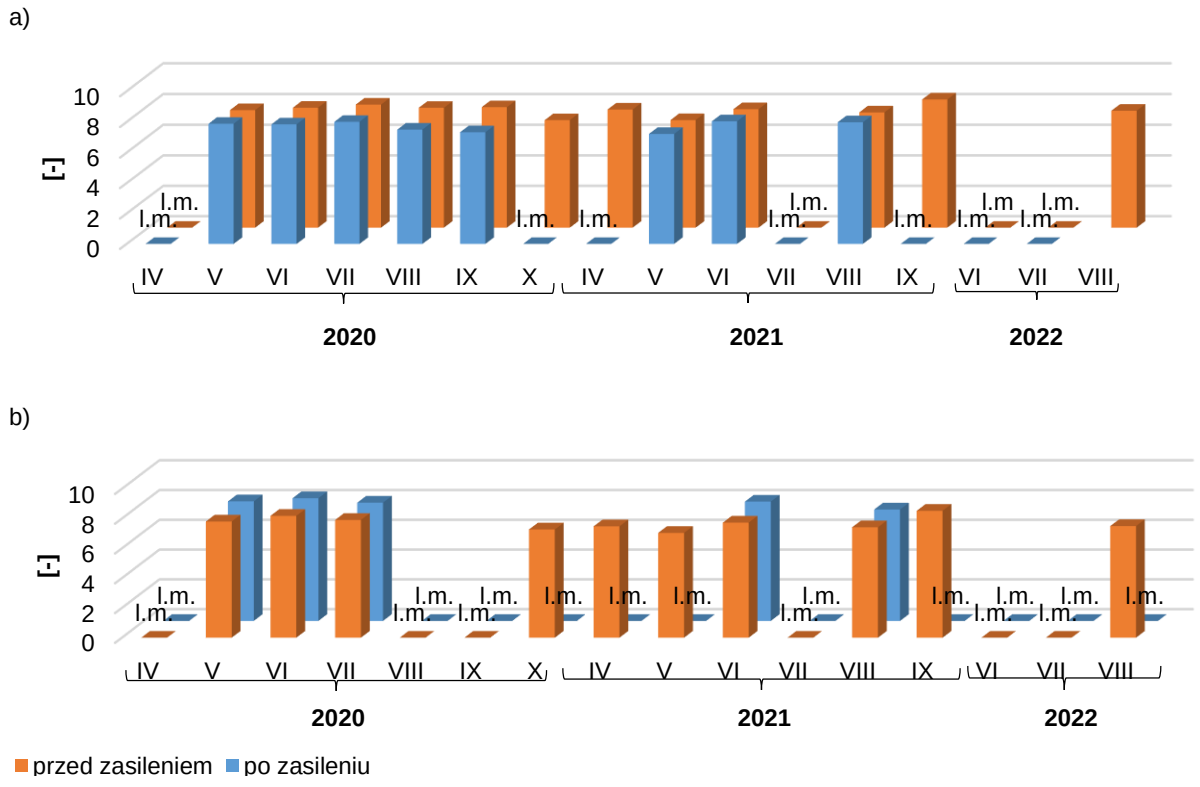
6.3. Jakość próbek fazy ciekłej

6.3.1. Podstawowe parametry jakości

W wodzie morskiej z Rzucewa w 2020 roku wartość pH wynosiła 8,07, natomiast w 2021 roku odnotowano jej wzrost do poziomu 8,32. Stężenia ChZT wynosiły odpowiednio 81mg O_2/l w 2020 roku oraz 74,8mg O_2/l w 2021 roku. Stężenie N_{og} wzrosło z 3,69 mg N/l w 2020 roku do 4,67 mg N/l w 2021 roku, Podobną tendencję wzrostową zaobserwowano w przypadku P_{og}, którego stężenie zwiększyło się z 0,56mg P/l do 0,99mg P/l. W przypadku form nieorganicznych azotu zaobserwowano zróżnicowane zmiany. Stężenie $N\text{-}NO_2^-$ wzrosło od 0,01mg N/l w 2020 roku do 0,14mg N/l w 2021 roku. Stężenie $N\text{-}NO_3^-$ również nieznacznie wzrosło z 0,15mg N/l do 0,19mg N/l. Jednocześnie odnotowano spadek stężenia $N\text{-}NH_4^+$ z 0,04mg N/l do 0,02mg N/l. Stężenie $P\text{-}PO_4^{3-}$ wykazało wyraźny wzrost z 0,31 mg P/l w 2020 roku do 0,8 mg P/l w 2021 roku.

Odcieki z ZT powstają w wyniku oddzielenia fazy stałej od ciekłej, w procesie przetwarzania materiału w ZT.

Rys 6.31 przedstawia zmiany wartości pH odcieków ze złoża: a) A-D i b) E-H w latach 2020-2022, w okresie zasileń złoża, zarówno przed zasileniem (słupki pomarańczowe), jak i po zasileniu (słupki niebieskie).



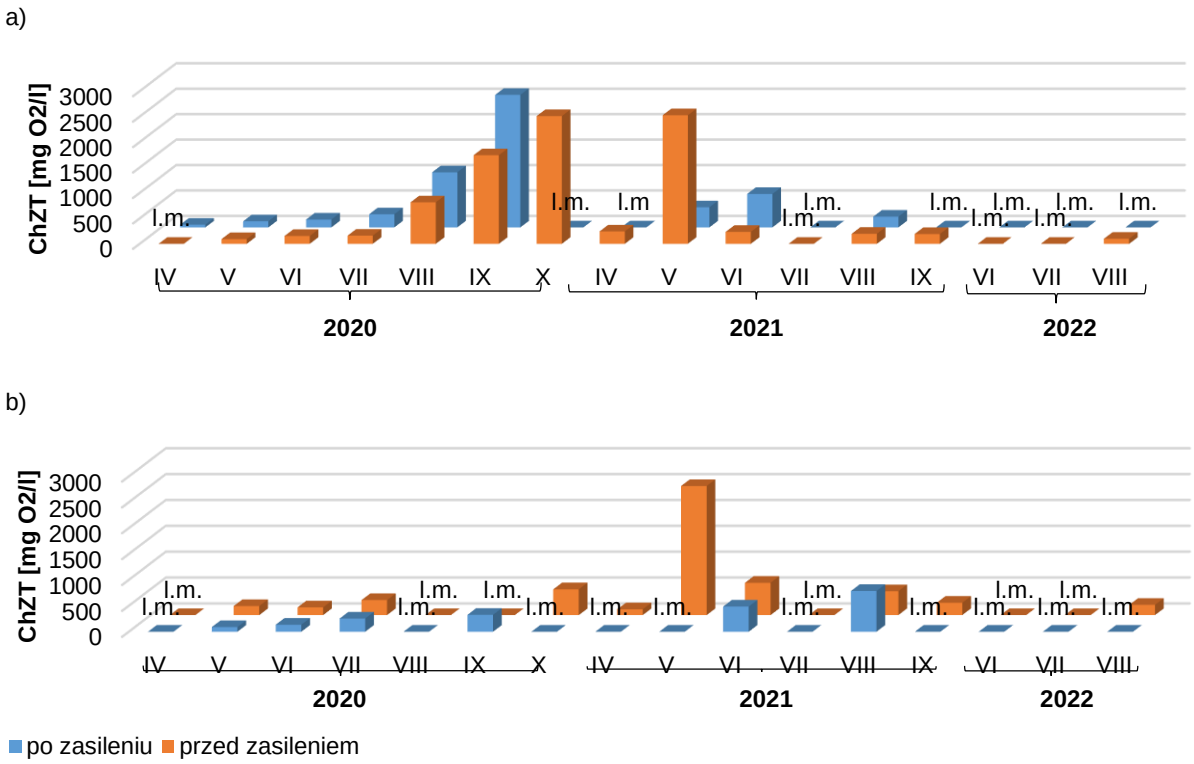
*l.m.- brak materiału

Rys. 6.31 Wartości pH odcieków ze złoża: a) A-D i b) E-H

W 2020 roku wartości pH przed zasileniem złoża A-D utrzymywały się na dość stabilnym poziomie, mieszczącym się w przedziale od 7,05 do 8,06. Po zasileniu pH odcieków złoża A-D wynosiło od 7,33 do 8,01. W 2021 roku wartości pH przed zasileniem złoża A-D utrzymywały się w granicach od 7,05 do 8,39, natomiast po zasileniu mieściły się w zakresie od 7,22 do 8,04. W 2022 roku odcieki udało się pobrać jedynie w sierpniu przed zasileniem ze złoża A-D i pH wynosiło 7,66. W 2020 roku pH odcieków ze złoża E-H przed zasileniem utrzymywało się na poziomie od 7,04 do 7,91. Po zasileniu wartości pH były wyższe niż przed zasileniem i mieściły się w zakresie od 7,94 do

8,24. W 2021 roku utrzymała się podobna tendencja: pH odcieków ze złoża E-H przed zasileniem wahało się w granicach od 7,04 do 8,52 a po zasileniu mieściło się w zakresie od 7,48 do 8,01. W 2022 roku udało się pobrać tylko jedną próbkę odcieków E-H przed zasileniem i pH wynosiło 7,5.

Rys. 6.32 przedstawia zmiany stężenia ChZT odcieków ze złoża: a) A-D i b) E-H w latach 2020-2022, w okresie zasileń złoża, zarówno przed zasileniem (słupki pomarańczowe), jak i po zasileniu (słupki niebieskie).



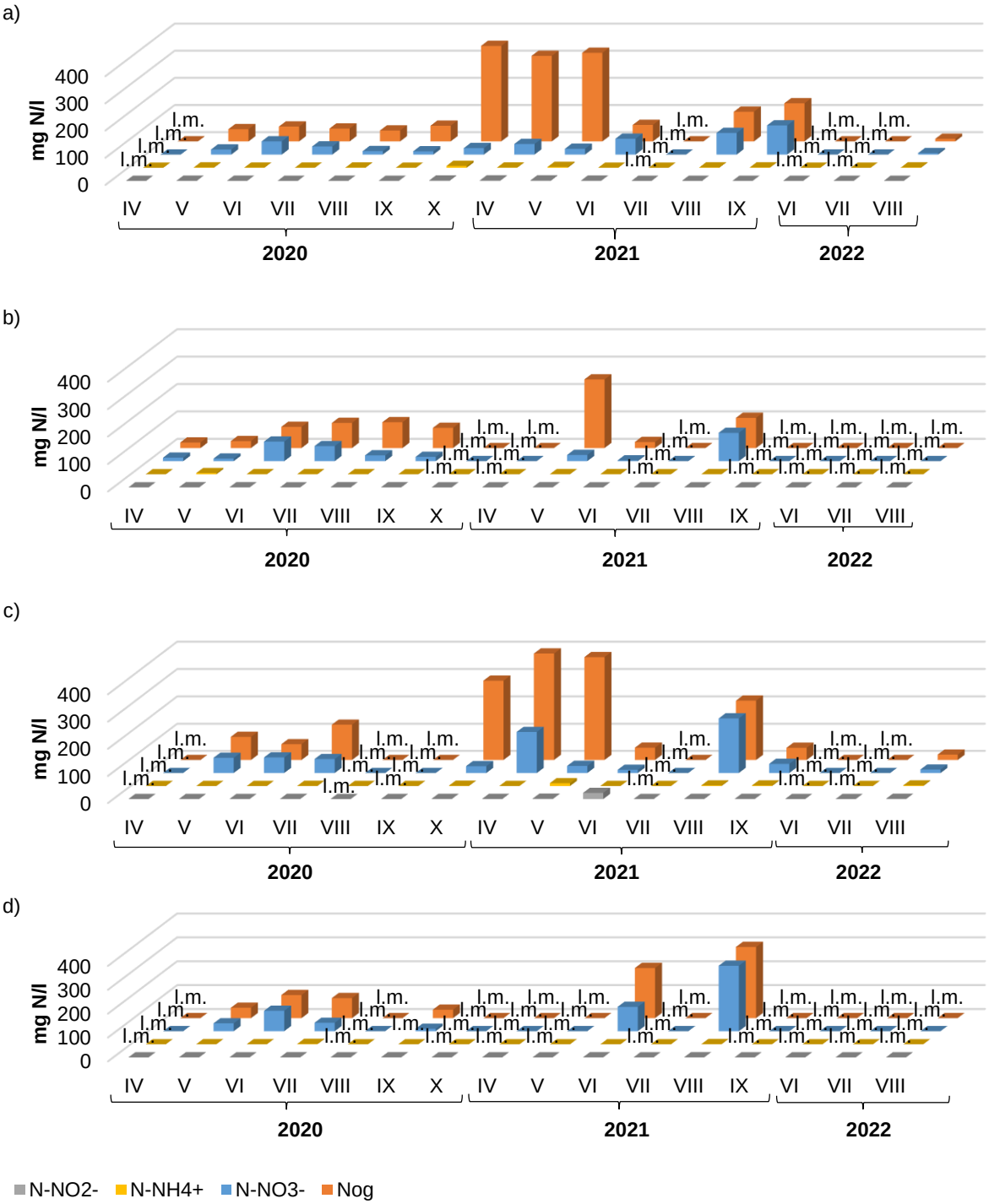
*l.m.- brak materiału

Rys. 6.32 stężenia ChZT odcieków ze złoża: a) A-D i b) E-H

W 2020 roku stężenie ChZT w odciekach ze złoża A-D przed zasileniem zmieniało się w dość szerokim zakresie, mieszczącym się w przedziale od 93,08mg O_2/l do 2511mg O_2/l. Po zasileniu stężenie ChZT odcieków wynosiło od 53,75mg O_2/l do 2605mg O_2/l. W 2021 roku stężenie ChZT w odciekach ze złoża A-D przed zasileniem utrzymywało się w granicach od 193mg O_2/l do 2528mg O_2/l natomiast po zasileniu mieściło się w zakresie od 211mg O_2/l do 658mg O_2/l. W roku 2022 ze względu na brak odcieków (przesuszone złoże, w związku z brakiem opadów i wysokimi temperaturami) do badań, udało się je pobrać tylko w sierpniu przed zasileniem złoża A-D i ChZT wynosiło 100mg O_2/l.

W 2020 roku stężenie ChzT w odciekach ze złoża E-H przed zasileniem zmieniało się w dość szerokim zakresie (jednak zdecydowanie mniejszym niż w przypadków odcieków ze złożą A-D z tego samego okresu), mieszczącym się w przedziale od 149mg O_2/l do 497,5mg O_2/l. Po zasileniu ChZT odcieków ze złoża E-H wynosiło od 89,35mg O_2/l do 327mg O_2/l. W 2021 roku wartości ChZT w odciekach przed zasileniem złoża E-H utrzymywały się w granicach od 111mg O_2/l do 2494mg O_2/l (zbliżony zakres jak w przypadku odcieków ze złoża A-D), natomiast po zasileniu mieściły się w zakresie od 486mg O_2/l do 787mg O_2/l.

Rys. 6.33 przedstawia stężenia różnych form azotu w odciekach ze złoża: A-D a) przed i b) po zasileniu oraz złoża E-H c) przed i d) po zasileniu, w latach 2020-2022, w okresie zasileń złoża. Analizie poddano: N_{og}, $N–NO_3^-$, $N–NH_4^+$ oraz $N\text{-}NO_2^-$, a ich stężenia wyrażono w mg N/l.



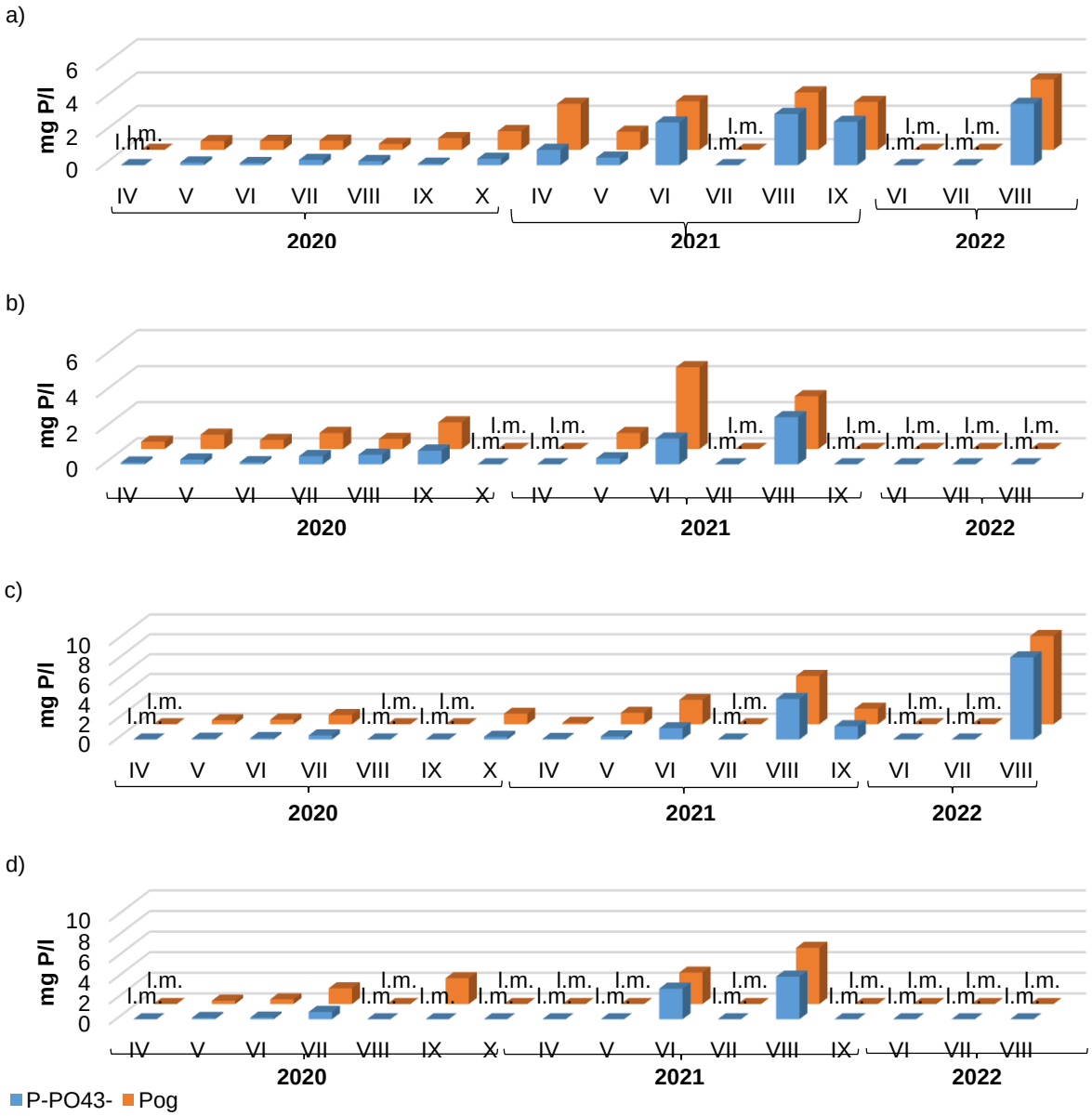
*l.m.- brak materiału

Rys. 6.33 Stężenia analizowanych form azotu w odciekach ze złoża A-D a) przed i b) po zasileniu oraz ze złoża E-H c) przed i d) po zasileniu, w latach 2020-2022, w okresie zasileń złoża

W odciekach ze złoża A-D przed zasileniem stężenie N_{og} przyjmowało wartości w granicach od 9,39mg N/l do 351,5mg N/l. Po zasileniu stężenie N_{og} zawierało się w przedziale od 20,25mg N/l do 250mg N/l. Większą zmiennością stężeń charakteryzowały się formy azotu. Stężenie $N\text{-}NH_4^+$ przed zasileniem przyjmowało wartości od 0,03mg N/l do 6,59mg N/l, po zasileniu mieściło się w zakresie od 0,03mg N/l do 4,35mg N/l. W przypadku stężenia $N\text{-}NO_3^-$ przed zasileniem zmieniało się one w przedziale od 5,29mg N/l do 107mg N/l, a po zasileniu mieściło się w granicach od 2,85mg N/l do 103mg N/l. Stężenie $N\text{-}NO_2^-$ przed zasileniem zmieniało się w przedziale od 0,08mg N/l do

1,59mg N/l, a po zasileniu w granicach od 0,13mg N/l do 0,58mg N/l. W odciekach ze złoża A-D zarówno przed zasileniem, jak i po dominujący był udział $N\text{-}NO_3^-$.
W odciekach ze złoża E-H przed zasileniem stężenie N_{og} zmieniało się w granicach od 19,8mg N/l do 390mg N/l. Po zasileniu stężenie N_{og} zawierało się w granicach od 35,2mg N/l do 298mg N/l. Większą zmiennością charakteryzowały się formy azotu. Stężenie $N\text{-}NH_4^+$ przed zasileniem przyjmowało wartości od 0,06mg N/l do 10,4mg N/l, a po zasileniu zawierało się w granicach od 0,09mg N/l do 1,46mg N/l. W przypadku stężenia $N\text{-}NO_3^-$ przed zasileniem wartości wahały się w przedziale od 11,8mg N/l do 201mg N/l, a po zasileniu mieściły się w granicach od 10mg N/l do 274mg N/l. Stężenie $N\text{-}NO_2^-$ przed zasileniem wahało się w przedziale od 0,36mg N/l do 22,6mg N/l, a po zasileniu wynosiło od 0,1mg N/l do 0,34mg N/l. W odciekach ze złoża A-D zarówno przed zasileniem, jak i po dominujący był udział $N\text{-}NO_3^-$, tak jak w przypadku złoża A-D.

Rys. 6.34 przedstawia stężenia P_{og} i $P\text{-}PO_4^{3-}$ w odciekach ze złoża A-D a) przed i b) po zasileniu oraz ze złoża E-H c) przed i d) po zasileniu, w latach 2020-2022, w okresie zasileń złoża.



*l.m.- brak materiału

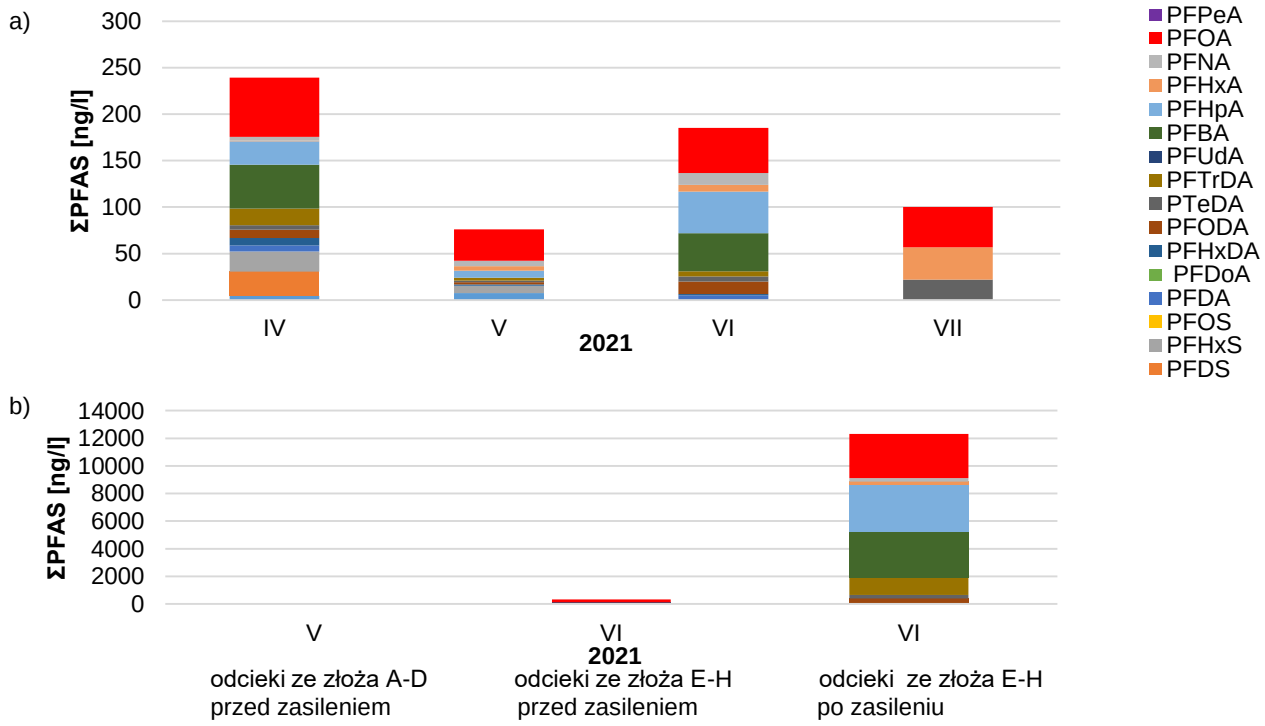
Rys. 6.34 Stężenia P_{og} i $P\text{-}PO_4^{3-}$ w odciekach ze złoża A-D a) przed i b) po zasileniu oraz ze złoża E-H c) przed i d) po zasileniu, w latach 2020-2022, w okresie zasileń złoża

W odciekach ze złoża A-D przed zasileniem stężenia P_{og} zmieniały się w granicach od 0,36mg P/l do 4,23mg P/l. Po zasileniu stężenie P_{og} zawierało się w granicach od 0,4mg P/l do 4,54mg P/l. Natomiast stężenie $P\text{-}PO_4^{3-}$ przed zasileniem zmieniało się w granicach od 0,09mg P/l do 3,69mg P/l, a po zasileniu od 0,1mg P/l do 2,62 mg P/l. W większości przypadków obserwowano nieznaczny spadek stężenia P_{og} w odciekach pobieranych bezpośrednio przed zasileniem. Jednak w maju 2021 roku w odciekach bezpośrednio po zasileniu stężenie P_{og} przyjmowało wartości <1mg P/l, a $P\text{-}PO_4^{3-}$ <0,5mg P/l. Natomiast w odciekach przed zasileniem w kolejnym miesiącu, czyli w czerwcu 2021 roku stężenie P_{og} wynosiło około 3mg P/l, a stężenie $P\text{-}PO_4^{3-}$ około 2,5mg P/l. W odciekach ze złoża E-H przed zasileniem stężenie P_{og} zmieniało się w granicach od 0,15mg P/l do 8,9mg P/l. Po zasileniu stężenie P_{og} zawierało się w granicach od 0,32mg P/l do 5,46mg P/l. Natomiast stężenie $P\text{-}PO_4^{3-}$ przed zasileniem zmieniało się w granicach od 0,06mg P/l do 8,2 mg P/l, a po zasileniu od 0,13mg P/l do 4,13mg P/l.

Źródłowe wyniki badań dotyczących podstawowych parametrów jakości próbek ciekłych zestawiono w załączniku 11 niniejszej rozprawy.

6.3.2. Stężenia PFAS

Rys. 6.35 prezentuje wartości skumulowanych stężeń PFAS w: a) próbkach wody morskiej z Rzucewa oraz b) odciekach ze złoża A-D i E-H



Rys. 6.35 Skumulowane stężenia PFAS w a) próbkach wody morskiej i b) odciekach ze złoża A-D i E-H

W wodzie morskiej, PFOA występował w każdej analizowanej próbce, a najwyższe stężenie odnotowano w kwietniu (63,59ng/l), następnie stężenie zmniejszało się w kolejnych miesiącach: maj- 33,59ng/l, czerwiec- 48,55ng/l, lipiec- 43,2ng/l. PFBA występował głównie w kwietniu i czerwcu (47,15ng/l i 41,06ng/l), a jego stężenie znacznie zmalało w maju i lipcu (<LOD). Stężenie PFHpA wzrosło z 25ng/l w kwietniu do maksimum 44,68ng/l w czerwcu, po czym obniżyło się poniżej granicy wykrywalności. Znaczącą obecność wykazano także dla PFDS- 26,35ng/l oraz PFHxS- 21,79ng/l w kwietniu.

W odciekach ze złoża A-D w maju i czerwcu stężenia większości PFAS były poniżej granicy wykrywalności. Najwyższe stężenia w badanym okresie odnotowano w odciekach ze złoża E-H. Szczególnie wysokie wartości wystąpiły dla: PFOA (3201,92ng/l), PFBA (3361,76ng/l), oraz PFTrDA (1242,29ng/l). Wysokie wartości odnotowano również dla PFNA (532,54ng/l), PFODA (306,47ng/l), PFHxA (272,74ng/l), PFTeDA (252,39ng/l), PFHpA (230,33ng/l). W odciekach ze złoża A-D w czerwcu również stwierdzono obecność wybranych PFAS, choć na niższym poziomie niż w próbce odcieków ze złoża E-H. Najwyższe stężenia wystąpiły dla:PFNA (233,56ng/l), PFOA (224,96ng/l), PTeDA (41,71ng/l), PFHxA (29,61ng/l) i PFDA (22,78ng/l).

Źródłowe wyniki badań dotyczące stężenia PFAS zestawiono w załączniku 8 niniejszej rozprawy.

6.3.3. Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów

Tab. 6.3 prezentuje liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów w próbkach wody morskiej oraz odciekach ze złoża A-D i E-H.

Tab. 6.3. Zawartość bakterii i grzybów w wodzie morskiej i odciekach ze złoża A-D i E-H

Oznaczenie	Data pobrania		Woda morska	Przed zasileniem		Po zasileniu	
	rok	miesiąc		Odcieki ze złoża A-D	Odcieki ze złoża E-H	Odcieki ze złoża A-D	Odcieki ze złoża E-H
NPL *E.Coli* [NPL/l]	2021	IV	2,30E+02	2,40E+07	2,40E+07	l.m.	l.m.
		V	<LOD	1,30E+02	2,30E+02	6,20E+02	l.m.
		VI	2,40E+03	5,00E+02	7,00E+05	NB	NB
		VII	<LOD	NB	NB	l.m.	l.m.
NPL *Coli* [NPL/l]		IV	2,30E+02	2,40E+07	2,40E+07	l.m.	l.m.
		V	6,20E+02	6,20E+02	6,20E+02	7,00E+03	l.m.
		VI	2,30E+02	7,00E+03	1,30E+06	NB	NB
		VII	2,30E+02	NB	NB	l.m.	l.m.
NPL *Clostridium* [NPL/l]		IV	5,00E+02	2,00E+03	2,00E+03	l.m.	l.m.
		V	<LOD	2,00E+01	2,10E+02	6,20E+03	l.m.
		VI	<LOD	6,20E+02	7,00E+03	NB	NB
		VII	5,00E+01	NB	NB	l.m.	l.m.
Ogólna liczba bakterii [jkt/l]		IV	2,10E+05	9,70E+06	8,00E+06	l.m.	l.m.
		V	1,36E+06	4,00E+04	7,00E+05	1,20E+05	l.m.
		VI	2,00E+03	2,00E+04	1,03E+06	NB	NB
		VII	1,00E+04	NB	NB	l.m.	l.m.
Ogólna liczba grzybów [jkt/l]		IV	<LOD	<LOD	7,00E+03	l.m.	l.m.
		V	<LOD	<LOD	2,00E+03	6,20E+03	l.m.
		VI	<LOD	3,50E+05	<LOD	NB	NB
		VII	<LOD	NB	NB	l.m.	l.m.

*NB- nie badano
**<LOD- poniżej granicy wykrywalności
***l.m.- brak materiału

W próbkach wody morskiej w analizowanym okresie badawczym, stwierdzono zmienną obecność bakterii wskaźnikowych. Liczebność *E. coli* wynosiła 2,3×10²NPL/l w kwietniu oraz wzrosła do 2,4×10³NPL/l w czerwcu, natomiast w maju i lipcu była poniżej granicy wykrywalności.
W przypadku ogólnej liczby bakterii z grupy coli w kwietniu zaobserwowano liczebność wynoszącą 2,3×10²NPL/l, w maju odnotowano wzrost do 6,2×10²NPL/l, kolejno w czerwcu i lipcu liczebność utrzymywała się na poziomie 2,3×10²NPL/l.

Liczebność bakterii z rodzaju *Clostridium* była najwyższa w kwietniu i wynosiła 5,×10²NPL/l, natomiast w maju i czerwcu była poniżej granicy wykrywalności, by ponownie wzrosnąć w lipcu do 5×10¹NPL/l.
Ogólna liczba bakterii w wodzie morskiej wynosiła 2,1×10⁵jkt/l w kwietniu, w maju zaobserwowano maksymalną liczebność (1,36×10⁶jkt/l), po czym uległa znacznemu obniżeniu w czerwcu (2×10³jkt/l) i lipcu (1×10⁴jkt/l).
Ogólna liczba grzybów w całym analizowanym okresie pozostawała poniżej granicy wykrywalności.

W przypadku odcieków pobranych przed zasileniem świeżym materiałem ze złóż A-D oraz E-H, tj. w odciekach będących w ZT od czasu poprzedniego zasilenia, stwierdzono wysoką liczebność bakterii wskaźnikowych.
W kwietniu liczebność *E. coli* wynosiła 2,4×10⁷NPL/l w odciekach z obu złóż. W kolejnych miesiącach (maj, czerwiec) odnotowano znaczne obniżenie liczebności do poziomu rzędu 10²NPL/l w odciekach ze złoża A-D. W odciekach złoża E-H, nastąpiło obniżenie liczebności *E. coli* w maju do poziomu rzędu 10²NPL/l , a w czerwcu wzrost do poziou 10⁶NPL/l.
Podobną tendencję obserwowano dla ogólnej liczby bakterii z grupy coli, w przypadku odcieków ze złoża A-D i E-H, w kwietniu ich liczebność wynosił 2,4×10⁷NPL/l, w maju nastąpił spadek do 6,2×10²NPL/l, a w czerwcu wzrost do poziomu rzędu 10³NPL/l (odcieki ze złoża A-D) i 10⁶NPL/l (odcieki ze złoża E-H).
Liczebność bakterii z rodzaju *Clostridium* była zróżnicowana w zależności od terminu poboru odcieków i złoża z którego pochodziły. W kwietniu w odciekach z obu złóż wynosiła 2×10³NPL/l, natomiast w maju nastąpił spadek do poziomu rzędu 10¹NPL/l (odciek ze złoża A-D) i 10²NPL/l (odciek ze złoża E-H). Najwyższą zawartość (7×10³NPL/l) odnotowano w czerwcu w odciekach ze złoża E-H.
Ogólna liczba bakterii w odciekach przed zasileniem w kwietniu była najwyższa dla badanego okresu i wynosiła 9,7×10⁶jkt/l dla odcieków ze złoża A-D oraz 8×10⁶jkt/l dla odcieków ze złoża E-H. W kolejnych miesiącach obserwacji spadała w odciekach ze złoża A-D do poziomu rzędu 10⁴jkt/l, a w odciekach ze złoża E-H spadła w maju do 7×10⁵jkt/l i czewcu wzrosłą po poziomu rzędu 10⁶jkt/l.
W przypadku grzybów najwyższą liczebność odnotowano w czerwcu w odciekach ze złoża A-D (3,50×10⁵jkt/l), w odciekach ze złoża E-H liczebność wachałą się od 7×10³jkt/l w kwietniu do poniżej granicy wykrywalności w czerwcu, wykazując tendencję spadkową.

Ze względu na brak odcieków występujących po zasileniu oznaczenia liczebności wybranych bakterii i grzybów dokonano jedynie dla odcieków ze złoża A-D pobranych w maju 2021 roku. Liczebność *E.coli* wynosiła 6,2×10²NPL/l, bakterii z grupy coli 7×10³NPL/l, bakterii z rodzaju *Clostridium*- 6,2×10³NPL/l, ogólna liczba bakterii- 1,2×10⁵ jkt/l, a ogólna liczba grzyów 6,2×10³ jkt/l. Liczebność wybranych bakterii i grzybów w odciekach po zasileniu świeżym materiałem w porównaniu do wartości zaobserwowanych w odciekach ze złoża A-D przed zasileniem były w każdym przypadku wyższe.

6.3.4. Toksyczność

W 2021 roku, w okresie od kwietnia do lipca, przeprowadzono badania toksykologiczne próbek wody morskiej z wykorzystaniem testu Microtox oraz testu przeżywalności organizmów *Artemia salina*. W kwietniu odnotowano ujemne wartości toksyczności, wynoszące odpowiednio -56% po 15 minutach oraz -60% po 30 minutach. Jednocześnie dla jednego z analizowanych stężeń (10%) stwierdzono 23% inhibicji. W teście z *Artemia salina* nie odnotowano śmiertelności organizmów.
W maju uzyskano wartości -2% oraz -43% odpowiednio po 15 i 30 minutach. Brak śmiertelności potwierdzono także w teście z *Artemia salina*.
W czerwcu toksyczność ogólna wyniosła -38% po 15 minutach i -63% po 30 minutach, natomiast w lipcu wartości toksyczności wynosiły 0% po 15 minutach i -18% po 30 minutach. W tym miesiącu

maksymalna inhibicja (16%) wystąpiła przy stężeniu 40%. We wszystkich analizowanych miesiącach nie stwierdzono śmiertelności *Artemia salina*.

Dla tego samego okresu przeprowadzono również badania toksykologiczne odcieków ze złóż A-D oraz E-H z zastosowaniem testu Microtox (z bakterią *Aliivibrio fischeri*), a także testów z organizmami słodkowodnymi: *Thamnocephalus platyurus* (larwy rureczników) i *Heterocypris incongruens* (małżoraczki).

W kwietniu dla odcieków ze złoża A-D wartości toksyczności ogólnej wynosiły 2% po 15 minutach oraz -23% po 30 minutach, natomiast dla złoża E-H odpowiednio -1% i 1%. W obu przypadkach nie odnotowano śmiertelności *T. platyurus*.

W maju wartości toksyczności ogólnej w teście Microtox były wyraźnie ujemne (odcieki ze złoża A-D: -63% i -90%; E-H: -37% i -75%), jednak w teście z *T. platyurus* stwierdzono istotną śmiertelność: 55% dla odcieków ze złoża A-D (EC_{50}=92,6%) oraz 100% dla złoża E-H (EC_{50}=51,4%).

W czerwcu utrzymywały się ujemne wartości toksyczności ogólnej po 15 i 30 min kontaktu, w teście Microtox (odcieki ze złoża: A-D: -80% i -85%; E-H: -47% i -97%), natomiast śmiertelność *T. platyurus* wynosiła odpowiednio 38,1% (EC_{50}=100%) dla odcieków ze złoża A-D oraz 65% (EC_{50}=76,1%) dla odcieków ze złoża E-H. W przypadku *H.incongruens* odcieki ze złoża A-D dały wynik 598,54µm długości organizmów przy tylko 1% zahamowania wzrostu i 0% śmiertelności, natomiast odcieki ze złoża E-H odpowiednio 621,77µm przy -3% zahamowaniu wzrostu i 0% śmiertelności.

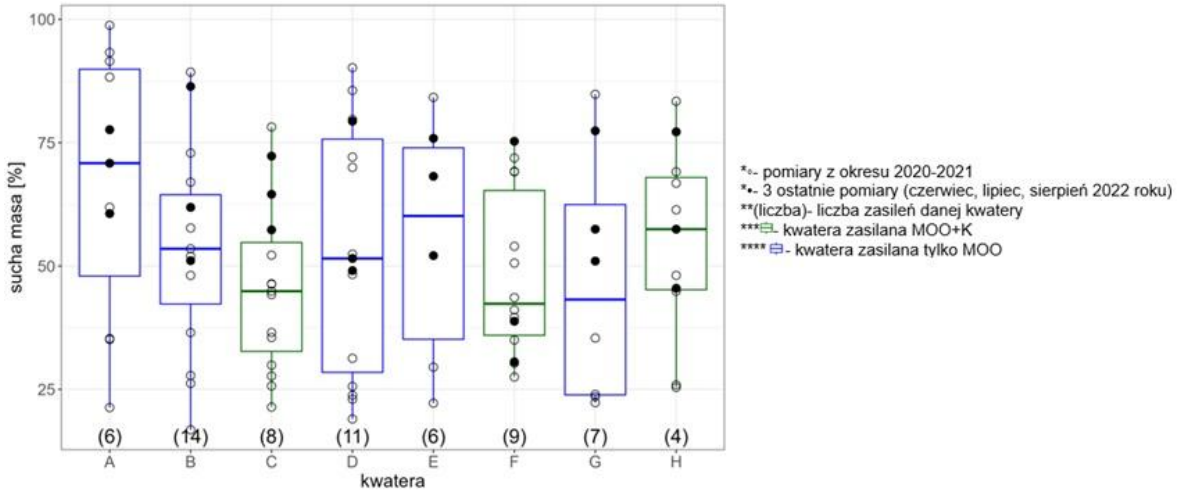
Źródłowe wyniki badań dotyczących wyników badań toksykologicznych zestawiono w załączniku 10 niniejszej rozprawy.

Rozdział 7. Dyskusja wyników

7.1. Ocena procesu odwadniania

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że proces odwadniania w pilotażowym ZT miał charakter bardzo zmienny i zależny od wielu czynników w tym: wariantu materiału zasilającego (PMOO/PMOO+K), warunków meteorologicznych (lokalnie) oraz reżimu zasileń ZT (faza nawadniania / faza spoczynku). Zmiany zawartości suchej masy w czasie potwierdzają typowy dla ZT mechanizm odwadniania, w którym kluczową rolę odgrywają procesy filtracyjne, grawitacyjne odciekanie, ewapotranspiracja z naziemnych części roślin czy parowanie z powierzchni materiału (Kołecka, 2019).

Rys. 7.1 przedstawia zmienność zawartości suchej masy w kwaterach (A-H).



Rys. 7.1 Zmienność zawartości suchej masy w poszczególnych kwaterach ZT

Na podstawie rys. 7.1, można stwierdzić , że w kwaterach z PMOO+K tj. kwaterze C i F oraz w kwaterach z PMOO tj. kwaterze B i D zmienność suchej masy jest podobna. Dodatkowo nie wykazano zależności pomiędzy zawartością suchej masy w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach i liczby zasileń.

Wysoką intensywność odwadniania, obserwowano bezpośrednio po miesiącu od zasilenia ZT świeżym materiałem. Szczególnie widoczne było to w kwaterach zasilanych wyłącznie MOO, takich jak, B (maj 2020, I zasilenie w kwietniu 2020), G (wrzesień 2020, I zasilenie w sierpniu 2020) czy E (lipiec 2021, I zasilenie w czerwcu 2021), gdzie w krótkim czasie po zasileniu obserwowano wysokie zawartości suchej masy sięgające nawet ponad 80%. Wskazuje to na intensywny przebieg procesu odwadniania w początkowej fazie eksploatacji ZT. Jest to zgodne z obserwacjami zawartymi w literaturze (Brix, 2017; Kołecka, 2019), które wskazują na gwałtowne grawitacyjne odciekanie wody z dostarczonych osadów ściekowych. W przypadku kwater zasilanych PMOO+K w pierwszym miesiącu po zasileniu obserwowano niższe zawartości suchej masy, w maju 2020 najniższa została odnotowana dla kwatery C na poziomie 46%, co wskazuje na gorsze oddawanie wody w pierwszej fazie po zasileniu mieszanką niż samym MOO.

Różnice te sugerują, że skład i struktura materiału zasilającego odgrywa kluczową rolę w determinowaniu dynamiki procesów filtracyjno-odwadniających w ZT (Stefanakis i Tsihrintzis, 2011). W pierwszym roku eksploatacji ZT (2020), kwatery zasilane wyłącznie MOO (A, B, D, G) wykazywały wyraźnie wyższą zawartość suchej masy, a więc lepiej przebiegający proces odwadniania niż kwatery z dodatkiem kompostu (C, F, H). Niższą zawartość suchej masy w PMOO+K można przypisać większej pojemności wodnej związanej z dodatkiem kompostu oraz jego zdolności do zatrzymywania wilgoci w strukturze materiału (Logsdon i inni, 2017). Kompost ze względu na swój

charakter (Zhao i inni, 2017a; Guo i inni, 2019, Tan, 2014) charakteryzuje się rozwiniętą strukturą koloidalną oraz obecnością licznych grup funkcyjnych, w szczególności karboksylowych i hydroksylowych, co warunkuje ich wysoką reaktywność chemiczną oraz zdolność do wiązania wody. Dzięki właściwościom hydrofilowym wykazuje on znaczący potencjał retencyjny, umożliwiający sorpcję i magazynowanie wody w swojej strukturze (Brady i Weil, 2016). Obecność substancji humusowych w materiale kompostowym przyczynia się do zwiększenia pojemności wodnej oraz poprawy właściwości retencyjnych. Mieszanka MOO+K tworzyła bardziej zwięzłą i wilgotną masę, której właściwości fizyczne utrudniały naturalne procesy przesączania i parowania wody w ZT.

W kolejnych latach zaobserwowano tendencję do stopniowego wyrównywania różnic pomiędzy kwaterami zasilanymi różnymi wariantami materiału (PMOO/PMOO+K). W roku 2022 zawartości suchej masy we wszystkich kwaterach, niezależnie od materiału zasilającego przekraczały poziom 30%, a maksymalne wartości dochodziły do 86%. Brix (2017) wskazał, że odwadniając osady ściekowe w dobrze zaprojektowanych ZT można zaobserwować zawartość suchej masy na poziomie 20-30%, a przy optymalnych warunkach 40%, a więc w 2022 roku wszystkie kwatery pilotażowego ZT charakteryzowały się zawartością suchej masy wskazującą na dobre odwadnianie. Równocześnie zauważono, że odpowiednio długa faza spoczynku sprzyjała poprawie odwadniania nawet dla materiału o początkowo gorszych właściwościach (MOO+K). W czerwcu 2022 roku w kwaterach zasilanych PMOO+K tj. C, F i H obserwowano zawartość suchej masy na poziomie ponad 70% Obserwowane zawartości suchej masy w kwaterze A w 2020 roku, również potwierdzają tezę o tym że odpowiednio długa faza spoczynku wpływa na skuteczne odwadnianie. Kwatera A zasilona w listopadzie 2019 roku 10l MOO, po 5 miesiącach wykazała zawartość suchej masy wynoszącą ponad 98%, w kolejnych miesiącach zawartość suchej masy ulegała nieznacznym wahaniom.

Na proces odwadniania mogły mieć również wpływ wybrane parametry meteorologiczne. W miesiącach gdzie występowała najwyższa miesięczna suma opadu dla analizowanego okresu badawczego tj. w 2020 roku: lipiec i październik; w 2021 roku: maj, sierpień; w 2022 roku: lipiec sierpień (Rys. 5.12 (*Rozdział 5. Metoduka→5.3 Reżim zasilania i pobór próbek →5.3.1. Próbki fazy stałej*) odnotowywano niższe zwartości suchej masy zarówno w materiale PMOO jak i PMOO+K niż dla miesięcy z niższym opadem. Szczególnie zauważalne jest to w październiku 2020 roku oraz w maju i sierpniu 2021.

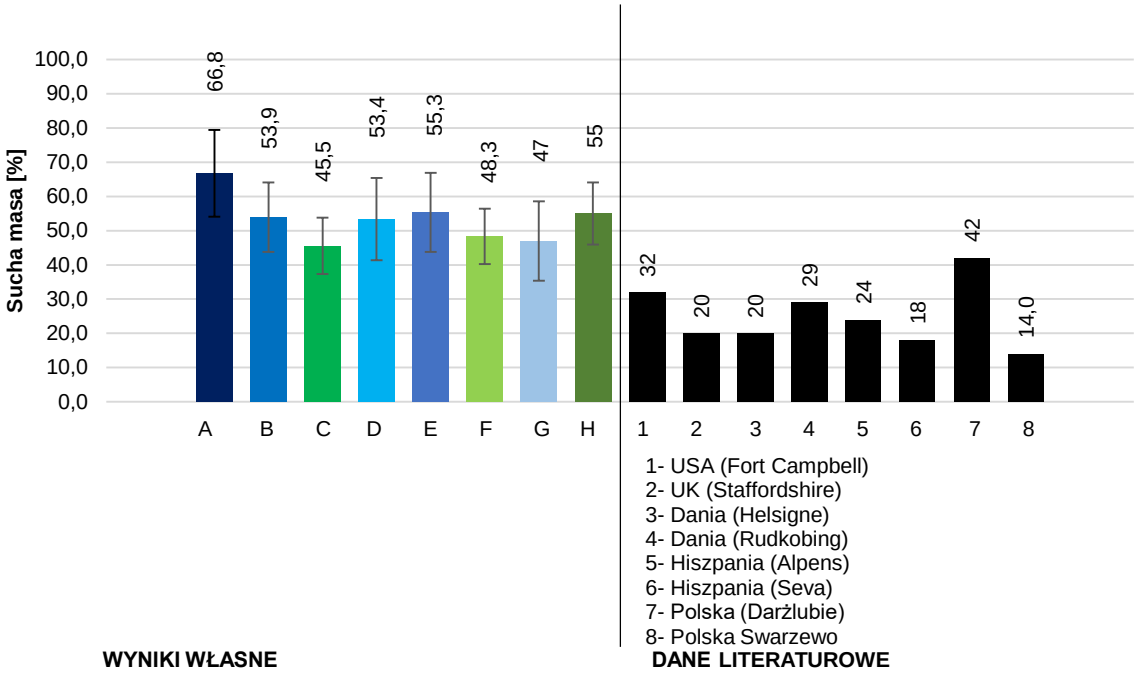
Najwyższą średnią temperaturą powietrza w 2020 roku charakteryzował się sierpień, w 2021 roku lipiec, a w 2022 roku ponownie sierpień (Rys. 5.12 (*Rozdział 5. Metoduka→5.3 Reżim zasilania i pobór próbek →5.3.1. Próbki fazy stałej*). Po mimo że dla wybranych miesięcy w niektórych kwaterach zauważyć delikatny wzrost zawartości suchej masy, w tym przypadku nie zaobserwowano znacznego wpływu na proces odwadniania.

Analiza statystyczna, która możliwa była do przeprowadzenia tylko dla danych z 2020 roku (dane z 2021 i 2022 roku uniemożliwiały uzyskanie wiarygodnych wyników statystycznych) nie potwierdza występowania zależności pomiędzy zwartością suchej masy w materiale PMOO/PMOO+K, a: średnią miesięczną wilgotnością względną, miesięczną sumą opadów oraz w większości kwater z średnią miesięczną temperaturą powietrza. Wyjątek stanowi kwatera F, gdzie wykazano istotną dodatnią regresję, co oznacza że wzrost temperatury przekłada się na wzrost zawartości suchej masy w tej kwaterze. (*Załącznik 12*). Obserwacje zmian zawartości suchej masy w kontekście parametrów meteorologicznych oraz brak zbieżności z wynikami analizy statystycznej mogą być spowodowane tym, że odwadnianie jest procesem złożonym (odciekanie grawitacyjne, ewapotranspiracja, filtracja), na który ma wpływ ma cały wachlarz współzależnych zmiennych (parametry meteorologiczne- pilotażowe ZT działające w warunkach rzeczywistych, materiał zasilający PMOO/PMOO+K, częstotliwość zasileń- faza odwaniania i faza spoczynku oraz inne.

Dodatkowo w analizie statystycznej nie wykazano zależności pomiędzy obciążeniem kwater a zawartością suchej masy w materiale przetwarzanym w kwaterach (PMOO i PMOO+K).

Jednak występują pewne istotne współczynniki regresji zawartości suchej masy z:
-zawartością N_{Kj} w kwaterze F (PMOO+K), ujemny kierunek regresji wskazuje na to, że wzrost suchej masy powoduje zmniejszenie zawartości N_{Kj};
-zawartością P_{og} w kwaterze F (PMOO+K), dodatni kierunek regresji oznacza, że wraz ze wzrostem zawartości suchej masy rośnie zawartość P_{og} (*Załącznik 12*).

Rys. 7.2 przedstawia porównanie wyników średniej zawartość suchej masy w materiale z poszczególnych kwater pilotażowego ZT, dla okresu 3 lat (2020-2022), oraz danych literaturowych (Kim i Smith, 1997; Edwards i inni, 2001; Nielsen, 2007; Kołecka i Obarska-Pempkowiak, 2013; Uggetti i inni, 2009; Zwara i Obarska-Pempkowiak, 2000; Obarska-Pempkowiak i inni , 2003) odnoszących się do zawartości suchej masy w osadach ściekowych po ZT.



Rys. 7.2 Porównanie wyników z obiektu pilotażowego- średnia zawartość suchej masy w PMOO i PMOO+K dla okresu 3 lat (2020-2022) oraz danych literaturowych- zawartości suchej masy w osadach ściekowych po ZT (Kim i Smith, 1997; Edwards i inni, 2001; Nielsen, 2007; Kołecka i Obarska-Pempkowiak, 2013; Uggetti i inni, 2009; Zwara i Obarska-Pempkowiak, 2000; Obarska-Pempkowiak i inni , 2003)

Średnie zawartości suchej masy w kwaterach zasilanych wyłącznie MOO (A, B, D, E, G) były wyższe lub porównywalne do wartości uzyskiwanych w kwaterach z dodatkiem kompostu (C, F, H). Zestawienie wyników z danymi literaturowymi na Rys. 7.2 pokazuje, że uzyskane efekty odwadniania MOO i MOO+K były co najmniej porównywalne, a często wyższe niż uzyskiwane w osadach ściekowych. Potwierdza to, że MOO może być efektywnie odwadniany w technologii ZT.

Właściwości surowego MOO wykazywały podobieństwo do osadów ściekowych. Według Podedwornej i Umiejewskiej (2008), osad wstępny pochodzący z mechanicznego oczyszczania ścieków zawiera od 5% do 7% suchej masy, a osad wtórny (po oczyszczaniu w części biologicznej) od 6% do 7% suchej masy. W przypadku MOO średnia zawartość suchej masy dla okresu 2020-2022, wynosząca około 11% była wielokrotnie niższa niż wartości obserwowane w materiale przetworzonym w ZT. Nawet w kwaterach o najniższych średnich wartościach (np. C) obserwowano kilkukrotny wzrost zawartości suchej masy, natomiast w kwaterach takich jak A czy H wzrost ten był szczególnie wyraźny. Wskazuje to jednoznacznie na wysoką skuteczność procesu odwadniania niezależnie od wariantu materiałowego.

Analiza zawartości suchej masy w profilu pionowym ZT, również potwierdziła prawidłowe funkcjonowanie systemu odwadniania. Wzrost zawartości suchej masy w PMOO i PMOO+K w czasie (2020 vs. 2022), który może być związany z rozwojem trzciny, pokazuje poprawnie działający

proces odwadniania, na który składa się odciekanie grawitacyjne, ewapotranspiracja z liści i łodyg oraz parowanie z powierzchni materiału. Wysokie zawartości suchej masy na poziomie 90% w warstwie filtracyjnej wskazują na skuteczne działanie drenażu i brak wtórnego nawodnienia głębszych warstw (Rys. 6.4 (*Rozdział 6. Wyniki→6.2 Jakość próbek fazy stałej→6.2.1 Zawartość suchej masy)).*

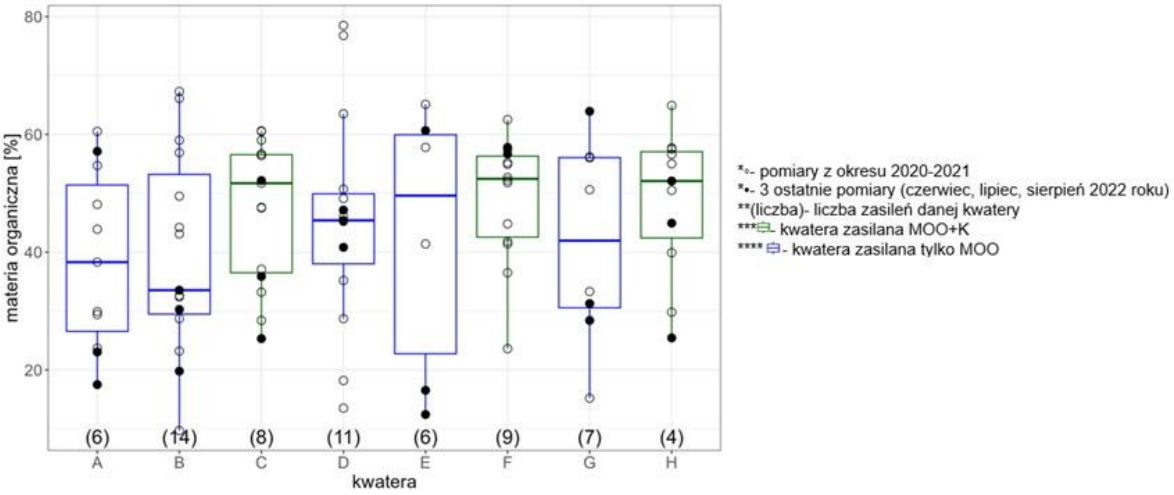
Podsumowując, zarówno analiza zmian zawartości suchej masy w czasie w PMOO i PMOO+K (Rys.6.3 (*Rozdział 6. Wyniki→6.2 Jakość próbek fazy stałej→6.2.1 Zawartość suchej masy)*) , jak i wartości średnich (Rys. 7.2), potwierdza dobry poziom procesu odwadniania materiału wsadowego w pilotażowym ZT. Największa intensywność procesu występowała w początkowej fazie po zasileniu, natomiast w dłuższym okresie następowała jego stabilizacja. Dodatek kompostu, obserwowany w kwaterach C, F i H, początkowo obniżał efektywność odwadniania, jednak jego wpływ malał wraz z czasem eksploatacji, co wskazuje na adaptacyjny charakter systemu.

7.2. Ocena procesu mineralizacji

Analiza procesu mineralizacji w złożu trzcinowym (ZT) wskazuje, że na jej przebieg wpływa wiele czynników, w tym np. rodzaj materiału zasilającego (PMOO/PMOO+K), obciążenia kwater czy reżim zasileń ZT. Zmienność zawartości materii organicznej w czasie potwierdza, że proces ten przebiegał z różną intensywnością w poszczególnych kwaterach.

Mineralizacja zachodzi dzięki obecności różnorodnych mikroorganizmów, odpowiedzialnych za przemiany biochemiczne materii organicznej. Ich rozwój jest zależny od mikrosfer tworzących się wokół systemów korzeniowych, które transportują tlen do gleby z naziemnych części roślin. Lokalnie występujące mikrosfery: tlenowe- wokół korzeni, otaczające je strefy niedotlenione i redukcyjne warunkują przebieg mineralizacji (Kołecka, 2019).

Rys. 7. 3 przedstawia zmienność zawartości materii organicznej w kwaterach (A-H).



Rys. 7.3 Zmienność zawartości materii organicznej w poszczególnych kwaterach ZT

Na podstawie rys. 7.3. można stwierdzić, że w kwaterach z PMOO+K tj. kwaterze C i F przemiany materii organicznej zachodziły w podobny sposób. Dodatkowo w kwaterze B, C i D można zauważyć podobną tendencję tj. wzrost zawartości materii organicznej, a następnie jej spadek. Wskazuje to na początkową kumulację materii organicznej w wyżej wspominanych kwaterach, a następnie jej spadek spowodowany poprzez mineralizację. Natomiast w kwaterze F (PMOO+K) nie zaobserwowano spadku zawartości materii organicznej w 2022 roku. Wykresy skrzynkowe pokazują, że zawartość materii organicznej ma mniejszą zmienność w przypadku kwater z kompostem (C, F, H). Kwatera D zasilana wyłącznie MOO, wykazuje pewną anomalię w stosunku do innych kwater z PMOO, a mianowicie posiada mały rozrzut zawartości materii organicznej. Dodatkowo nie wykazano

zależności pomiędzy zawartością materii organicznej w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach ZT a liczbą zasileń.

W kwaterach zasilanych wyłącznie MOO (A, B, D, E, G) zawartość materii organicznej była generalnie niższa i bardziej zmienna niż w kwaterach z dodatkiem kompostu (Rys. 6.6 *(Rozdział 6. Wyniki→6.2 Jakość próbek fazy stałej→6.2.2 Zawartość materii organicznej)).* W pierwszym roku eksploatacji ZT (2020) zaobserwowano niskie zawartości materii organicznej, szczególnie w przypadku kwater zasilanych wyłącznie MOO w maju, a więc miesiąc po pierwszym zasileniu kwater. Sytuacja ta jest szczególnie wyraźna w kwaterze B i D, gdzie zawartość materii organicznej w maju 2020 była na poziomie 10-13% s.m. Kwatera G zasilona pierwszy raz w sierpniu 2020 również wpisuje się w trend niskiej zawartości materii organicznej po pierwszym zasileniu kwatery. Tak niska zawartość materii organicznej może być spowodowana początkowym niskim obciążeniem kwater (niższy ładunek materii organicznej) w czasie wypracowywania się ZT, jak również niską miąższością warstwy materiału zasilającego (lepszy dostęp do tlenu, sprzyjający tlenowemu rozkładowi materii organicznej) (Kołecka, 2019). W kwaterach z PMOO obserwowano wzrost zawartości materii organicznej, co może wskazywać na zmienne warunki tlenowe w związku z wyższą miąższością materiału w kwaterach oraz wpływ zwiększającego się obciążenia materiałem na akumulację materii organicznej w ZT. W tym przypadku wyjątek stanowi kwatera A (zasilona pierwszy raz w listopadzie 2019), w której początkowo notowano wyższe zawartości materii organicznej, gdzie nawet w okresie bez zasileń świeżym materiałem zawartość materii organicznej utrzymywała się na raczej stabilnym poziomie około 45-55% w okresie od kwietnia do czerwca 2020, co może świadczyć o zbyt szybkim zasileniu złoża i nierozwiniętej społeczności bakteryjnej odpowiedzialnej za rozkład materii organicznej (Kołecka, 2019). W kwaterze E, która została zasilona pierwszy raz w czerwcu 2021 roku również wykazano znaczną ilość materii organicznej po pierwszym zasileniu, co również może świadczyć o podobnej sytuacji jak w kwaterze A.

Natomiast kwatery z dodatkiem kompostu (C, F, H) charakteryzowały się wyższą (Rys. 6.6 *(Rozdział 6. Wyniki→6.2 Jakość próbek fazy stałej→6.2.2 Zawartość materii organicznej))* i bardziej stabilną (Rys.7.3) zawartością materii organicznej. Początkowo w kwaterach z PMOO+K również obserwowano niższe zawartości materii organicznej (maj 2020), jednak wraz z kolejnymi zasileniami obserwowano akumulację materii organicznej. W kwaterach z PMOO+K wartości materii organicznej często utrzymywały się na wysokim poziomie przez dłuższy czas niż w PMOO, co wskazuje na wolniejszy przebieg procesów mineralizacji. Może to wynikać z większej trwałości materii organicznej zawartej w kompoście. Materiał kompostowy stanowi źródło stabilnej materii organicznej, w tym substancji humusowych, powstających w wyniku procesów humifikacji zachodzących podczas biologicznego rozkładu materii organicznej (Zhao i inni, 2017a; Guo i inni, 2019). Do głównych frakcji substancji humusowych zalicza się kwasy humusowe, kwasy fulwowe oraz huminy (Tan, 2014), które wykazują wysoką stabilność. Wyższa zawartość materii organicznej w PMOO+K mogła być również związana z ograniczonym dostępem do tlenu w bardziej uwodnionym materiale. Wyższa miąższość warstwy zakumulowanego PMOO+K niż PMOO, mogła wpłynąć na gorszą dostępność do tlenu skutkując wolniej przebiegającą bądź utrudnioną mineralizacją (Tan i inni, 2023; Huong i inni, 2022; Kołecka i inni, 2018). Obecność kompostu, mimo jego potencjalnej wartości jako źródła struktury i mikroorganizmów (Heisey i inni, 2022), przyczyniła się więc do zwiększenia obciążenia kwater materiałem organicznym i wyższej miąższości warstwy zakumulowanego materiału w kwaterach, co mogło negatywnie wpływać na rozkład materii organicznej, a więc proces mineralizacji.

W większości kwater zasilanych zarówno MOO jak i MOO+K, można zauważyć lepiej przebiegający proces mineralizacji (niska zawartość materii organicznej) przy niższym obciążeniu kwater materiałem- pierwszy miesiąc po zasileniu. Wraz z kolejnymi zasileniami obserwowano ogólnie tendencję wzrostową bądź utrzymywanie się materii organicznej na stabilnym poziomie. Kolejno odnotowywano delikatny spadek zawartości materii organicznej, co może świadczyć o

rozpoczęciu procesu mineralizacji. W ujęciu czasowym zaobserwowano również tendencję do poprawy mineralizacji w ostatnim roku badań. Spadek zawartości materii organicznej w 2022 roku w porównaniu do lat wcześniejszych może wskazywać na rozwój stabilnej społeczności mikroorganizmów odpowiedzialnych za rozkład materii organicznej (Kowal i inni, 2021). Wyjątek stanowi kwatera F, gdzie w 2022 roku nie zaobserwowano spadku zawartości materii organicznej. Literatura wskazuje, że mineralizację materiału potwierdza spadek materii organicznej, który w ZT wynosi od 25 do 30% dla okresu od 10 do 12 lat eksploatacji złoża (Kołecka, 2019, Edwards i inni, 2001; Nielsen, 2007; Kołecka i Obarska-Pempkowiak, 2013; Uggetti i inni, 2009a; Zwara i Obarska-Pempkowiak, 2000; Obarska- Pemkowiak i inni, 2003). Końcowa zawartość materii organicznej w osadach ściekowych przetwarzanych w ZT zawiera się w granicach od 40 do 50% s.m., więc wartości uzyskane w tych badaniach w sierpniu 2022 roku w większości kwater wpisują się w ten zakres.

Na proces mineralizacji mogły mieć również wpływ wybrane parametry meteorologiczne, takie jak: opad czy temperatura powietrza. Opad mógł pośrednio wpływać na ograniczenie warunków tlenowych w ZT, a temperatura mogła wpływać na tempo reakcji biochemicznych (przyspieszenie bądź spowolnienie mineralizacji).

Analiza statystyczna, która możliwa była do przeprowadzenia tylko dla danych z 2020 roku (dane z 2021 i 2022 roku uniemożliwiały uzyskanie wiarygodnych wyników statystycznych) wykazała występowanie istotnych dodatnich regresji liniowych tylko w ujęciu lokalnym, pomiędzy:
-średnią miesięczną temperaturą powietrza, a zawartością materii organicznej w kwaterze C,
-średnią miesięczną wilgotnością względną, a zawartością materii organicznej w kwaterze F
-miesięczną sumą opadów, a zawartością materii organicznej w kwaterze F.

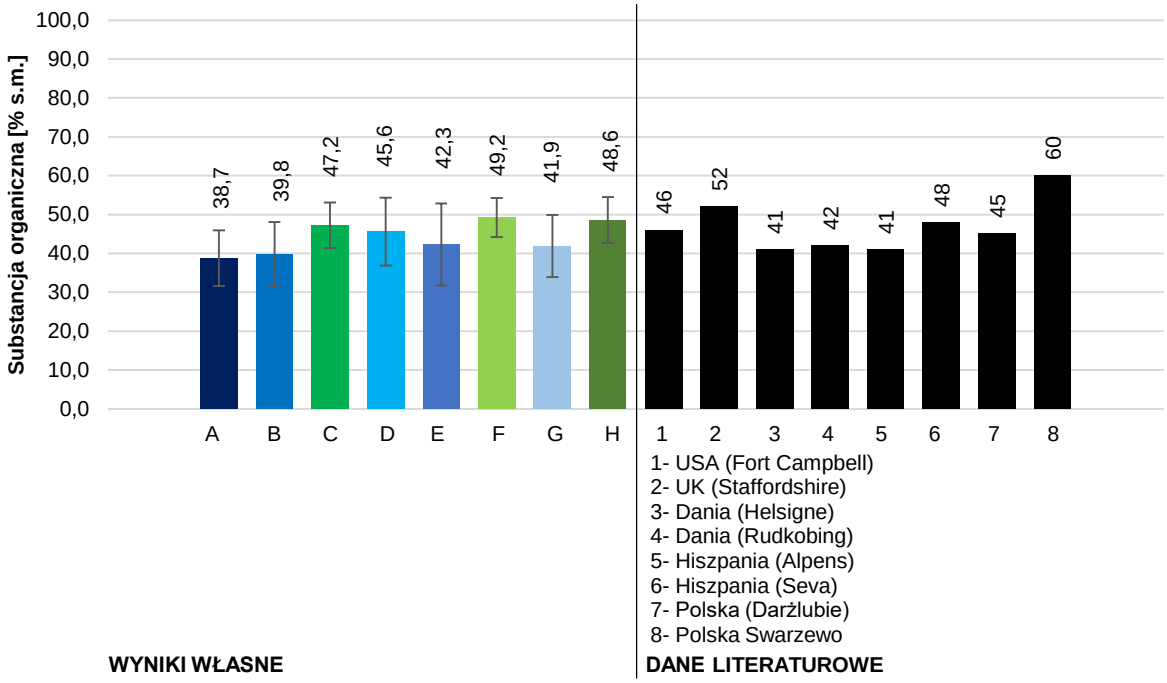
Oznacza to, że wzrost wyżej wymienionych parametrów meteorologicznych wiąże się ze wzrostem zawartości materii organicznej w przetwarzanym materiale w poszczególnych kwaterach.

Dodatkowo istotny dodatni współczynnik regresji zanotowano również dla zależności zawartości materii organicznej, a:
-zawartości N_{Kj} w kwaterze A (PMOO)- zawartość N_{Kj} w kwaterze A wzrasta wraz z zawartością materii organicznej w tej kwaterze;
-zawartości P_{og} w kwaterze D (PMOO)- wzrost zawartość materii organicznej wiąże się z wzrostem zawartości P_{og} w PMOO z kwatery D.

Uzyskane wyniki wskazują również na występowanie istotnych zależności pomiędzy obciążeniem złoża, a zawartością materii organicznej w kwaterze B (PMOO), dodatni kierunek regresji oznacza, że wraz ze wzrostem obciążenia złoża rośnie zawartość materii organicznej (*Załącznik 12*).

Analiza statystyczna nie wykazała, żadnych spójnych współzależności zawartości materii organicznej i analizowanych parametrów w kontekście całego ZT, może być to spowodowane tym, że pilotażowe ZT pracowało w warunkach rzeczywistych, gdzie dane zmienne mogły oddziaływać na proces mineralizacji w ograniczonych czy też tylko lokalnie. Proces mineralizacji jest procesem bardzo złożonym i zależnym od wielu parametrów, które nakładając się na siebie mogą być trudne do określenie poprzez analizę statystyczną.

Rys. 7.4 przedstawia porównanie wyników średniej zawartość materii organicznej w materiale z poszczególnych kwater pilotażowego ZT, dla okresu 3 lat (2020-2022), oraz danych literaturowych (Kim i Smith, 1997; Edwards i inni, 2001; Nielsen, 2007; Kołecka i Obarska-Pempkowiak, 2013; Uggetti i inni, 2009; Zwara i Obarska-Pempkowiak, 2000; Obarska-Pempkowiak i inni,2003) odnoszących się do zawartości materii organicznej w osadach ściekowych po ZT.



Rys. 7.4 Porównanie wyników z obiektu pilotażowego- średnia zawartość materii organicznej [%] w PMOO i PMOO+K dla okresu 3 lat (2020-2022) oraz danych literaturowych- zawartości materii organicznej w osadach ściekowych po ZT (Kim i Smith, 1997; Edwards i inni, 2001; Nielsen, 2007; Kołecka i Obarska-Pempkowiak, 2013; Uggetti i inni, 2009; Zwara i Obarska-Pempkowiak, 2000; Obarska-Pempkowiak i inni,2003)

Kwatery: A, B, D, E, G, które były zasilane wyłącznie MOO, w perspektywie 3-letniej średniej zawartości materii organicznej, charakteryzowały się jej niższą zawartością niż w materiale z kwater z dodatkiem kompostu: C, F, H. Kwatery: A oraz B charakteryzowały się zawartością materii organicznej na poziomie niższym niż najniższe przywołane przykłady z literatury (<41% s.m.). Pozostałe kwatery posiadały zawartość materii organicznej mieszczącą się w zakresie przywołanych przykładów literaturowych wynoszącą <50% s.m. Należy jednak zaznaczyć, że wartości prezentowane na Rys.7.4, odnoszące się do pilotażowego ZT stanowią średnie z pierwszych 3 lat pracy złoża, a więc uwzględniają również wartości z czasu rozruchu ZT, który według Nielsen (2003) oraz Burgonn i innych (1997) trwa średnio około 2 lata.

Według Kołeckiej i innych (2018) w polskich ZT początkowa zawartość materii organicznej w osadach ściekowych wynosiła od 60% s.m. do 65% s.m., jednak z czasem, w wyniku procesów tlenowej degradacji i humifikacji, wartości te spadały poniżej 40% s.m. Boruszkoi inni (2017), podają, że w pierwszych latach mineralizacji osadów w złożach trzcinowych zawartość materii organicznej wynosiła około 70% s.m., a po 7-15 latach spadała do 30-40% s.m., co wskazuje na bardzo dobrą redukcję materii organicznej. Skuteczną mineralizację, potwierdza zmniejszenia materii organicznej o około 25-30% w okresie od 10-12 lat pracy złoża (Kołecka, 2019), a więc w potrzebne są dalsze , długoterminowe obserwacje zmian zawartości materii organicznej w pilotażowym ZT w celu oceny procesu mineralizacji.

Porównując zawartości materii organicznej w przetwarzanym materiale do surowego MOO, stwierdzono, że średnia zawartość materii organicznej (2020-2022) w surowym MOO wyniosła około 47% s.m., przy maksymalnej wartości około 75% s.m. i minimalnej około 23% s.m. MOO w porównaniu do osadów ściekowych, które są zazwyczaj przetwarzane w ZT wykazał się dużo

szerszym zakresem wartości. Może świadczyć o istotnym zróżnicowaniu składu MOO oraz o potencjalnych różnicach w stopniu jego rozkładu już na etapie zbiórki materiału w celu zasilenia ZT. Odnotowany zakres wartości materii organicznej w surowym MOO jest szerszy niż w surowych osadach ściekowych, gdzie stężenia materii organicznej zawierają się w przedziale od 58% s.m. (Uggetti i inni, 2009) do 74% s.m. (Edwards i inni, 2021). Jednakże zawartości materii organicznej w materiale przetwarzanym w pilotażowym ZT, szczególnie w 3 roku eksploatacji (2022), wskazuje na postęp procesu mineralizacji w kwaterach. Średnia zawartość materii organicznej w surowym MOO była zbliżona lub wyższa niż w materiale przetworzonym w wielu kwaterach, szczególnie tych zasilanych wyłącznie MOO.

Analiza zawartości materii organicznej w profilu pionowym ZT wskazuje, że zawartość materii organicznej w materiale przetwarzanym w okresie badawczym uległa obniżeniu (Rys. 6.7 *(Rozdział 6. Wyniki→6.2 Jakość próbek fazy stałej→6.2.2 Zawartość materii organicznej))*, co świadczy o przebiegu mineralizacji. Materia organiczna była skutecznie zatrzymywana w górnych warstwach złoża w 2020, jednak w 2022 zaobserwowano jej częściową migrację do warstwy filtracyjnej. Może to prowadzić do stopniowej kolmatacji złoża (Tuszyńska i Obarska-Pempkowiak, 2007).

Podsumowując, proces mineralizacji w ZT przebiegał bardzo zmiennie w zależności od kwatery. Jego intensywność była zróżnicowana w zależności materiału zasilającego PMOO/PMOO+K. Kwatery zasilane wyłącznie MOO (A, B, D, E, G) wykazywały wyższy stopień mineralizacji, natomiast w kwaterach z dodatkiem kompostu (C, F, H) proces ten przebiegał wolniej, co wynikało z większej stabilności materii organicznej oraz potencjalnych ograniczeń tlenowych. Proces mineralizacji przebiegał lepiej przy niższych obciążeniach kwatery *(*Rys. 6.1 *(Rozdział 6→6.1. Obciążenia złoża*) tj. w pierwszych miesiącach po pierwszych zasileniach*.* W porównaniu do surowego MOO odnotowano redukcję zawartości materii organicznej, co potwierdza skuteczność procesu. Jednocześnie uzyskane wyniki wskazują na konieczność dalszych, długoterminowych obserwacji, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi, według których pełna mineralizacja w ZT zachodzi w perspektywie wieloletniej (Kołecka, 2019; Edwards i in., 2001; Nielsen, 2007; Uggetti i in., 2009).

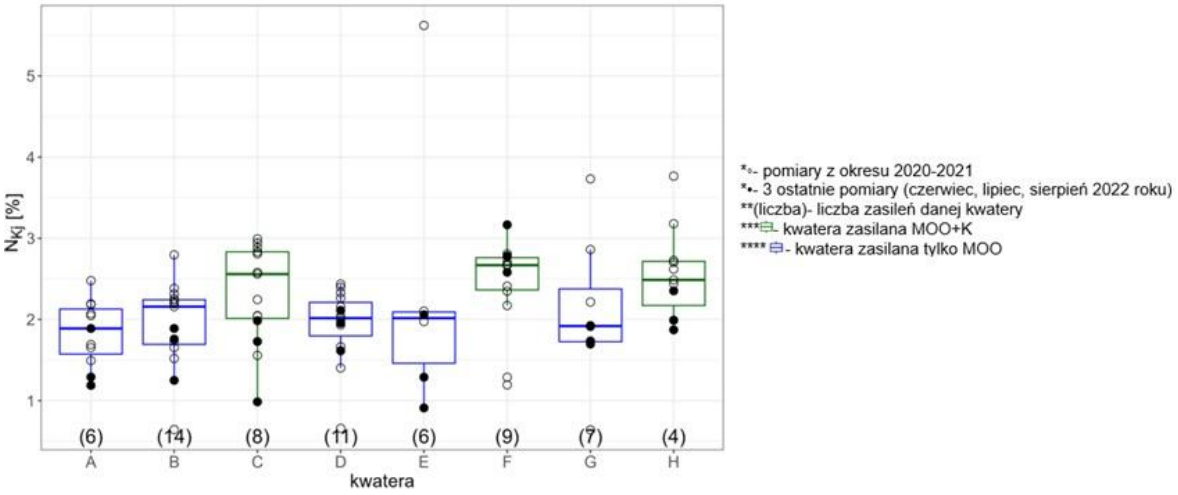
7.3. Ocena przemian związków biogennych (N_{Kj} i P_{og})

Analiza przemian związków biogennych (N_{Kj} i P_{og}) w pilotażowym ZT wskazuje, że zarówno N_{Kj} jak i P_{og} podlegały istotnym zmianom w trakcie przetwarzania materiału, a ich zawartość mogła być uzależniona od składu materiału zasilającego (PMOO/PMOO+K), a w znacznym stopniu od dodatku kompostu, rozkładu materii organicznej w ZT czy czasu deponowania materiału w ZT.

W ZT przetwarzających osady ściekowe obserwuje się spadek zawartości N_{Kj} wraz z głębokością. Mikrobiologiczne procesy, w tym nitryfikacja oraz denitryfikacja, mogą wpływać redukcję N_{Kj}. Kolejnym czynnikiem obniżającym jego zawartość jest wymywanie N_{Kj} z warstwy materiału nagromadzonego w ZT i odpływ głównie w postaci NO_3^- w odciekach (Kołecka, 2019).

W osadach ściekowych przetwarzanych w ZT, obserwuje się zwiększenie P_{og} wraz z głębokością. Wiązanie w strukturę zakumulowanego materiału, przetwarzanego w ZT jest powodowane poprzez reakcję części związków fosforu np. z żelazem, bądź innymi składnikami występującymi w materiale przetwarzanym (Kołecka, 2019).

Rys. 7.5 przedstawia zmienność zawartości N_{Kj} w kwaterach (A-H).



Rys. 7.5 Zmienność zawartości N_{Kj} w poszczególnych kwaterach ZT.

Na podstawie Rys. 7.5 stwierdzono występowanie istotnych podobieństw pomiędzy kwaterami C i F oraz B i D. Wykresy skrzynkowe wskazują, że udział N_{Kj} jest wyższy w kwaterach z PMOO+K. Dodatkowo przeprowadzona analiza statystyczna nie wykazała zależności zawartości N_{Kj} w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach ZT i liczby zasileń.

W kwaterach zasilanych wyłącznie MOO w pierwszych miesiącach po zasileniu obserwowano niskie zawartości N_{Kj}. Szczególnie widoczne jest to w maju 2020 roku w kwaterze B i D, oraz we wrześniu 2020 roku w kwaterze G, gdzie zawartość N_{Kj} wyniosła około 0,6% s.m. Kolejno obserwowano kumulowanie się N_{Kj} w materiale PMOO w większości kwater pilotażowego ZT. W drugim roku eksploatacji zawartość N_{Kj} w PMOO utrzymywała się raczej na stabilnym poziomie wynoszącym około 2% s.m. Anomalią okazał się materiał z kwatery E (sierpień 2021), w którym N_{Kj} wynosił ponad 5,5% s.m. Podobną sytuację zaobserwowano w materiale kwatery G, gdzie N_{Kj} wyniósł ponad 3,5% s.m. Zawartość N_{Kj} w surowym MOO, którym te kwatery zostały zasilone w lipcu, wynosiła 2% s.m., dodatkowo tym m materiałem zostały również zasilone inne kwatery z PMOO tj. A, B, D, w których nie wykazano tak gwałtownego wzrostu zawartości N_{Kj}. Takie różnice pomiędzy kwaterami, mogą wynikać między innymi m.in. ze zróżnicowanej intensywności procesów mineralizacji, zależnej od stopnia natlenienia ryzosfery.. Kondycja trzciny, warunkująca pośrednio pobór azotu, może także wpływać na stopień obniżenia jego zawartości w materiale przetwarzanym. W trzecim roku eksploatacji w większości kwater z PMOO obserwowało się obniżenie zawartości N_{Kj} do poziomu poniżej 2% s.m, co może być związane wykształceniem mikroorganizmów związanych z procesami nitryfikacji i denitryfikacji w pilotażowym ZT, prowadzących do usuwania azotu z ZT (Nielsen i inni, 2014).

W kwaterach zasilanych PMOO+K szczególnie w pierwszym roku eksploatacji obserwowano wyższe zawartości N_{Kj} niż w PMOO, może być to związane z dodatkiem kompostu, który zwiększa ładunek materii organicznej i zawartość azotu (Parab i Yadav, 2024). Wpływ kompostu widać szczególnie dobrze, na przykładzie zawartości N_{Kj} w maju 2020 roku, gdzie w kwaterach zasilanych w kwietniu wyłącznie MOO (B i D) zawartość N_{Kj} była kilkukrotnie niższa niż w tych zasilonych mieszanką z kompostem (C i F). Zmiany zawartości N_{Kj} w kwaterach z PMOO+K były zbliżone do tych zasilanych tylko MOO, tj. w pierwszym roku eksploatacji- akumulacja N_{Kj}, w drugim- utrzymywanie się raczej na stabilnym poziomie w większości kwater powyżej 2% s.m. i w 2022 roku delikatne obniżenie się zawartości N_{Kj}, z wyjątkiem kwatery F, gdzie nie zaobserwowano znacznego spadku zawartości azotu.

Na przemiany azotu w ZT mogły mieć również wpływ wybrane parametry meteorologiczne, ponieważ mogą one wpływać na warunki tlenowe, wilgotność oraz aktywność mikroorganizmów jak

również trzciny pospolitej (*Phragmites australis*), a więc mogą one mieć wpływ na procesy takie jak mineralizacja, nitryfikacja czy denitryfikacja.

Wyższa temperatura i umiarkowana wilgotność powinny sprzyjać procesowi mineralizacji **($N_{org} \rightarrow NH_4^+$)**. Proces nitryfikacji **($NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$)** lepiej przebiega przy wysokich temperaturach i dostępności tlenu- brak opadu. Procesowi denitryfikacji (**$NO_3^- \rightarrow N_2$)** sprzyjają warunki beztlenowe, a więc np. po opadach deszczu (Gajewska, 2019) W analizowanym okresie badawczym, miesiące gdzie występowała najwyższa średnia temperatura powietrza tj. sierpień 2020 roku, lipiec w 2021 roku i sierpień w 2022 roku oraz miesiące charakteryzujące się intensywnymi opadami tj. w 2020 roku: lipiec i październik; w 2021 roku: maj, sierpień; w 2022 roku: lipiec sierpień (Rys. 5.12 (*Rozdział 5. Metodyka→5.3 Reżim zasilania i pobór próbek →5.3.1. Próbki fazy stałej*), przeplatały się, a czasami nakładały- tak jak w sierpniu 2022 roku- najwyższa temperatura i najwyższy miesięczny opad, więc trudno jest odnieść ich wpływ na przemiany azotu.

Analiza statystyczna, która możliwa była do przeprowadzenia tylko dla danych z 2020 roku (dane z 2021 i 2022 roku uniemożliwiały uzyskanie wiarygodnych wyników statystycznych) nie potwierdza występowania zależności pomiędzy zwartością N_{Kj} w materiale PMOO/PMOO+K, a miesięczną sumą opadów (we wszystkich analizowanych kwaterach) oraz w większości kwater z średnią miesięczną temperaturą powietrza i średnią miesięczną wilgotnością względną. Wyjątek stanowi silna dodatnia regresja zawartości N_{Kj} w kwaterze F i średniej miesięcznej temperatury powietrza, co oznacza że wzrost temperatury powietrza przekłada się na wzrost zawartości N_{Kj} w materiale PMOO+K. W przypadku średniej wilgotności względnej powietrza wykazano istotną ujemną regresję zawartość N_{Kj} w kwaterze C, co oznacza, że wzrost wilgotności względnej powietrza skutkował obniżeniem zawartości N_{Kj} w materiale PMOO+K, kwatery C.

Dodatkowo inne istotne dodatnie współczynniki regresji liniowej wykazano w przypadku zależności:

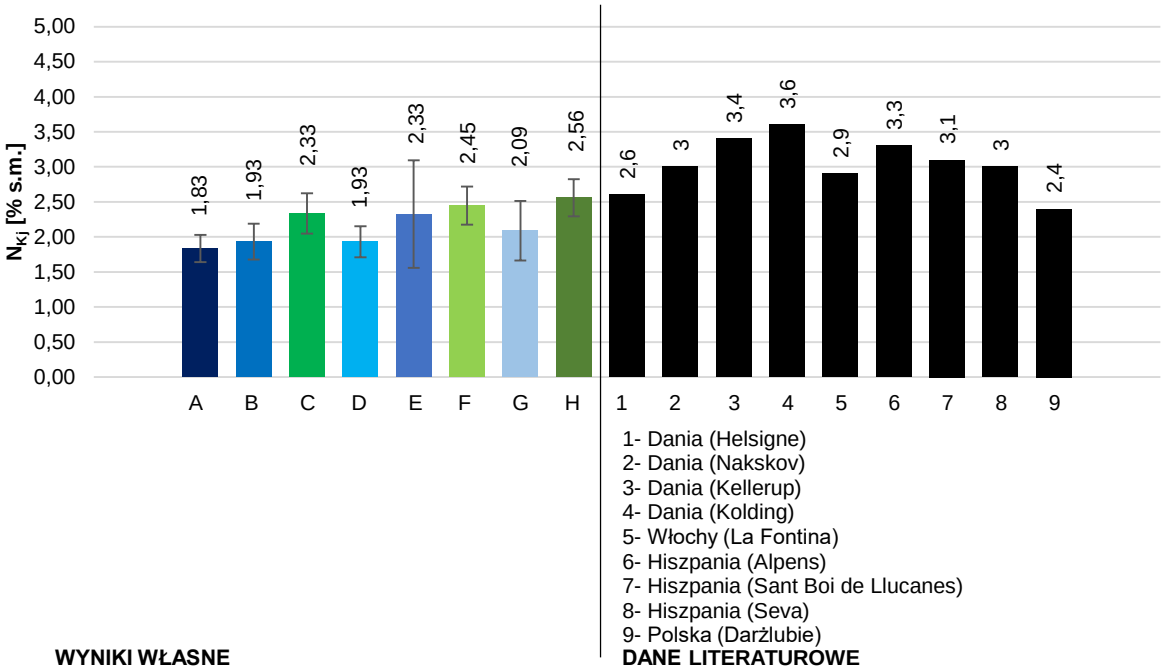
-obciążenia złoża i zawartości N_{Kj} w przypadku kwatery D (PMOO) i F (PMOO+K);

-zawartości materii organicznej i zawartości N_{Kj} w kwaterze A (PMOO).

W przypadku współzależności pomiędzy zawartością suchej masy i zawartością N_{Kj} w kwaterze F, również wykazano istotną ujemną regresję liniową (*Załącznik 12*).

Uzyskane istotne współczynniki regresji uniemożliwiają wysnucie ogólnych wniosków wpływu parametrów meteorologicznych, obciążenia ZT czy też poszczególnych podstawowych parametrów jakości próbek fazy stałej na zawartość N_{Kj} dla całego pilotażowego ZT. Tak jak wyżej wspominano, parametry meteorologiczne, które wzajemnie na siebie wpływają, mogą wpływać na przemiany azotu w ograniczonych zakresach bądź lokalnie. Przemiany azotu mają charakter wieloczynnikowy i są uzależnione od współdziałania licznych parametrów środowiskowych, co może istotnie utrudniać formułowanie jednoznacznych i spójnych wniosków statystycznych.

Rys 7.6 przedstawia porównanie wyników średniej zawartość N_{Kj} w materiale z poszczególnych kwater pilotażowego ZT, dla okresu 3 lat (2020-2022), oraz danych literaturowych (Nielsen i Brauun, 2015; Peruzzi i inni, 2013; Uggetti i inni, 2009; Kołecka i inni, 2018) odnoszących się do zawartości N_{Kj} w osadach ściekowych po ZT.



Rys. 7.6 Porównanie wyników z obiektu pilotażowego- średnia zawartość N_{Kj} [%] w PMOO i PMOO+K dla okresu 3 lat (2020-2022) oraz danych literaturowych- zawartości N_{Kj} w osadach ściekowych po ZT (Nielsen i Brauun, 2015; Peruzzi i inni, 2013; Uggetti i inni, 2009; Kołecka i inni, 2018)

Wartości N_{Kj} obserwowane w kwaterach pilotażowego ZT wpisywały się w zawartość azotu odnotowywaną w ZT do przeróbki osadów ściekowych znalezione w literaturze (Rys. 7.5). Analiza wyników badań wykazała, że dodatek kompostu do MOO zwiększa zawartość N_{Kj} w przetwarzanym materiale, szczególnie w pierwszym roku eksploatacji (2020). Efekt ten jednak zmniejsza się z upływem czasu.

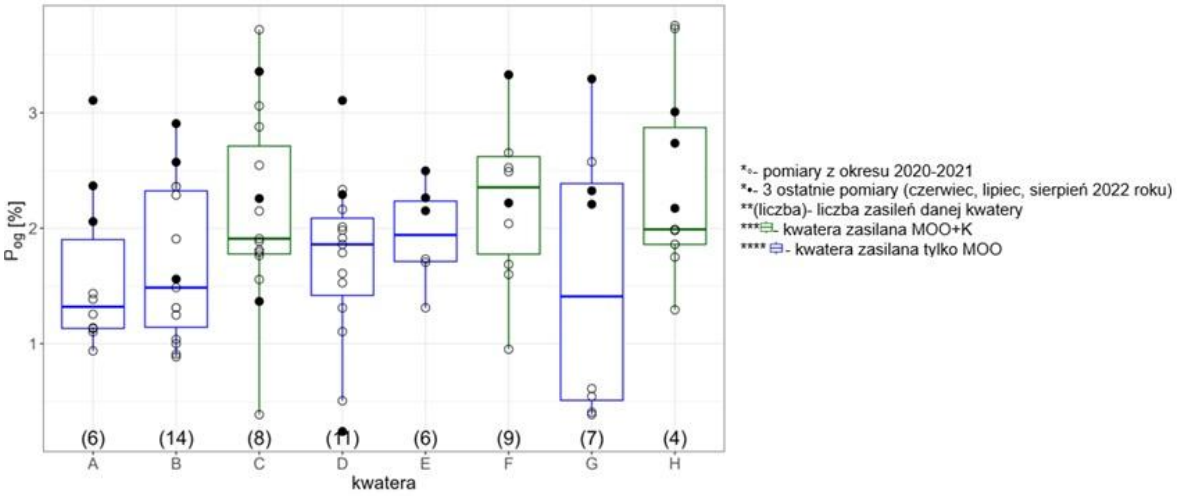
Zawartość N_{Kj} w surowym MOO, tak jak w przypadku osadów ściekowych procesowanych w ZT, wykazywała dużą zmienność . Analiza wyników przeprowadzonych badań wykazała wyraźny trend spadkowy średniej zawartości N_{Kj} w MOO, co może świadczyć o zmianie składu surowego MOO lub uwalnianiu związków azotuprzed pobraniem MOO, czyli jeszcze na brzegu. Mikroorganizmy mineralizując materię organiczną zawartą w MOO, uwalniały amoniak, NO_3^- i aminokwasy, a także gazy takie jak podtlenek azotu. Niższa zawartość N_{Kj} może więc sugerować większy udział frakcji zdegradowanej (Hanisak, 1993). Zawartości N_{Kj} obserwowane w MOO są porównywalne do wartości wskazanych w literaturze. Według Lourenço i innych (2005), zawartość azotu w makroalgach zmienia się sezonowo oraz w zależności od gatunku makroalg. Wśród analizowanych gatunków zawatość azotu zmieniała się w zakresie od 1,9±0,1 % s.m. (*U. lactuca)* do 6,7±0,3 % s.m. (*A. spicifera*). Chen i inni (2020), zaobserwowali maksymalną zawartość azotu w analizowanych makroglonach poniżej 5% s.m.

Porównując wartości N_{Kj} w materiale przetwarzanym (PMOO i PMOO+K) do surowego MOO, można zauważyć ogólną tendencję do początkowo jego kumulacji w materiale przetwarzanym (2020), a w 2021 i 2022 roku do stabilizacji bądź redukcji jego zawartości, co wskazuje na efektywne przekształcanie N_{org} i jego częściowe usuwanie z układu. Proces ten jest zgodny z mechanizmami opisywanymi dla systemów trzcinowych, gdzie istotną rolę odgrywa zarówno aktywność mikroorganizmów (Nielsen i inni, 2014), jak i pobór azotu w celach wegetacji i wzrostu przez rośliny

(Araki i inni, 2005). Należy tutaj zaznaczyć, że w przypadku zawartości N_{Kj} w PMOO+K znaczący jest wpływ dodatku kompostu na zwiększenie zawartości N_{Kj}.

Analiza zawartości N_{Kj} w profilu pionowym ZT również wykazała, że maksymalne zawartości N_{Kj} występowały w materiale przetwarzanym w kwaterach PMO+K tj. C, F, H (Rys. 6.10 (Rozdział 6. Wyniki→6.2 Jakość próbek fazy stałej→6.2.3. Zawartość związków biogennych)). Dodatkowo można zauważyć, że w 2022 roku w większości kwater PMOO nastąpił wzrost zawartości N_{Kj} w porównaniu do 2020 roku, co jest związane z zwiększającą się akumulacją materiału w kwaterach. Zawartość N_{Kj} w materiale przetwarzanym w ZT (PMOO i PMOO+K) w październiku 2022 roku uległa znacznemu obniżeniu w porównaniu do wartości z sierpnia 2022, co może świadczyć o efektywnym przekształceniu N_{org} i usunięciu go z ZT. Wartości N_{Kj} w wypełnieniu złoża z 2020 roku wskazują na niskie wymywanie azotu z materiału przetwarzanego w złożu. W 2022 roku obserwuje się wzrost akumulacji azotu w warstwie filtracyjnej.

Rys. 7.7 przedstawia zmienność zawartości P_{og} w kwaterach (A-H).



Rys. 7.7 Zmienność zawartości P_{og} w poszczególnych kwaterach ZT

Na podstawie Rys. 7.6. stwierdzono, że zmiany zawartości P_{og} w kwaterach B i D (PMOO) były podobne. W kwaterze B, pod koniec analizowanego okresu, odnotowano spadek zawartości P_{og}, mimo że w miesiącu poprzedzającym pobór próbek przeprowadzono jej zasilenie. Natomiast w kwaterze D zaobserwowano wyraźny wzrost zawartości P_{og}, pomimo braku świeżego zasilenia w analogicznym okresie przed poborem próbek. W przypadku kwater z PMOO+K tj. C i F zmiany zawartości P_{og} znacznie się różną. W kwaterze F następował spadek zawartości P_{og}, podczas gdy w kwaterze C jej wzrost. Wykresy skrzynkowe sugerują, że zawartość P_{og} jest wyższy w kwaterach z PMOO+K. Dodatkowo przeprowadzona analiza statystyczna nie wykazała zależności zawartości P_{og} w materiale przetwarzanym w poszczególnych kwaterach ZT i liczby zasileń.

Obieg fosforu w przyrodzie, a zatem również w ZT, w przeciwieństwie do azotu, nie jest „otwarty" i fosfor nie ulega usuwaniu w postaci gazowej, lecz jest głównie zatrzymywany w systemie. Fosfor może ulegać akumulacji w biomasie materiału przetwarzanego podczas rozkładu materii organicznej (Gholipour i inni, 2024). Może również tworzyć nierozpuszczalne związki np. z żelazem czy innymi składnikami materiału przetwarzanego, co powoduje związanie fosforu w strukturę materiału przetwarzanego (Kołecka, 2019). Dodatkowo może być pobierany przez trzcinę pospolitą (*Phragmites australis*) na potrzeby wzrostu i wegetacji, co może powodować chwilowe obniżenie zawartości P_{og} w materiale przetwarzanym. Jednak po obumarciu rośliny fosfor znowu zostaje uwolniony do materiału kumulowanego w ZT. Mikroorganizmy również mają udział w obiegu fosforu, np. bakterie akumulujące fosfor (PAO z ang. Phosphate Accumulating Organisms), magazynują fosfor w formie polifosforanów w warunkach tlenowych, a w warunkach beztlenowych rozkładają je uwalniając fosfor do otoczenia (Dorofeev i inni, 2023). W warunkach beztlenowych może dochodzić

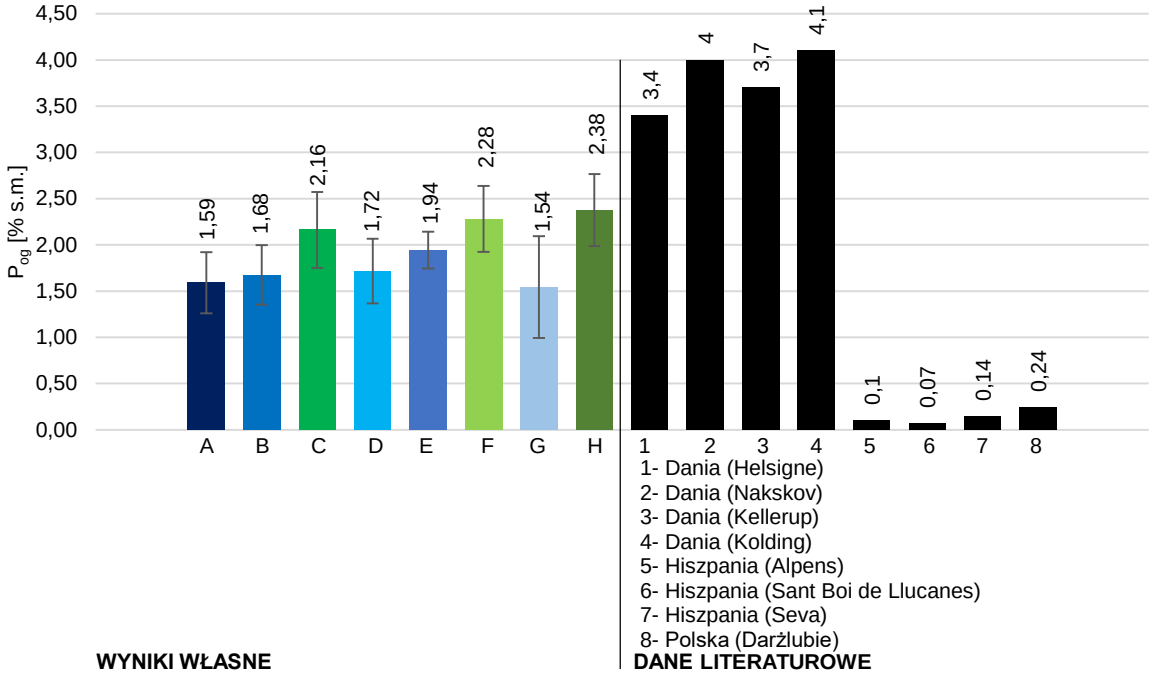
również do redukcji Fe(III) do Fe(II), co powoduje destabilizację kompleksów fosforanów związanych z tlenkami żelaza i w konsekwencji uwalnianie fosforu.

W materiale PMOO najniższe zawartości P_{og} obserwowano w pierwszych miesiącach po zasileniu. Zawartość P_{og} w PMOO były zmienne, przy czym w większości próbek widać niewielki wzrost w ostatnim roku badań.

W materiale PMOO+K obserwowano wyższą zawartość P_{og}, prawdopodobnie związaną z dodatkiem kompostu (Parab i Yadav, 2024; Grgas i inni, 2023). Wartości przekraczające 2% s.m. były obserwowane wielokrotnie w kwaterach C, F i H. Najwyższe zawartość P_{og} obserwowane w PMOO+K wynosiły ponad 3,7% s.m, co prawdopodobnie było związane z akumulacją fosforu pochodzącego z kompostu, gdyż w kwaterach PMOO w tak wysokie zawartości P_{og} nie występowały w całym okresie badawczym.

Na przemiany fosforu w ZT mogły mieć również wpływ wybrane parametry meteorologiczne. Wzrost temperatury mogący intensyfikować procesy mineralizacji materii organicznej (Vymazal, 2007) oraz aktywność mikroorganizmów związanych z przemianami fosforu. Z kolei intensywne opady atmosferyczne zwiększając przepływ przez złoże, mogą prowadzić do wymywania fosforu w formie rozpuszczonej i zawiesinowej (Kadlec i Wallace, 2008). W warunkach wysokiego uwodnienia i obniżonego potencjału redoks może dodatkowo dochodzić do uwalniania fosforu z połączeń z żelazem (Reddy i DeLaune, 2008), co zwiększa jego mobilność i potencjalny odpływ z systemu.
W związku z tym w miesiącach z obfitymi opadami deszczu tj. w 2020 roku: lipiec i październik; w 2021 roku: maj, sierpień; w 2022 roku: lipiec sierpień (Rys. 5.12 (*Rozdział 5. Metodyka→5.3 Reżim zasilania i pobór próbek →5.3.1. Próbki fazy stałej*), mogło dochodzić do obniżenia zawartości P_{og} w skutek wymywania. W miesiącach z najwyższą temperaturą tj. sierpień 2020 roku, lipiec w 2021 roku i sierpień w 2022 roku (Rys. 5.12 (*Rozdział 5. Metodyka→5.3 Reżim zasilania i pobór próbek →5.3.1. Próbki fazy stałej*), mogło dochodzić do zintensyfikowanej działalności mikroorganizmów i przemian form fosforu organicznego w ortofosforany, które są formą łatwo przyswajalną dla *Phragmites australis* bądź przy opadach mogą być wymywane z ZT z odciekami, a więc w efekcie mogło dochodzić do obniżenia P_{og} w materiale przetwarzanym.
Analiza statystyczna, która możliwa była do przeprowadzenia tylko dla danych z 2020 roku (dane z 2021 i 2022 roku uniemożliwiały uzyskanie wiarygodnych wyników statystycznych) nie potwierdza występowania zależności pomiędzy zwartością P_{og} w materiale PMOO/PMOO+K, a miesięczną sumą opadów i średnią miesięczną wilgotnością względną (we wszystkich analizowanych kwaterach) oraz w większości kwater z średnią miesięczną temperaturą powietrza. Wyjątek stanowi istotna ujemna regresja dla zależności średniej miesięcznej temperatury powietrza a zawartości P_{og} w kwaterze F, co oznacza, że wzrost temperatury skutkowa obniżeniem zawartości P_{og} w kwaterze F w 2020 roku.
Dodatkowo wykazano istotne regresje pomiędzy obciążeniem złoża:
-a zawartością P_{og} w kwaterze D (PMOO)- dodatni współczynnik regresji, co oznacza że wzrost obciążenia kwatery D skutkuje wzrostem zawartości P_{og};
-a zawartością P_{og} w kwaterze F (PMOO+K)- ujemny współczynnik regresji, co oznacza że wzrost obciążenia kwatery F skutkuje obniżeniem zawartości P_{og}.
Jak widać na powyższym przykładzie, przeprowadzona analiza statystyczna nie umożliwia jednoznacznego i spójnego określenia zależności pomiędzy badanymi zmiennymi, takimi jak parametry meteorologiczne, obciążenie złoża oraz podstawowe parametry jakości próbek stałych, a zawartością P_{og} w materiale przetwarzanym w ZT. Może być to spowodowane wieloma zmiennymi determinującymi przemiany fosforu w ZT, które determinują zawartość P_{og} w materiale przetwarzanym.

Rys 7.8 przedstawia porównanie wyników średniej zawartość P_{og} w materiale z poszczególnych kwater pilotażowego ZT, dla okresu 3 lat (2020-2022), oraz danych literaturowych (Nielsen i Brauun, 2015; Peruzzi i inni, 2013; Uggetti i inni, 2009; Kołecka i inni, 2018) odnoszących się do zawartości P_{og} w osadach ściekowych po ZT.



Rys. 7.8 Porównanie wyników z obiektu pilotażowego- średnia zawartość P_{og} w PMOO i PMOO+K dla okresu 3 lat (2020-2022) oraz danych literaturowych- zawartości P_{og} w osadach ściekowych po ZT (Nielsen i Brauun, 2015; Peruzzi i inni, 2013; Uggetti i inni, 2009; Kołecka i inni, 2018)

Zawartość P_{og} w materiale ze wszystkich kwater zawierała się w granicach wartości znalezionych w literaturze. Najwyższe stężenia P_{og} odnotowywane w kwaterach z PMOO+K, były niższe niż w oczyszczalniach duńskich, jednak wyższe niż w pozostałych przykładach. Analiza wyników wykazała, tak samo jak w przypadku N_{Kj}, że dodatek kompostu do MOO zwiększa zawartość P_{og} w przetwarzanym materiale, zwłaszcza w drugim roku eksploatacji (2021). Efekt ten jednak zmniejsza się z upływem czasu.

Zawartość P_{og} w surowym MOO, tak jak w przypadku osadów ściekowych zazwyczaj stosowanych w ZT, wykazywała dużą zmienność. Wzrosty zawartości P_{og} w MOO mogły być związane z intensyfikacją procesów biologicznych w środowisku przybrzeżnym, w tym z rozwojem fitoplanktonu i intensywnymi zakwitami glonów (intensywny wzrost biomasy) (Tahiluddin, 2023; Berthold i Schumann, 2020). Fosfor akumulowany jest w tkankach glonów jako składnik kwasów nukleinowych, fosfolipidów i ATP (Markou i inni, 2014). MOO wyrzucany na brzeg najczęściej zawiera większe ilości fosforu, niż materiał już częściowo zdegradowany (Pan i Holmer, 2025). Obserwowane spadki P_{og} w MOO, mogły wskazywać na postępujące procesy rozkładu i uwalnianie fosforu do wód przybrzeżnych (Pan i Holmer, 2025). W całym okresie trzyletnim zawartość P_{og} w surowym MOO zmieniała się w szerokim zakresie od 0,64% s.m. do 7,14% s.m., przy średniej 2,01% s.m.

Według Lourenço i innych (2005), zawartość fosforu w makroalgach zmienia się sezonowo oraz w zależności od gatunku makroalg. Wśród analizowanych gatunków zawatość fosforu zmieniała się w zakresie od 0,12±0,01 % s.m. (*U. lactuca)* do 0,56±0,04 % s.m. (*H. valentiae*). Chen i inni (2020), zaobserwowali maksymalną zawartość fosforu w analizowanych makroglonach poniżej 0,8% s.m. Obserwowane zawaerości P_{og} w MOO były wyższe od znalezionego w literaturze.

Porównanie zawartości P_{og} w materiale przetwarzanym (PMOO i PMOO+K) z surowym MOO wskazuje, że fosfor był w większym stopniu zatrzymywany. Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi, które wskazują, że w złożach trzcinowych fosfor ulega głównie akumulacji.

Analiza zawartości P_{og} w profilu pionowym ZT wykazała, że maksymalne zawartości P_{og} w 2020 roku występowały w materiale przetwarzanym w kwaterach PMO+K tj. C, F, H (Rys. 6.10 (Rozdział 6. Wyniki→6.2 Jakość próbek fazy stałej→6.2.3. Zawartość związków biogennych)). W wypełnieniu złoża zawartość P_{og} była nieznacznie wyższa w 2020 roku niż 2022 roku i wskazywała na niewielkie uwalnianie związków fosforu z materiału przetwarzanego w ZT.

Podsumowując, przemiany związków biogennych w ZT miały charakter złożony i były silnie uzależnione składu materiału wsadowego (PMOO/PMOO+K). W przypadku azotu dominowały procesy mineralizacji i przemian biologicznych prowadzących do jego częściowego usuwania, natomiast fosfor był głównie akumulowany w systemie. Kwatery zasilane wyłącznie MOO (A, B, D, E, G) charakteryzowały się większą dynamiką przemian, natomiast w kwaterach z dodatkiem kompostu (C, F, H) obserwowano większą stabilność parametrów. Wyższymi zawartościami N_{Kj} i P_{og} charakteryzowały się kwatery PMOO+K. Wartości N_{Kj} i P_{og} uzyskane w pilotażowym ZT zawierają się w przedziałach znalezionych w literaturze dotyczącej przetwarzania osadów ściekowych w ZT.

7.4. Ocena możliwości wykorzystania PMOO i PMOO+K jako materiału strukturotwórczego

Ocenę możliwości wykorzystania materiału przetwarzanego w ZT (PMOO i PMOO+K), przeprowadzono na podstawie analizy: zawartości mikrozanieczyszczeń, liczebności wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów oraz toksyczności próbek, zbadanych w teście Microtox.

Metale ciężkie

Przy ocenie zawartości metali ciężkich w PMOO i PMOO+K w kontekście możliwości wykorzystania materiału z pilotażowego ZT, odniesiono się do **Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych** (Minister Środowiska, 2015), gdyż nie istenieje rozporządzenie regulujące ich zawartość w MOO.

Glony morskie w zależności od warunków środowiskowych oraz występowania lokalnych źródeł zanieczyszczeń wykazują zdolność akumulacji metali ciężkich w swoich tkankach, w związku z czym są skutecznymi bioindykatorami jakości wód morskich (Respondek i inni, 2022; AbouGabal i inni, 2023; Reem i inni, 2023).

W analizowanym okresie PMOO+K z kwater C i F, wykazywały konsekwentnie wyższe zawartości Cd niż pozostałe. Z kolei wzrost Cd w październiku mógł być efektem nasilonych procesów rozkładu materii organicznej oraz akumulacji metali w roślinach. Mimo lokalnych wzrostów, zawartość Cd pozostawała niska w porównaniu do danych prezentowanych w literaturze. Według Topcuoğlu i inni (2003), analizujących zawartość metali ciężkich w 6 gatumkach glonów morskich w dwóch lokalizacjach nad Morzem Czarnym, zawartość Cd zawierała się w zakresie od 0,03±0,1 mg/kg s.m. do 0,78±0,1mg/kg s.m.

Wartości literaturowe dotyczące osadów ściekowych mieszczą się w przedziale 0,5-2mg/kg s.m. (Pempkowiak i Obarska-Pempkowiak, 1990; ,2022).

Według **Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych** (Minister Środowiska, 2015)- zawartość Cd w osadach ściekowych stosowanych: rolniczo i do rekultywacji na cele rolne, jak również do rekultywacji na cele nierolne, nie może przekraczać odpowiednio 20 i 25mg/kg s.m. Zawartość Cd w materiale ze wszystkich badanych kwater umożliwia wykorzystanie zarówno rolnicze, jak i do rekultywacji na cele nierolne.

W ZT stosowanych do mineralizacji osadów ściekowych odnotowywano zawartość Cd w przedziale od 0,6mg/kg s.m do 1,7mg/kg s.m, więc wartości uzyskane w pilotażowym ZT są znacznie niższe

niż wykazane w danych literaturowych (Nielsen i Brauun, 2015; Peruzzi i inni, 2013; Uggetti i inni, 2009; Kołecka i inni, 2018).

Najwyższe zawartości Cu systematycznie występowały w kwaterach z dodatkiem kompostu (C, F, H). Wysokie zawartości odnotowane w październiku mogą wskazywać na akumulację Cu w wyniku rozkładu materii organicznej.

W kwaterach zasilanych wyłącznie MOO, zawartość Cu pozostawała na relatywnie niskim poziomie, jednak w przypadku kwater zasilanych MOO+K zawartość Cu przewyższyła wartości obserwowane w glonach. Według Topcuoğlu i inni (2003), zawartość Cu w badanych glonach zawierała się w zakresie od 0,77±0,01 mg/kg s.m. do 5,46±0,13mg/kg s.m.

Według **Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych** (Minister Środowiska, 2015)- zawartość Cu w osadach ściekowych stosowanych: rolniczo i do rekultywacji na cele rolne jak również do rekultywacji na cele nierolne, nie może przekraczać odpowiednio 1000 i 1200mg/kg s.m. Zawartość Cu w materiale ze wszystkich badanych kwater umożliwia wykorzystanie zarówno rolnicze, jak i do rekultywacji na cele nierolne.

Dla porównania według Nielsen i Bruun (2015), Peruzzi i inni (2015), Uggetti i inni (2009) oraz Kołecka i inni (2018) zawartość Cu w osadach ściekowych przetwarzanych w ZT przyjmowała wartości w szerokim zakresie od 22mg/kg s.m do 581mg/kg s.m. W przypadku materiału z pilotażowego ZT wartości Cu były zdecydowanie niższe.

Najwyższe wartości Ni zaobserwowano w ostatnich dwóch miesiącach badań: we wrześniu i październiku, co może wskazywać na stopniową akumulację Ni w ZT pod koniec sezonu wegetacyjnego. Najwyższe wzrosty Ni stwierdzono dla kwater C i F, w których przetwarzany był MOO+K. Według Topcuoğlu i inni (2003), zawartość Ni w analizowanych glonach zawierała się w zakresie od 4,1±0,2 mg/kg s.m. do 70±0,3mg/kg s.m., a więc zawartości Ni zarówno w PMOO jak i PMOO+K z analizowanego okresu badawczego, były zdecydowanie niższe.

Według **Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych** (Minister Środowiska, 2015)- zawartość Ni w osadach ściekowych stosowanych: rolniczo i do rekultywacji na cele rolne, jak również do rekultywacji na cele nierolne, nie może przekraczać odpowiednio 300 i 400mg/kg s.m. Zawartość Ni w materiale ze wszystkich badanych kwater umożliwia wykorzystanie zarówno rolnicze, jak i do rekultywacji na cele nierolne.

Według danych literaturowych zawartość Ni w osadach ściekowych ze ZT zawierała się w przedziale od 15mg/kg s.m. do 47mg/kg s.m. (Nielsen i Brauun,2015; Peruzzi i inni, 2013; Uggetti i inni, 2009; Kołecka i inni, 2018), a więc w pilotażowym ZT obserwowano znacznie niższy zakres zawartości Ni, niż w doniesieniach literaturowych.

Najwyższe zawartości Pb w całym badanym okresie wystąpiły w kwaterach C i F, które konsekwentnie charakteryzowały się wyższą zawartością tego pierwiastka, zwłaszcza od czerwca do października. Może to wskazywać na obecność w tych kwaterach materiału organicznego o większej zawartości metali ciężkich- PMOO+K. Wysokie wartości Pb obserwowane pod koniec sezonu mogą być także efektem postępujących procesów rozkładu i jego akumulacj w trzcine (Samecka-Cymerman, A. i Kempers, A., 2001). W pozostałych kwaterach zawartości Pb były istotnie niższe. Zawartości Pb obserwoane zarówno w PMOO jak i PMOO+K były zdecydowanie niższe niż wartości podane w literaturze, które wynosiły 1,3±0,1 mg/kg s.m. do 9,1±0,2mg/kg s.m (Topcuoğlu i inni; 2003).

Według **Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych** (Minister Środowiska, 2015)- zawartość Pb w osadach ściekowych stosowanych: rolniczo i do rekultywacji na cele rolne, jak również do rekultywacji na cele nierolne, nie może przekraczać odpowiednio 750 i 1000mg/kg s.m. Zawartość Pb w materiale ze

wszystkich badanych kwater umożliwia wykorzystanie zarówno rolnicze, jak i do rekultywacji na cele nierolne.

Według Nielsen i Bruun (2015), Uggetti i inni (2009) czy Kołecka i inni (2018) wartości Pb odnotowywane w osadach ściekowych mineralizowanych w ZT zawierały się w przedziale od 16 do 79mg/kg s.m. W przypadku pilotażowego ZT stwierdzono znacznie niższe wartości Pb.

Najwyższe wartości Zn konsekwentnie występowały w kwaterach C, F i H, co sugeruje, że to właśnie tam zastosowano materiał organiczny bogaty w Zn- MOO+K.

Wartości Zn występujące w glonach morskich według Stengel i innych (2004) zawierały się w przedziale od 15mg/kg s.m. do 115mg/ kg s.m. Topcuoğlu i inni (2003) zaobserwowali zakres zawartości Zn wynoszący od 3,9±0,3mg/kg s.m. do 24±1,2mg/kg s.m. W badaniach przeprowadzonych w ramach CONTRA przywołanych w: *Rozdział 2. Charakterystyka morskich odpadów organicznych→2.3 Substancje niebezpieczne→2.3.1. Metale Ciężkie,* wykazano szeroki zakres zmienności zawartości Zn w MOO. Zawartość sięgnęła około 100mg/kg s.m. W badanym materiale maksymalne zawartości Zn były obserwowane w PMOO+K, gdzie przymowały wartości rzędu kilkanastu mg/ kg s.m, a w PMOO <4,5mg/kg s.m. Wskazuje to, że wartości Zn w PMOO były zdecydowanie niższe, a te obserwowane w PMOO+K porównywalne do danych z literatury. Wzrost zawartości Zn w materiale przetwarzanym w czasie może również wskazywać na akumulację metali ciężkich w trakcie rozkładu materii organicznej (Samecka-Cymerman i Kempers, 2001). Wysokie zawartości Zn obserwowane w październiku mogą być efektem końcowej fazy rozkładu.

Według **Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych** (Minister Środowiska, 2015)- zawartość Zn w osadach ściekowych stosowanych: rolniczo i do rekultywacji na cele rolne, jak również do rekultywacji na cele nierolne, nie może przekraczać odpowiednio 2500 i 3500mg/kg s.m. Zawartość Zn w materiale ze wszystkich badanych kwater umożliwia wykorzystanie zarówno rolnicze, jak i do rekultywacji na cele nierolne.

Dodatkowo odnotowane zawartości Zn w pilotażowym ZT są zdecydowanie niższe niż w przypadku zawartości w osadach ściekowych ze ZT, które zawierają się w przedziale od 497mg/kg s.m. do 1752mg/kg s.m. (Nielsen i Brauun,2015; Peruzzi i inni, 2013; Uggetti i inni, 2009; Kołecka i inni, 2018).

Najwyższe zawartości Hg systematycznie występowały w kwaterach z PMOO+K, co może być bezpośrednio związane z dodatkiem kompostu. Kompost wykazuje zdolności do oddziaływania z metalami ciężkimi, wynikającej przede wszystkim z obecności substancji organicznej oraz produktów jej humifikacji (Tan, 2014). Obecność grup karboksylowych, fenolowych i hydroksylowych warunkuje wysoką reaktywność chemiczną substancji humusowych oraz ich zdolność do oddziaływania z jonami metali ciężkich. Mechanizm oddziaływania kompostu z metalami ciężkimi ma charakter wieloaspektowy i obejmuje przede wszystkim procesy kompleksowania (chelatowania), adsorpcji, wymiany jonowej oraz strącania. W wyniku kompleksowania, jony metali tworzą stabilne związki z grupami funkcyjnymi substancji humusowych, co prowadzi do ich immobilizacji oraz ograniczenia mobilności. Dodatkowo, ujemnie naładowane powierzchnie cząstek materii organicznej sprzyjają sorpcji kationów metali poprzez mechanizmy wymiany jonowej. W warunkach sprzyjających, szczególnie przy wyższym pH, możliwe jest również wytrącanie metali w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków lub węglanów, co dodatkowo ogranicza ich biodostępność (Alloway, 2013). Wyższe wartości obserwowane w październiku (na końcu okresu badawczego) mogą świadczyć, podobnie jak dla pozostałych metali, o akumulacji Hg. W pozostałych kwaterach, takich jak A, B, D i G, przez cały okres badawczy, wartości Hg pozostawały na niskim poziomie w porównaniu do PMOO+K.

Według **Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych** (Minister Środowiska, 2015)- zawartość Hg w osadach ściekowych stosowanych: rolniczo i do rekultywacji na cele rolne, jak również do rekultywacji na cele

nierolne, nie może przekraczać odpowiednio 16 i 20mg/kg s.m. Zawartość Hg w całym okresie badawczym we wszystkich kwaterach umożliwiają oba wykorzystania materiału z pilotażowego ZT.

Wartości Cr odnotowane w badanym materiale były stosunkowo niskie w porównaniu do zawartość Cr w analizowanych przez Topcuoğlu i innych (2003) glonach, które zawierała się w zakresie od <0,06±mg/kg s.m. do 2,3±0,2mg/kg s.m.

Dane wskazują na narastającą zawartość Cr w materiale organicznym ZT z czasem, szczególnie w kwaterach D, G, C i H. Może to świadczyć o stopniowej akumulacji Cr podczas rozkładu materii organicznej (Samecka-Cymerman i Kempers, 2001). We wrześniu w kwaterze H, po raz pierwszy zaobserwowano wzrost zawartości Cr, co może świadczyć o późniejszym rozpoczęciu procesów mobilizacji pierwiastka. W październiku odnotowano maksymalną zawartość Cr w całym badanym okresie, co potwierdza ogólną tendencję kumulacji Cr po zakończeniu sezonu wegetacyjnego. Wzrost zawartości Cr może być związany z końcową fazą mineralizacji i koncentracją metalu w ZT.

Według **Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych** (Minister Środowiska, 2015)- zawartość Cr w osadach ściekowych stosowanych: rolniczo i do rekultywacji na cele rolne, jak również do rekultywacji na cele nierolne, nie może przekraczać odpowiednio 500 i 1000mg/kg s.m. Zawartość Cr w materiale ze wszystkich badanych kwater umożliwia wykorzystanie zarówno rolnicze, jak i do rekultywacji na cele nierolne.

Zawartość Cr w osadach ściekowych przetwarzanych w ZT według Nielsen i Bruun (2015), Peruzzi i inni (2015), Uggetti i inni (2009) i Kołecka i inni (2018) mieści się w zakresie od 7 do 58mg/kg s.m. Odnotowane zawartości Cr w pilotażowym ZT były znacząco niższe.

Fe było pierwiastkiem występującym w najwyższych zawartościach spośród wszystkich analizowanych metali. Według przez Topcuoğlu i inni (2003) zawartość Fe w badanych glonach zawierała się w zakresie od 133±11mg/kg s.m. do 1044±15mg/kg s.m. Najwyższe wartości odnotowane w kwaterach C, D i F, gdzie występował zarówno PMOO, jak i PMOO+K, wciąż jednak były poniżej danych z literatury. Wzrost zawartości Fe w czasie (zwłaszcza we wrześniu i październiku) może być efektem rozkładu materii organicznej i uwalniania Fe z kompleksów organicznych lub tlenków, co często wiąże się ze zmianą warunków redoks (przejście do warunków beztlenowych, powoduje redukcję Fe^{3+} do Fe^{2+} i jego uwalnianie) oraz zakwaszeniem środowiska (zwiększa mobilność Fe, uwalniając go z kompleksów organicznych i tlenków) (Stumm i Morgan, 1996). Zjawisko wzrostu Fe w porównaniu do wcześniejszych miesięcy, potwierdza również akumulacje Fe w końcowej fazie sezonu (Samecka-Cymerman i Kempers, 2001). Kwatery A, B, G i H wykazywały znacznie niższe zawartości Fe, co może świadczyć o mniejszej zawartości materiału bogatego w żelazo lub mniej intensywnych procesach jego uwalniania.

Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych (Minister Środowiska, 2015)- nie reguluje zawartości Fe w osadach ściekowych w celu rolniczego czy nierolnego wykorzystania tego materiału.

Zawartości Mn w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT był niższe niż dane literaturowe dotyczące zawartości Mn w glonach morskich, które wynosiły od 9,5±0,3mg/kg s.m. do 75,8±1,1mg/kg s.m. (Tpcuoğlu i inni; 2003)

Najwyższe zawartości Mn występowały w materiałach z wybranych kwater, przede wszystkim w D, B i F. Wyższe wartości Mn mogą wynikać z obecności w MOO frakcji mineralnych bogatych w mangan np. osadów dennych lub fragmentów glonów (Stumm i Morgan, 1996), a także akumulacji Mn. Kwatera A również potwierdziła uwalnianie Mn z materiału, gdyż była zasilona tylko raz w 2019 roku. Kwatery C, G i H przez większość sezonu wykazywały niskie zawartości Mn, co sugeruje mniejszą zawartość tego pierwiastka w początkowym materiale lub mniej sprzyjające warunki do jego mobilizacji (w warunkach redukcyjnych Mn(IV) w tlenkach przechodzi do bardziej mobilnej formy Mn^{2+}, co sprzyja jego akumulacji w osadach i biomasie (Stumm i Morgan, 1996)).W październiku,

kwatery D, F i B obserwowano maksymalne zawartości Mn, co świadczy o kumulacji tego pierwiastka pod koniec sezonu.

Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych (Minister Środowiska, 2015)- nie reguluje zawartości Mn w osadach ściekowych w celu rolniczego czy nie rolnego wykorzystania tego materiału.

Zawartość Co w próbkach pobranych z poszczególnych kwater ZT były niskie w porównaniu do wartości zaobserwowanych przez Tpcuoğlu i inni (2003), który wskazał zakres od <0,05mg/kg s.m. do 3,12±0,26mg/kg s.m.

W porównaniu z innymi analizowanymi metalami w badanych próbkach, stężenia Co były relatywnie niskie. Największe wartości Co występowały w kwaterach C, D oraz F. Zawartość Co wykazywała tendencję wzrostową w drugiej połowie sezonu, wykazując najwyższe wartości w październiku. Może to być związane z uwalnianiem Co z trzciny i jego akumulacją w badanym materiale w wyniku ograniczonej mobilności w warunkach beztlenowych (Stumm i Morgan, 1996). Jednak wartości Co w materiale przetwarzanym w ZT przez cały okres badawczy były bardzo niskie.

Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych (Minister Środowiska, 2015)- nie reguluje zawartości Co w osadach ściekowych w celu rolniczego czy nierolnego wykorzystania tego materiału.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wyraźne zróżnicowanie zawartości poszczególnych metali ciężkich w kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku. W przypadku Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Cr, Fe, Mn i Co zaobserwowano tendencję wzrostu zawartości po zakończeniu sezonu wegetacyjnego, szczególnie we wrześniu i październiku, co może wskazywać akumulację wynikające z rozkładu materii organicznej. Najwyższe stężenia poszczególnych metali były zwykle rejestrowane w kwaterach z dodatkiem kompostu (PMOO+K), co sugeruje, że ten materiał może stanowić źródło metali ciężkich. Najwyższe wartości dla Cu, Zn, Hg, Pb i Co odnotowywano w kwaterach C, F oraz H, natomiast Fe i Mn w największym stopniu akumulowały się w kwaterach D, C i F.

Wartości stężeń metali ciężkich w próbkach z analizowanego pilotażowego ZT były istotnie niższe w porównaniu do typowych zakresów podawanych w literaturze dla ZT przetwarzających osady ściekowe.

Ponadto, we wszystkich badanych próbkach poziomy metali ciężkich były znacznie poniżej wartości dopuszczalnych określonych w **Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r.** (Minister Środowiska, 2015)- dla osadów ściekowych stosowanych rolniczo lub do rekultywacji, co wskazuje na brak ograniczeń w potencjalnym wykorzystaniu badanego materiału.Sugeruje to, że zastosowanie MOO oraz jego mieszanki z kompostem w ZT prowadzi do umiarkowanej akumulacji metali ciężkich, ale nie powoduje przekroczenia norm. Wyraźny wzrost stężeń w ostatnich miesiącach sezonu może być efektem intensywnej mineralizacji . Jednak uzyskane wartości nadal pozostają na poziomach bezpiecznych i nie wskazują na ryzyko środowiskowe.

WWA, ftalany i pestycydy

WWA, ftalany oraz pestycydy, należą do grupy zanieczyszczeń środowiskowych powszechnie występujących w materiałach organicznych, a ich obecność może wynikać zarówno z depozycji atmosferycznej, jak i dopływu zanieczyszczeń z obszarów zlewni.

W obowiązujących przepisach dotyczących nawozów i gleby nie wszystkie z wymienionych grup związków są normowane.

W **Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiającym przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniającym rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003**, (Parlament Europejski, 2019) można znaleźć informację o dopuszczalnych zawartościach sumy 16 WWA, w niektórych produktach. Rozporządzenie to jednak nie reguluje zawartości ftalanów ani pestycydów.

W przypadku regulacji dotyczących gleby, w **Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziem** (Minister Środowiska, 2016) można znaleźć dopuszczalne stężenia WWA, oraz wybranych pestycydów.

W Decyzji Komisji (UE) 2015/2099 z dnia 18 listopada 2015 r. ustanawiającej ekologiczne kryteria przyznawania oznakowania ekologicznego UE dla podłoży uprawowych, polepszaczy gleby i ściółki ogrodnicze, wskazano, że maksymalna dopuszczalna zawartość sumy 16 WWA w produkcie nie może przekroczyć 6 mg/ kg s.m.

Pomimo braku regulacji, oznaczenie WWA, ftalanów i pestycydów, jest istotne z punktu widzenia oceny bezpieczeństwa środowiskowego materiału z pilotażowego ZT oraz możliwości jego dalszego wykorzystania, w szczególności w kontekście potencjalnego zastosowania jako materiał strukturotwórczy.

Trzy estry kwasu ftalowego: DBP, DEHP, DnOP, wykryte w surowym MOO, są głównie używane jako plastyfikatory w tworzywach sztucznych. DBP znajduje zastosowania przy zmiękczaniu i zwiększaniu elastyczności tworzyw sztucznych. (Wallace, 2005). DEHP jest jednym z najczęściej stosowanych plastyfikatorów, przede wszystkim w produkcji elastycznego poli(chlorku winylu) (PVC), stanowiąc do 40-50% masy końcowego materiału. DnOP jest stosowany głównie jako plastyfikator w materiałach polimerowych. Obecność wyżej wymienionych 3 substancji w MOO świadczy o zanieczyszczeniu pochodzenia antropogenicznego w wyniku migracji tych związków z plastików do środowiska (Pace i inni, 2024; Mei, i inni, 2024).

W materiale przetwarzanym w ZT (PMOO i PMOO+K), wykryto cztery estry kwasu ftalowego. Jednym z czterech wykrytych estrów kwasu ftalowego był DMP, który występował w trzech kwaterach (C, F i H). Jest on stosowany w kosmetykach, jak również produktach higieny osobistej jako rozpuszczalnik i plastyfikator. Dodatkowo można go znaleźć w ściekach przemysłowych pochodzących z produkcji plastiku (Wang i inni, 2022; Olkowska, 2023). DBP wykryty we wszystkich kwaterach (A-H), jest substancją występującą w roli plastyfikatora w tworzywach sztucznych. Występuje również w lakierach do paznokci, którym nadaje elastyczność (Khurshid i inni, 2025; Xiong i inni, 2020). DEHP również wykryty w materiale wszystkich kwater pilotażowego ZT (A-H), jest najczęściej stosowanym plastyfikatorem PVC np. w foliach (Silva dos Santos i inni, 2025; Pillo i inni, 2024). Ostatnim wykrytym estrem kwasu ftalowego był DnOP, który znaleziono w materiale PMOO+K z kwater C, F i H, również występuje jako plastyfikator w PCV (Li i inni, 2022; NTP, 2003).

Najwyższą skumulowaną zawartość estrów kwasu ftalowego obserwowano w PMOO+K z kwatery H oraz C. Kwatera A zasilana wyłącznie MOO wykazała trzecią najwyższą skumulowaną zawartość. Dla porównania w literaturze znaleziono zawartości ftalanów występujące w osadach ściekowych. Według Salaudeen i inni, 2018 zawartość DMP w osadach ściekowych z Południowej Afryki wynosi 1080µg/kg s.m., a według Lee i inni(2019) w osadach z Korei od 2,4 µg/kg s.m do17,000µg/kg s.m. Salaudeen i inni (2018) natomiast zaobserwowali zawartość DBP wynoszącą 27990µg/kg i DnOP wynoszącą 5000µg/kg s.m., a Lee i inni (2019) stwiedzili zawartości wynoszące średnio 71000µg/kg s.m. dla DEHP.

Zawartości DMP w materiale z pilotażowego ZT są zbliżone lub niższe niż te raportowane w literaturze dla osadów ściekowych. W pilotażowym ZT obserwowano zawartości DBP porównywalne do tych w osadów ściekowych. Zawartości DEHP w materiale złoża są wyraźnie niższe niż podawane w literaturze. Zawartość DnOP w ZT jest zbliżona do wartości literaturowe, a jego obecność ogranicza się głównie do kwater zawierających kompost. Jego wykrywalność w większości kwater sugeruje rozległe, ale umiarkowane zanieczyszczenie.

W październiku 2020 roku, w badanym materiale z profilu pionowego pilotażowego ZT, DBP został wykryty w PMOO i PMOO+K, jak również wypełnieniu złoża z każdej kwater. Wykrycie DBP w wypełnieniu złoża- filtrze kwater: A, E oraz G wskazuje na zawartość tego ftalanu w materiale

filtracyjnym pilotażowego ZT lub jego depozycję z powietrza, gdyż te kwatery nie były dotychczas zasilane. Ftalan bis(2-etyloheksylu) wykryto tylko w materiale przetwarzanym w złożu (w wypełnieniu złoża- filtrze wartości były poniżej granicy wykrywalności.

W kwietniu 2021 roku, w materiale z profilu pionowego pilotażowego ZT, DMP wykryto jedynie w materiale z kwatery H, związek ten nie został wykryty w roku poprzednim. DBP wykryto w materiale z 5 na 6 badanych kwater, jak również w filtrze kwatery C. Natomiast w październiku 2020 roku, jego obecność stwierdzono w filtrze każdej z kwater. Może sugerować to jego uwalnianie z materiału filtracyjnego. DBP wykryto w materiale z 5 na 6 badanych kwater, jak również w filtrze kwatery C. W pozostałych materiałach filtracyjnych był poniżej granicy wykrywalności. Może to wskazywać na efektywne usuwanie tego związku, gdyż w październiku 2020 roku, został on wykryty w materiale przetwarzanym w złożu jak również w filtrze każdej z kwater. DEHP wykryto w materiale przetwarzanym w złożu zarówno w PMOO i PMOO+K- gdzie zaobserwowano jego najwyższą zawartość oraz filtrze kwatery C. Nowym związkiem, który wykryto w 2021 roku był DnOP. Został on wykryty w materiale z kwater: C, F i H, a więc w PMOO+K, co może sugerować jego związek z dodatkiem kompostu. Najwyższe skumulowane zawartości estrów kwasu ftalowego odnotowano w materiale z kwater C, F i H.

W październiku 2021 roku, w materiale z profilu pionowego pilotażowego ZT, DMP wykryto w materiale z kwatery B i H. Związek ten został wykryty w kwietniu 2021 tylko w kwaterze H. DBP wykryto w materiale z 7 na 8 badanych kwater oraz w filtrze kwatery F. DEHP wykryty w materiale przetwarzanym w złożu, zarówno w PMOO i PMOO+K, występował w najwyższych zawartościach w PMOO+K, tak jak w kwietniu 2021 roku. DnOP został wykryty w materiale z 7 na 8 badanych kwater, jego najwyższą zawartość odnotowano w PMOO+K z kwatery C, a najniższą w PMOO z kwatery E, co wskazuje, że jego obecność nie jest tylko związana z dodatkiem kompostu. Najwyższe skumulowane zawartości estrów kwasu ftalowego wykryto ponownie w materiale PMOO+K z kwater C, F, jak również w materiale PMOO z kwatery B.

Podsumowując, w badanych materiałach, zarówno w surowym MOO, jak i materiale przetwarzanym w ZT (PMOO oraz PMOO+K), nie wykryto obecności WWA ani pestycydów. Jedynym wyjątkiem było wykrycie pestycydu- delta-HCH w materiale przetwarzanym z profilu pionowego ZT w październiku 2020 roku. Wykryto go w materiale z kwater: A, D, F i H. Jednak jego nieobecność w próbkach z kolejnych lat oraz brak obecności w materiale filtracyjnym sugerują ograniczoną trwałość tego pestycydu i brak jego migracji w głąb złoża.

W surowym MOO obecne były trzy estry kwasu ftalowego: DBP, DEHP i DnOP. Zdecydowanie wyższe niż w MOO zawartości ftalanów odnotowano w materiale przetwarzanym w złożu, w kwaterach z dodatkiem kompostu (PMOO+K), gdzie wykryto cztery różne estry, w tym 3 wykryte w surowym MOO oraz dodatkowo DMP. Zarówno DBP jak również DEHP występowały w materiale ze wszystkich kwater (A-H). DnOP, znaleziono w materiale PMOO+K z kwater C, F i H.

Obecność ftalanów została również potwierdzona w profilu pionowym ZT, zarówno w warstwie przetwarzanego materiału, jak i, w mniejszym stopniu, w materiale filtracyjnym.

Pomimo tego, że materiał przetwarzany w ZT nie wykazywał obecności WWA i pestycydów, obecność ftalanów- szczególnie w materiale z dodatkiem kompostu, wskazuje na konieczność monitorowania tych związków jako potencjalnych zanieczyszczeń środowiskowych w ZT przetwarzających MOO oraz MOO+K. Ftalany są klasyfikowane jako trwałe zanieczyszczenia organiczne ze względu na ich stabilność chemiczną i odporność na biodegradację. Ta trwałość oznacza, że po dostaniu się ftalanów do środowiska mogą one pozostawać w nim przez dłuższy czas, prowadząc do długotrwałego zanieczyszczenia (Aminu i inni, 2024). Według Kaur i innych (2023) ich stabilność wynika z ich struktury molekularnej, która jest odporna na naturalne procesy rozkładu materii organicznej. W rezultacie nawet minimalna ekspozycja na ftalany może prowadzić do znacznego i długotrwałego zanieczyszczenia środowiska.

PFAS

Obecnie w obowiązujących przepisach dotyczących jakości gleby oraz produktów nawozowych w UE nie określono wartości dopuszczalnych dla PFAS, jednak ze względu na ich wysoką trwałość w środowisku oraz potencjalną toksyczność są one coraz częściej uwzględniane w badaniach dotyczących materiałów organicznych wprowadzanych do gleby.

PFAS trafiają do środowiska głównie z produkcji tworzyw sztucznych, pian gaśniczych, tekstyliów, kosmetyków czy też z przemysłu chemicznego (Perera i Meegoda, 2024; Alam i Chen, 2025). W wodach powierzchniowych i ściekach są łatwo wykrywalne, a następnie bioakumulują się w glonach, które stanowią pierwszy poziom troficzny w ekosystemach wodnych (Yun i inni 2025).

PFAS są powszechnie wykrywane w osadach ściekowych i ich ustabilizowanych formach na całym świecie (Guo i inni, 2025). Ich zawartości zależą od struktury przemysłu, regulacji środowiskowych czy również procesów przetwarzania osadów ściekowych (Zhou i inni, 2024; Saliu i Sauv´e, 2024).

Patrząc globalnie najwyższe zawartości PFAS występowały w ustabilizowanych osadach ściekowych w Stanach Zjednoczonych, gdzie sumaryczne stężenia 18 PFAS wynosiły od 17 do 33390ng/ g s.m. W Europie poziomy zanieczyszczenia PFAS znacznie różnią się pomiędzy krajami, co odzwierciedla różnice w historii przemysłowej i regulacjach prawnych (Guo i inni, 2025). Próbki osadów ściekowych z Niemiec zawierały stężenia PFOS sięgające 7600 ng/g s.m., wraz z wysokimi poziomami PFOA, PFHxA, PFDA oraz kwasu perfluorododekanowego (PFDoDA) (Ulrich i inni, 2016). Dla porównania, kraje takie jak Dania i Szwecja, które wcześnie wdrożyły ograniczenia dotyczące PFAS, wykazywały znacznie niższe poziomy zanieczyszczeń. W Danii poziomy PFOS w ostatnich latach były zazwyczaj niższe niż 10 ng/g s.m., a stężenia sumaryczne PFAS nie przekraczały 150 ng/g. W Szwecji dane z monitoringu wykazały, że głównymi składnikami były PFDA (0,95–69 ng/g), PFUnDA (do 120 ng/g) oraz PFOS (1,4–41 ng/g) (Guo i inni, 2025). W Hiszpanii sumaryczne stężenia PFAS występujące w osadach ściekowych były na poziomie 503–920 ng/g s.m.(Campo i inni, 2014).

W surowym MOO wykryto obecność związków PFAS głównie w maju 2021 roku, kiedy to odnotowano największą liczbę zidentyfikowanych związków oraz ich najwyższą zawartość. W innych miesiącach obecność PFAS była ograniczona, a w wielu próbkach związki te były poniżej granicy wykrywalności, co wskazuje, że surowy MOO zawierał PFAS, ale generalnie w niskich zawartościach. Nie znaleziono danych literaturowych na temat zawartości PFAS w glonach morskich. Jednak stężenia wykazane dla np. osadów dennych regionu przybrzeżnego Morza Południowochińskiego wynoszą od 7.5pg/g s.m. do 84.2 pg/g s.m. (Wang i inni, 2019), a więc zawartość PFAS w MOO jest zdecydowanie wyższa.

W kompoście wykryto tylko PFBA, którego zawartość nie przekraczała 3 ng/g s.m., a więc w prównaniu do zawartości znalezionych w literaturze dotyczących osadów ściekowych i ich ustabilizowanych form, kompost nie jest istotnym źródłem związków PFAS. Według Brusseau i innych (2020), sumaryczne zawartości PFAS w zebranych danych w ramach przeglądowych badań gleby, wahały się w szerokim zakresie od <0,001 do 237 µg/kg, co również potwierdza niską zawartość PFAS w kompoście.

W PMOO i PMOO+K z poszczególnych kwater, w przeważającej większości przypadków zawartości badanych PFAS były poniżej granicy wykrywalności, co świadczy o niskim poziomie tych zanieczyszczeń w badanych próbkach. W przypadkach, gdy obecność tych związków została odnotowana, najwyższe zawartości dotyczyły następujacych związków: PFOS, PFBA oraz PFOA. Najwięcej wykrytych PFAS i najwyższe zawartości występowały w kwaterach C, F (PMOO+K) i D (PMOO), gdzie dominował PFOS. Najwyższa sumaryczna zaobserwowana zawartośc PFAS (<300 ng/g s.m.), była niższa niż sumaryczne stężenia PFAS w osadach ściekowych i ustabilizowanych osadach ściekowych badanych w Niemczech czy Hiszpani, jednak zdecydowanie wyższe niż obserwowane w krajach, które wprowadziły regulacje ograniczające PFAS (Guo i inni, 2025).

W próbkach pobranych z profilu pionowego ZT, najczęściej dominowały: PFBA, PFHxDA, PFODA, PFHpA, PFHxA oraz PFOA. Największą zawartość i różnorodność PFAS odnotowano w kwaterze F, zarówno w materiale przetwarzanym w złożu, jak i filtrze, co może wskazywać na lokalne zanieczyszczenie. Kwatera D- PMOO (D1) i filtr (D2) również wykazały obecność wielu związków, lecz na niższym poziomie, natomiast kwatera B- PMOO (B1) i wypełnieni złoża (B2) charakteryzowały się ogólnie niższą zawartością PFAS. Obecnośc PFAS w filtrze ZT (B2, D2, F2), może świadczyć o wypłukiwaniu tych związków z materiału przetwarzanego, dlatego w przyszłości należałoby przeprowadzić dokładniejsze badania migracji PFAS w kontekście ZT.

Podsumowując, uzyskane wyniki wskazują, że badane materiały zawierają PFAS, choć ich zawartość jest bardzo szeroka od poniżej granicy wykrywalności do maksymalnych sumarycznych stężeń obserwowanych w kwietniu w material przetwarzanym w ZT <300ng/g s.m.- kwatera D, gdzie dominował PFOS-237,05ng/g s.m. Jednocześnie obecność PFAS w wypełnieniu ZT- filtrze, sugeruje możliwość ich migracji w profilu pionowym. Obserwowane zawartości PFAS w badanym materiale wpisują się w większości w przedstawione w literaturze zawartości PFAS w osadach ściekowych (za wyjątkiem danych duńskich i szwedzkich).

Związki PFAS cechują się wysoką trwałością chemiczną, hydro- i lipofobowością oraz zdolnością do bioakumulacji (Brunn i inni, 2023), dlatego też ich monitoring oraz kontrola zawartości jest bardzo ważna. Różnią się długością łańcucha węglowego, co wpływa na ich mobilność w środowisku i toksyczność. Do krótkołańcuchowych PFAS zalicza się: PFBA- Perfluorobutanoic acid (cztery atomy węgla), PFHxA- Perfluorohexanoic acid (6 atomów węgla), które są bardziej mobilne i częściej wykrywane w wodach powierzchniowych i pitnych (Ismail i inni, 2025). Do długołańcuchowych PFAS zalicza się PFHxDA- Perfluorohexadecanoic acid (szesnaście atomów węgla) oraz PFODA- Perfluorooctadecanoic acid (18 atomów węgla), są one mniej mobilne, ale silnie bioakumulujące się w organizmach, co zwiększa ryzyko toksyczności (Elgarahy i inni, 2024).PFHpA- Perfluoroheptanoic acid (siedem atomów węgla) zalicza się do średniołańcuchowych PFAS, które wykazują pośrednie właściwości, a ich obecność w środowisku związana jest z przemysłem fluorochemicznym (produkt uboczny syntezy fluoropolimerów) (Gebbink i van Leeuwen, 2020). Wysoka odporność PFAS na degradację powoduje, że mogą one ulegać długoterminowej akumulacji w środowisku glebowym i wodnym. W związku z tym, wydaje się iż potrzebne są dalsze badania dotyczące losów PFAS w ZT, szczególnie w kontekście ich migracji w ZT jak również potencjalnej kumulacji w środowisku przy wykorzystaniu materiału przetwarzanego w ZT jako np. materiału strukturotwórczego.

Bezpieczeństwo sanitarne

W celu określenia bezpieczeństwa sanitarnego przeanalizowano zmiany liczebności bakterii i grzybów w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K), jak również w surowym MOO i kompoście. W **Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych** (Minister Środowiska, 2015), znajduje się informacja na temat dopuszczalnej liczby bakterii chorobotwórczych z rodzaju Salmonella oraz dopuszczalnej liczby żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp., Trichuris sp., Toxocara* sp. w kg s.m, w celu użycia osadów ściekowych w celach rolnych i nierolnych, jednak nie znajdziemy tam informacji na temat limitów dla analizowanych drobnoustrojów.

W surowym MOO występowały istotne zmiany liczebności wybranych bakterii i grzybów. Wzrost liczby pałeczek *E. coli* w okresie od czerwca do maja 2021 roku, może świadczyć o nasileniu procesów rozkładu materii organicznej lub zwiększonym dopływie zanieczyszczeń fekalnych w warunkach letnich (Byamukamai inni, 2000). Zauważalne zmiany wystąpiły w liczebności bakterii z rodzaju *Clostridium*, których gwałtowny wzrost nastąpił w lipcu, co może świadczyć o rozwoju warunków beztlenowych i rozpoczęciu intensywnych procesów fermentacyjnych, charakterystycznych dla środowisk o wysokiej zawartości łatwo rozkładalnej materii organicznej (Hafza i inni, 2024).Wzrost liczby grzybów w lipcu może być związany z ich rolą w rozkładzie

związków lignocelulozowych (kompleksu celulozy, hemicelulozy i ligniny) obecnych w materiale pochodzenia roślinnego (Andlar i inni, 2018).

W przypadku próbek kompostu zauważono spadek liczebności pałeczek *E. coli* w maju, co może świadczyć o skutecznym uruchomieniu mechanizmów higienizacji w kompoście, m.in. dzięki wzrostowi temperatury i intensywnej aktywności mikroflory rozkładającej (Szala i Paluszak, 2010). Wzrost bakterii z rodzaju *Clostridium* w maju, może wynikać z aktywacji przetrwalników clostridialnych w warunkach ograniczonego dostępu tlenu oraz obecności substratów łatwo fermentujących (Nascimento i inni, 2018). Zmniejszenie ogólnej liczby bakterii w maju, może sugerować wyczerpanie łatwo przyswajalnych składników organicznych i stopniowe przechodzenie kompostu w fazę stabilizacji (Ryckeboer i inni, 2003).

W przypadku próbek materiału przetwarzanego w ZT wykazano dużą zmienność liczebności drobnoustrojów w poszczególnych kwaterach.

W kwietniu w kwaterach C, F, G i H wykazano wysoką liczebność pałeczek *E. coli*. Należy zaznaczyć, że trzy z tych kwater były zasilane mieszanką MOO+K wytwarzanym z osadów ściekowych, co mogło mieć wpływ na zwiększoną ilość bakterii *E. coli* W maju zaobserwowano wyraźny spadek liczby *E. coli* w większości kwater, co może wskazywać na skuteczny rozwój procesów higienizacji biologicznej.

Najwyższe wartości dla bakterii z grupy coli odnotowano w kwaterze C i H w kwietniu, które odpowiadały wartości *E.coli* w tych kwaterach w tym okresie, co świadczy że *E. coli* stanowiła główny szczep grupy. Dodatkowo również wysoką liczebność odnotowano w lipcu w kwaterach F oraz G, co w porównaniu do zawartości *E. coli* w tych kwaterach w tym czasie może świadczyć o udziale innych szczepów coli np. *Enterobacter*, *Klebsiella* czy *Citrobacter*- pochodzenia niekałowego (Seo i inni, 2019).

W przypadku bakterii z rodzaju *Clostridium*, które są wskaźnikiem procesów beztlenowych i potencjalnie trwałych zanieczyszczeń, ich najwyższe zawartość odnotowano w kwaterze H w kwietniu oraz F w czerwcu, takie wyniki mogą wskazywać na rozwój warunków beztlenowych, sprzyjających kiełkowaniu przetrwalników *Clostridium* (Kiu i Hall, 2018).

Ogólna liczba bakterii wykazywała najwyższą zawartość w kwaterze G w kwietniu, a wysoka liczba bakterii świadczy o silnym rozwoju mikroflory rozkładającej, intensywnych procesach mineralizacji materii organicznej i dostępności substratów pokarmowych. Kolejno jej wzrost obserwowano w lipcu praktycznie we wszystkich kwaterach.

W przypadku ogólnej liczby grzybów w maju ich największą liczbę odnotowano w kwaterze F, w a czerwcu w kwaterze H, co może świadczyć o obecności bardziej złożonej i trudno rozkładalnej frakcji lignocelulozowej (Tuomelai inni, 2000**).**

Analizując zmiany liczebności analizowanych bakterii i grzybów, przetwarzanie materiału w ZT prowadzi do nieznacznej poprawy jego bezpieczeństwa sanitarnego w porównaniu do surowego MOO (Rys 6.31 (*Rozdział 6→6.2 Jakość próbek fazy stałej→6.2.5 Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów*)). Wykorzystanie materiału PMOO i PMOO+K w celach rolniczych powinno być jednak poprzedzone higienizacją materiału. Zmienność liczebności badanych bakterii wykazywała okresowo obniżenia liczebności (np. w maju 2021 roku). Jednak w większości przypadków nie zaobserwowano znacznej redukcji liczebności analizowanych bakterii i grzybów w materiale przetwarzanym. Może to być spowodowane tym, że w analizowanym okresie odbywały się zasilenia kwater, a więc dopływ świeżego materiału MOO i MOO+K. Nielsen (2007) wskazuje na redukcję patogenów w okresie 3-4 miesięcy po ostatnim zasileniu ZT osadami ściekowymi.

Toksyczność

Uzyskane wyniki wskazują, że zarówno kompost, jak i materiał przetwarzany w pilotażowym ZT (PMOO i PMOO+K), charakteryzowały się niskim poziomem toksyczności w teście Microtox.

W przypadku kompostu bardzo niski poziom toksyczności po 15 minutach ekspozycji wskazuje na brak istotnego działania toksycznego w krótkim czasie kontaktu z próbką. Wzrost

toksyczności do 48% po 30 minutach ekspozycji może natomiast sugerować umiarkowane oddziaływanie toksyczne przy dłuższym czasie kontaktu, jednak efekt ten obserwowano jedynie przy najwyższym stężeniu próbki. Parametry EC_{50} po 15 i 30 minutach nie zostały wyznaczone, ze względu na zbyt niski poziom toksyczności. Testowaną próbę kompostu oceniono jako raczej nietoksyczną po 30 minutach ekspozycji, ponieważ toksyczność na poziomie 48% wystąpiła jedynie przy rozcieńczeniu 81%, a dla pozostałych stężeń nie zaobserwowano istotnego działania toksycznego. Oznacza to, że kompost wykazuje ogólnie niską toksyczność i może być uznany za bezpieczny dla środowiska (Pivato i inni , 2016; Kapanen i Itävaara, 2001).

W przypadku materiału przetwarzanego w ZT (PMOO i PMOO+K) większość uzyskanych wartości toksyczności była ujemna, co wskazuje na brak działania toksycznego wobec bakterii testowych. Ujemne wartości toksyczności w teście Microtox mogą być interpretowane jako efekt stymulujący luminescencję bakterii, który bywa obserwowany w obecności łatwo przyswajalnych związków organicznych lub substancji odżywczych (Parvez i inni, 2008).

W niektórych próbkach, szczególnie w kwaterach A, C oraz D, zaobserwowano pojedyncze dodatnie wartości toksyczności przy niższych stężeniach próbek. Ich poziom był jednak niewielki i występował jedynie w ograniczonym zakresie rozcieńczeń, co wskazuje, że nie stanowią one istotnego zagrożenia środowiskowego.

Szczególnie niskie wartości toksyczności odnotowano w próbkach z kwater E, F oraz H, przy czym w kwaterze H uzyskano wartość -309% po 30 minutach ekspozycji. Tak silnie ujemny wynik może wskazywać na wyraźny efekt stymulujący aktywność bakterii luminescencyjnych, prawdopodobnie związany z obecnością związków odżywczych uwalnianych podczas rozkładu materii organicznej.

Na podstawie przeprowadzonych badań Microtox, materiału przetwarzanego w złożu (PMOO i PMOO+K) oraz kompostu można stwierdzić, że analizowane próbki charakteryzowały się bardzo niską toksycznością lub jej całkowitym brakiem. Zatem mogą być uznany za bezpieczny dla środowiska. Uzyskane wyniki wskazują, że przetwarzanie MOO oraz MOO+K w analizowanym systemie nie prowadzi do powstawania substancji wykazujących istotne działanie toksyczne wobec mikroorganizmów wodnych.

Możliwości zastosowania materiału przetwarzanego (PMOO i PMOO+K)

Zawartość metali ciężkich w materiale z pilotażowego ZT pozostaje na relatywnie niskim poziomie i jest wyraźnie niższa w porównaniu do zakresów raportowanych w literaturze odnoszących się dla osadów ściekowych przetwarzanych w ZT. Zawartości analizowanych metali ciężkich nie przekraczały dopuszczalnych limitów określonych w **Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych** (Minister Środowiska, 2015), co oznacza, że materiał ten spełnia wymagania formalne umożliwiające jego potencjalne wykorzystanie zarówno w zastosowaniach rolniczych, jak i do rekultywacji terenów. Jednocześnie obserwowana sezonowa tendencja wzrostu zawartości metali ciężkich, szczególnie w końcowej fazie okresu wegetacyjnego, wskazuje na procesy akumulacji związane z mineralizacją materii organicznej oraz koncentracją pierwiastków w wyniku degradacji struktury organicznej. Zjawisko to należy traktować jako istotne ograniczenie, ponieważ może ono wpływać na zmienność jakości materiału w czasie i wymaga uwzględnienia przy planowaniu jego dalszego wykorzystania.

Dodatkowo stwierdzono, że materiały z dodatkiem kompostu (PMOO+K) wykazują tendencję do wyższej zawartości wybranych metali ciężkich. Jednocześnie jednak kompost odgrywa ważną rolę w kształtowaniu właściwości sorpcyjnych materiału organicznego, w tym poprzez obecność substancji humusowych, które mogą wiązać metale ciężkie i ograniczać ich mobilność. Z jednej strony stanowi to potencjalną zaletę, ponieważ sprzyja immobilizacji metali, z drugiej jednak może prowadzić do ich akumulacji w materiale, co w dłuższej perspektywie może ograniczać możliwości jego bezpiecznego wykorzystania.

W odniesieniu do mikrozanieczyszczeń organicznych, wyniki wskazują na zróżnicowany poziom ich obecności. W przypadku WWA oraz pestycydów ich brak lub śladowa obecność w

analizowanych próbkach świadczy o niskim poziomie tego typu zanieczyszczeń i stanowi istotny argument przemawiający za bezpieczeństwem środowiskowym materiału. Odmiennie przedstawia się sytuacja w przypadku ftalanów, które zostały wykryte w materiale przetwarzanym, przy czym ich najwyższe stężenia obserwowano w próbkach z dodatkiem kompostu. Ze względu na trwałość chemiczną oraz zdolność do długotrwałego utrzymywania się w środowisku, obecność ftalanów stanowi istotne ograniczenie potencjalnego wykorzystania materiału, wymagające dalszego monitorowania oraz oceny ryzyka.

Analiza PFAS, wykazła, że w wielu próbkach materiału przetwarzanego, nie wykazano ich obecności (<LOD), jednak okresowe wzrosty zawartośći w PMOO i PMOO+K, jak również obecność w filtrze, wskazuje na uwzględnienia ich w przyszłych analizach, zwłaszcza w kontekście ich trwałości i mobilności środowiskowej.

Analiza bezpieczeństwa sanitarnego wykazała, że procesy zachodzące w ZT prowadzą do stopniowej redukcji liczebności bakterii wskaźnikowych, takich jak *E. coli*, co wskazuje na skuteczność procesów higienizacji zachodzących w systemie. Jednocześnie obserwowano zmienność liczebności bakterii z rodzaju Clostridium, co może być związane z lokalnymi warunkami beztlenowymi i przebiegiem procesów fermentacyjnych. Zmiany te wskazują, że materiał w okresie przetwarzania stopniowo przechodzi w stan ograniczonego zagrożenia mikrobiologicznego, jednak obecność bakterii wskaźnikowych w początkowych etapach wskazuje na konieczność uwzględnienia czasu przetrzymywania materiału jako kluczowego parametru technologicznego.

Wyniki testów toksyczności przeprowadzonych z wykorzystaniem metody Microtox wskazują, że zarówno kompost, jak i materiał przetwarzany w ZT charakteryzują się niską toksycznością lub jej brakiem wobec organizmów testowych. Obserwowane w niektórych przypadkach ujemne wartości toksyczności sugerują efekt stymulujący, związany z obecnością łatwo dostępnych związków organicznych. Wyniki te potwierdzają, że materiał może być uznany za bezpieczny pod względem ekotoksykologicznym, co stanowi istotny argument przemawiający za jego wykorzystaniem w środowisku.

Podsumowując, materiał przetwarzany w pilotażowym ZT wykazuje korzystne właściwości w kontekście potencjalnego wykorzystania środowiskowego, w szczególności ze względu na niską zawartość metali ciężkich, ograniczoną obecność mikrozanieczyszczeń oraz niską toksyczność. Do głównych ograniczeń należy zaliczyć sezonową zmienność składu chemicznego, możliwość akumulacji metali ciężkich w czasie, obecność wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych, takich jak ftalany. Wyniki wskazują, że kluczowe znaczenie dla bezpieczeństwa i jakości materiału ma kontrola jakości oraz czasu przetwarzania, co determinuje jego przydatność do dalszego wykorzystania, w tym w zastosowaniach rolniczych i jako materiał stukturotwórczych.

7.5. Ocena potencjalnego wpływu pilotażowego ZT na środowisko

Ocenę przeprowadzono na podstawie analizy porównawczej jakości odcieków z pilotażowego ZT i wody morskiej, w tym podstawowych parametrów jakości, stężeń PFAS, liczebności wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów jak również toksyczności próbek. Uzyskane wyniki odniesiono również do wartości literaturowych odnoszących się do wyżej wspomianych parametrów w środowisku wodnym.

Podstawowe parametry jakości

Tab. 7.1 przedstawia wartości średnie oraz mediany podstawowych parametrów jakości wody morskiej, pobranej w sierpniu 2020 roku oraz czerwcu 2021 roku. Wartości zostały przedstawione jako średnie ± odchylenie standardowe oraz jako mediany.

Tab.7.1 Średnie wartości podstawowych parametrów wody morskiej

	Parametr							
	pH [-]	ChZT [mg O_2/l]	N_{og} [mg N/l]	P_{og} [mg P/l]	$N\text{-}NO_2^-$ [mg N/l]	$N\text{-}NO_3^-$ [mg N/l]	$N\text{-}NH_4^+$ [mg N/l]	PO_4 [mg P/l]
Średnia±σ	8,19±0,12	77,9±3,1	4,18±0,49	0,77±0,22	0,08±0,06	0,17±0,02	0,03±0,01	0,56±0,25
Mediana	8,19	77,9	4,18	0,77	0,08	0,17	0,03	0,56

*σ- odchylenie standardowe

Średnia wartość pH w badanej wodzie morskiej z Rzucewa, wyniosła 8,19±0,12, co wskazuje na lekko zasadowy odczyn wody, typowy dla wód Bałtyku (Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2025).

ChZT, określające zawartość materii organicznej, wyniosło 77,9±3,1mg O_2/l, a mediana była identyczna, co świadczy o niewielkiej zmienności w badanych próbach.

N_{og} obejmuje zarówno formy mineralne (NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+), jak i organiczne (rozpuszczone i cząsteczkowe). Jego stężenie w wodach morskich jest silnie zależne od lokalizacji (otwarty ocean/ strefa przybrzeżna), sezonu i produktywności biologicznej (Wei i inni, 2023). W badanej wodzie morskiej z Rzucewa stężenie N_{og} wynosiło średnio 4,18±0,49mg N/l, z taką samą wartością mediany, co również świadczy o stabilności tego parametru.

P_{og} obejmuje zarówno formy mineralne: fosforany nieorganiczne jak i organiczne (rozpuszczone i cząsteczkowe). Jego stężenie w wodach morskich, tak i jak stężenie N_{og} jest silnie zależne od lokalizacji, sezonu czy dopływu rzecznego (Ren i inni, 2022). Stężenie P_{og} w badanych próbkach wody morskiej z Rzucewa wynosiło średnio 0,77±0,22mg P/l, przy medianie 0,77mg P/l.

Zaobserwowane stężenia N_{og} i P_{og} w badanych próbkach wody morskiej, były wyższe od typowych wartości obserwowanych w wodach Bałtyku. Według Stakėnienė i inni (2023); w latach 2018–2020 stężenia N_{og} w Morzu Bałtyckim wynosiły odpowiednio 0,65±0,32 mg/l, podczas gdy średnie stężenia P_{og} wynosiły odpowiednio 0,021±0,002 mg/l. Obserwowane wysokie stężenia N_{og} i P_{og} występujące w badanych, przybrzeżnych wodach plaży w Rzucewie, świadczą o eutotroficznym charakterze strefy przybrzeżnej Zatoki Puckiej, jak również o możliwym dopływie materii organicznej i biogenów z lądu (HELCOM, 2009).

W przypadku form nieorganicznych azotu w badanych próbkach wody morskiej: stężenie $N\text{-}NO_2^-$ wyniosło średnio 0,08±0,06mg N/l, $N\text{-}NO_3^-$- 0,17±0,02mg N/l, a $N\text{-}NH_4^+$- 0,03±0,01mg N/l. W badanej wodzie morskiej większość N_{og} stanowił azot organiczny, co może mieć związek z występowaniem rozkładającego się MOO w strefie przybrzeżnej, który mógł wpłynąć na zwiększenie materii organicznej w wodzie.

Średnie stężenie fosforów w badanej wodzie morskiej, wynosiło 0,56±0,25mg P/l, a więc forma ta stanowiła większość Pog, co może świadczyć o intensywnej mineralizacji materii organicznej w toni wodnej lub uwalnianiu fosforanów z MOO w warunkach ograniczonego natlenienia (Wang i inni, 2025).

Podsumowując, jakość wody morskiej w analizowanym okresie była stabilna, jednak wysoka zawartośc N_{og} i P_{og}, wskazywała na możliwy wpływ dopływu substancji biogennych z lądu lub osadów dennych.

Przez cały okres obserwacji pH odcieków ze złoża A-D utrzymywało się w zakresie zasadowym, przy czym wyższe wartości w większości przypadków, notowano przed zasileniem, a po zasileniu obserwowano ich niewielki spadek. W przypadku pH odcieków ze złoża E–H przed zasileniem pozostawało na stałym, zasadowym poziomie, natomiast po zasileniu odczyn był zwykle wyższy (odwrotnie niż w przypadku odcieków ze złoża A-D), ale również zasadowy.

Średnia wartość pH w badanej wodzie morskiej wyniosła 8,19±0,12, a więc w przypadku odprowadzenia odcieków powstałych w obu złożach do morza ich wpływ na wodę byłby niewielki, ze względu na zbliżony zakres pH obserwowany w odciekach.

Przeprowadzone badania wskazują, że w odciekach bezpośrednio po zasileniu złoża A-D, obserwowano niższe stężenia materii organicznej wyrażone jako ChZT niż w kolejnym miesiącu bezpośrednio przed zasileniem, co wskazuje na wymywanie związków organicznych ze złoża. W większości przypadków w odciekach ze złoża E-H, bezpośrednio po zasileniu również obserwowano niższe stężenia ChZT niż w kolejnym miesiącu bezpośrednio przed zasileniem, co wskazuje na wymywanie związków organicznych ze złoża, podobnie jak w przypadku złoża A-D. Wyjątek stanowią odcieki po zasileniu z sierpnia 2021 roku, gdzie stężenie ChZT wynosiło 787mg O2/l, a w kolejnym miesiącu w odciekach bezpośrednio przed zasileniem, czyli wrześniu 2021 stężenie ChZT wynosiło 238mg O_2/l. Wartości stężenia materii organicznej wyrażonej jako ChZT w odciekach z ZT do przetwarzania osadów ściekowych w danych literaturowych mieszczą się w przedziale 59-98mg O_2/l (Ugetti i inni, 2009). Zarówno w odciekach ze złoża A-D, jak i E-H przed zasileniem (odcieki będące w ZT od czasu poprzedniego zasilenia) obserwowano znacznie wyższe stężenia ChZT. W badanej wodzie morskiej średnie stężenie ChZT (77,9±3,1mg O_2/l), było znacznie niższe niż te w odciekach z obu złóż.

Zakresy stężeń ChzT w odciekach z obu złóż przewyższają wartości ChZT wyznaczone w wodzie morskiej. Jednak ze względu na ich niewielką ilość ładunek dobowy w przypadku odprowadzania odcieków do Morza Bałtyckiego byłby bardzo niski, a więc potencjalny wpływ odcieków na wody Morza Bałtyckiego byłby nieznaczny.

Stężenia poszczególnych forma azotu różniły się między złożem A-D i E-H. W odciekach ze złoża A-D zarówno przed zasileniem, jak i po dominujący był udział azotu azotanowego. W większości okresu badawczego w odciekach ze złoża E-H pobranym bezpośrednio przed świeżym zasileniem, dominującą formą azotu był N_{org}, co może wskazywać na wymywanie N_{org} z materiału przetwarzanego w złożu. W czerwcu 2021 roku zanotowano wzrost udziału $N\text{-}NO_2^-$ w odciekach ze złoża, co może świadczyć o przebiegu pierwszego etapu nitryfikacji w złożu (Connolly i inni, 2004). Dodatkowo stężenia N_{og} w odciekach mieściły się w zakresie od 9,39 do 390mg N/L i były znacząco wyższe niż w wodzie morskiej, w której stężenie N_{og} wynosiło średnio około 4 mg N/L. Oznacza to, że poziom N_{og} w odciekach był od około 2 do blisko 100 razy wyższy niż w wodzie morskiej. Należy jednak pamiętać, że ilości odcieków powstające w pilotażowytm ZT były niewielkie, a więc ładunek dobowy w przypadku odprowadzania odcieków do Morza Bałtyckiego byłby niski, co wiąże się również z potencjalnie niskim wpływem odcieków na środowisko.

W odciekach ze złoża A-D w większości przypadków obserwowano nieznaczny spadek stężenia P_{og} w odciekach pobieranych bezpośrednio przed zasileniem. W czerwcu 2021 roku zaobserwowano wzrost stężenia P_{og} i $P\text{-}PO_4^{3-}$ W tym przypadku wzrost fosforu, może oznaczać jego wypłukiwanie ze złoża, jak również warunki beztlenowe, w których bakterie PAO uwalniają zmagazynowane ortofosforany (Dorofeev i inni, 2020). W odciekach ze złoża E-H ze względu na brak wystarczającej ilości odcieków do badań w celu porównania stężęń przed i po zasileniu trudno jest ocenić zmiany w przypadku fosforu. Jednak mozna zauważyć, spadek stężenia P_{og} i $P\text{-}PO_4^{3-}$ tak jak w próbce odcieków zebranych bezpośrednio przed zasileniem z września, w porównaniu do stężęń odnotowywanych w odciekach bezpośrednio po zasileniu w sierpniu (wyższe wartości), co było prawdopodobnie spowodowane warunkami tlenowymi i zużywaniu przyswajalnych form fosforu przez trzcinę (Ribadiya i Mehta, 2014) oraz akumulacji nierozpuszczalnych form fosforu w złożu

Dodatkowo, w porównaniu do badanych próbek wody morskiej, w których średnie stężenie P_{og} wynosiło około 0,8 mg P/L, odcieki charakteryzowały się zróżnicowanymi stężeniami P_{og}, mieszczącymi się w zakresie od 0,36 do 8,9 mg P/LNależy pamiętać o tym, że ilości powstających odcieków były nieznaczne, a więc potencjalny wpływ odcieków na odbiornik byłby niewielki w przypadku odprowadzenia odcieków do odbiornika.

Stężenia PFAS

Najwyższe sumulowane stężenie związków PFAS w wodzie morskiej z Rzucewa zaobserwowano w kwietniu 2021 roku (239,16ng/l), a najniższe w maju (75,89ng/l). Według Zhao i inni (2017b) w Morzu Bohajskim stężenia sumaryczne PFAS wynosiły od 3,9 do 118 ng/l, a w Morzu Żółtym i od 1,7 do 12 ng/l, a więc obserwowane stężenia PFAS w wodzie morskiej z Rzucewa okresowo przewyższają wartości znalezione w literaturze.

Występowanie PFAS w wodzie morskiej ma pochodzenie antropogeniczne. Związki te są powszechnie używane w przemyśle i poprzez spływ powierzchniowy, spływ rzeczny jak również depozycję atmosferyczną czy bezpośrednie źródła morskie trafiają do mórz. Występowanie wyższych stężeń PFAS może więc oznaczać krótkotrwały napływ tych związków do strefy przybrzeżnej np. w wyniku aktywności rekreacyjnej lub emisji punktowej wiosną (Chen i inni, 2025). PFOA, znaleziony w każdej z próbek wody jest jednym z lepiej poznanych związków PFAS, który ze względu na swoje właściwości: dobra hydrofilowość, wysoka trwałość, a więc również zdolność do długodystansowego transportu występuje głównie w fazie rozpuszczonej (Alam i inni, 2025).

Analiza wykazała obecność wielu związków PFAS w wodzie morskiej w Rzucewie, przy czym najwyższe stężenia odnotowano dla PFOA, PFBA, PFHpA i PFDS. Obecność tych związków oraz ich sezonowe zróżnicowanie wskazują na antropogeniczne źródła zanieczyszczenia.

W przypadku odcieków ze złoża A-D i E-H skumulowane stężenia PFAS były zdecydowanie wyższe niż znajdowane w wodzie morskiej.

Najwyższe skumulowane stężenia PFAS oznaczono w przypadku odcieków ze złoża E-H, gdzie w czerwcu zaobserwowano stężenie 9495,53ng/l i występowało 10 na 17 oznaczanych związków, przy czym dominował PFOA, PFHpA oraz PFBA. PFOA dominował również wśród oznaczanych związków PFAS w wodzie morskiej, a więc jego występowanie w odciekach może być bezpośrednio związane z materiałem MOO. Odcieki pobierano do badań bezpośrednio po zasileniu świeżym materiałem. Zaobserwowane wysokie stężenia związków PFAS mogą wynikać z faktu, że od września 2020 r. odcieki nie były pobierane, ponieważ w większości przypadków nie występowały. W konsekwencji po ponownym zasileniu mogło dojść do wymycia związków, które akumulowały się w złożu przez okres około 8 miesięcy.

W przypadku odcieków ze złoża A-D stężenia PFAS były zdecydowanie niższe, w maju tylko jeden z oznaczanych związków- PFHxA występował w odciekach w stężeniu 0,86ng/l, a w czerwcu zaobserwowano wzrost skumulowanych stężeń do 574,76ng/l, ze zdecydowaną dominacją PFNA.

W przypadku gdyby odcieki z pilotażowego ZT miały być odprowadzane do wód morskich, mogłyby być stanowić źródło PFAS. Skumulowane stężenia PFAS w odciekach z czerwca zarówno ze złoża A-D i E-H złóż znacząco przewyższają stężenia PFAS znajdowane w wodzie morskiej (Zhao i inni, 2017b). Jednak należy zaznaczyć, że podczas eksploatacji złoża zaobserwowano niewielkie ilości odcieków, a w większości przypadów ich brak, a więc w przypadku odprowadzenia odcieków do jakiegokolwiek odbiornika należy uwzględnić bardzo niewielki ładunek. W przypadku oceny stężeń PFAS potrzebne są dalsze badania, zawierające większą ilość powtórzeń i próbek, aby dokonać charakterystyki odciku pod względem tego mikrozanieczyszczenia.

Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów

Wzrost liczby *E. coli* w wodzie morskiej w czerwcu może być związany z większym dopływem zanieczyszczeń pochodzenia kałowego, intensyfikacją aktywności rekreacyjnej lub spływem powierzchniowym po opadach (Maipa i inni, 2001).

W przypadku liczby bakterii z grupy coli, najwyższą zawartość odnotowano w maju , co może świadczyć o okresowym zwiększeniu dopływu materii organicznej lub fekalnej. W czerwcu i lipcu poziomy były niższe.

W przypadku bakterii z rodzaju *Clostridium*, których obecność może wskazywać na długotrwałe i przetrwałe zanieczyszczenie kałowe, w kwietniu odnotowano ich najwyższą zawartość. W maju i czerwcu ich liczebność była poniżej granicy wykrywalności, co wskazuje na brak świeżego czy

utrzymującego się skażenia w tym okresie. W lipcu natomiast zaobserwowano wzrost do poziomu rzędu 10^1NPL/l, co może świadczyć o incydentalnym dopływie zanieczyszczeń kałowych, zarówno świeżych, jak i tych o charakterze przetrwałym (Silva i inni, 2025).
W maju ogólna liczba bakterii w wodzie morskiej była najwyższa, co może być efektem intensywnego namnażania mikroflory saprotroficznej w cieplejszych warunkach, wzrostu zawartości materii organicznej w wodzie oraz potencjalnego napływu mikroorganizmów ze źródeł lądowych (Hafza i inni, 2024).
Z kolei ogólna liczba grzybów we wszystkich analizowanych miesiącach (kwiecień-lipiec) była poniżej granicy wykrywalności, co może wynikać z ich niskiej liczebności w środowisku morskim oraz krótkiego czasu przeżycia w wodzie słonej.

W przypadku odcieków ze złoża A-D i E-H pobieranych przed zasileniem w kwietniu stwierdzono ich najwyższą liczebność rzędu 10^7NPL/l. W maju i czerwcu w odciekach pobranych ze złoża A-D oraz E-H miesiąc po zasileniu odnotowano niższą liczba *E. coli* rzędu 10^2 NP/l, co może sugerować skuteczną redukcję wskaźników mikrobiologicznych w wyniku działania filtracyjnego złoża lub postępującego rozkładu materiału (Kadlec i Wallace, 2009).
W przypadku liczby bakterii z grupy coli w kwietniu w odciekach pobranych bezpośrednio przed zasileniem złoża świeżym materiałem odnotowano ich najwyższą liczebność (A-D i E-H), równą wartości przypisanej do *E. coli,* co może wskazywać na zanieczyszczenie kałowe.
W przypadku bakterii z rodzaju *Clostridium*, w odciekach pochodzących ze złoża E-H pobranych przed zasileniem świeżym materiałem w czerwcu odnotowano ich największą liczebność wyższą o rząd wielkości niż w przypadku odcieków ze złoża A-D z tego samego okresu.
W przypadku ogólnej liczby bakterii w odciekach przed zasileniem w maju stwierdzono ich najwyższą liczebność w odciekach ze złoża zarówno A-D jak i E-H, co może być związane z pierwszym poborem odcieków w 2021 roku (okres przerwy wynosił 6 miesięcy- od października 2020 roku) Jeśli chodzi o obecność grzybów, ich najwyższą liczebność odnotowano w czerwcu przed zasileniem w odciekach ze złoża A-D.

Na podstawie przedstawionych wyników można wskazać, że odcieki z pilotażowego ZT mogą stanowić istotne, choć zmienne w czasie źródło oddziaływania na jakość mikrobiologiczną wód morskich.
Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na wysokie liczebności mikroorganizmów wskaźnikowych w odciekach przed zasileniem złoża świeżym materiałem, szczególnie w przypadku bakterii, takich jak *E.coli* oraz bakterii z grupy coli. Ich obecność na poziomie rzędu 10^7NPL/L wskazuje na potencjalne zanieczyszczenie kałowe i może prowadzić do pogorszenia jakości sanitarnej wód odbiornika w przypadku ich odprowadzania bez odpowiedniego oczyszczenia. Należy jednak zaznaczyć, że takie wysokie liczebności *E. coli* i bakterii z grupy coli, występowały w kwietniu 2021 roku, a więc prawdopodobnie były następstwem skumulowania się tych bakterii w systemie od czasu ostatniego poboru odcieków, który odbył się w październiku 2020 roku. W kolejnych miesiącach badań liczebność *E. coli* była na poziomie rzędu 10^2-10^3NPL/l, co stanowi zawartość oznaczaną w próbkach wody morskiej z Rzucewa.

W kontekście bakterii przetrwalnikujących z rodzaju Clostridium, ich obecność w odciekach, może wskazywać na, zachodzenie procesów beztlenowych w złożu, zwłaszcza w głębszych warstwach, gdzie dostęp tlenu jest ograniczony, bądź na możliwość wprowadzenia do złoża bardziej trwałych form zanieczyszczeń kałowych np. z kompostem, który powstał w wyniku przeróbki osadów ściekowych z OŚ.
Istotnym aspektem jest również ogólna liczba bakterii w odciekach. Wysokie wartości obserwowane w maju mogą przyczyniać się do wzrostu liczby mikroorganizmów saprotroficznych w wodach odbiornika, co z kolei może wpływać na intensyfikację procesów rozkładu materii organicznej oraz lokalne zmiany warunków tlenowych. Jednakże brak wykrywalnych ilości grzybów w wodzie morskiej, przy jednoczesnym ich występowaniu w odciekach, sugeruje, że środowisko słonowodne

ogranicza ich przeżywalność, w związku z tym oraz niewielką ilością odcieków powstających w pilotażowym ZT, można przyjąć że ich potencjalny wpływ na odbiornik byłby prawdopodobnie niewielki.

Toksyczność

Uzyskane w kwietniu ujemne wyiki toksyczności ogólnej dla próbek wody morskiej w teście Microtox, wskazują na wyraźny efekt stymulujący bioluminescencję bakterii. Jednak dla jednego ze stężeń (10%) uzyskany wynik 23% inhibicji, może wskazywać na niewielką toksyczność. Test z *Artemia salina* potwierdził brak toksyczności próbek. W maju również odnotowano ujemne wartości toksyczności ogólnej, co zinterpretowano jako zjawisko hormezy, czyli łagodnej stymulacji biologicznej przy niskim poziomie stresora. W tym miesiącu także próbka wody morskiej została zaklasyfikowana jako nietoksyczna, co potwierdziła również zerowa śmiertelność w teście z wykorzystaniem *Artemia salina*. W czerwcu zaobserwowano bardziej wyraźny efekt stymulujący, co wskazuje na silne wzmocnienie luminescencji bakterii. Uznano to za efekt braku toksyczności, a wręcz pozytywnego wpływu próbki na organizmy testowe. Test z *Artemia salina* potwierdził brak toksyczności zerową śmiertelnością testowanych organizmów. W lipcu wartości toksyczności były niskie, jednak zaobserwowano zjawisko hormezy, przy czym najwyższa odnotowana toksyczność pojawiła się dla stężenia 40% i wyniosła 16% po 15 minutach. Pomimo tego, próbka również została oceniona jako nietoksyczna, co potwierdził również brak śmiertelności *Artemia salina*.

Uzyskane wyniki wskazują, że próbki wody morskiej charakteryzowały się brakiem toksyczności w całym analizowanym okresie badawczym, co potwierdzono zarówno w teście Microtox, jak i w teście przeżywalności *Artemia salina*. Ujemne wartości toksyczności obserwowane w teście Microtox świadczą o występowaniu zjawiska hormezy, polegającego na stymulacji aktywności metabolicznej organizmów testowych przy niskim poziomie stresora. Sporadyczne dodatnie wartości inhibicji nie wpływały istotnie na ogólną ocenę próbek.

W przypadku odcieków ze złoża A-D w kwietniu, próbki wykazywały niską toksyczność (Biedroń i inni, 2016; https://www.modernwater.com/wp-content/uploads/2022/09/MW-Microtox-Acute-Toxicity-Manual-Brochure-WEB.pdf). W teście z *T. platyurus* nie odnotowano śmiertelność, co również potwierdza nietoksyczność próbek. Dla złoża E-H wartości toksyczności ogólnej, wskazały na zjawisko hormezy i brak toksyczności; nie stwierdzono również negatywnego wpływu na *T. platyurus*.

W maju nastąpił wyraźny spadek toksyczności zarówno w odciekach ze złoża A-D jak i E-H, co również wskazuje na zjawisko hormezy i nietoksyczność próbek (Drzymała i Kalka, 2020). Jednak w teście z *T. platyurus* odcieki ze złoża A-D wykazały 55% śmiertelności, co pozwoliło sklasyfikować próbkę jako średnio toksyczną (EC_{50}=92,6%), natomiast odcieki ze złoża E-H wykazały już pełną śmiertelność (100%) i EC_{50} wyniosło 51,4%, co oznacza wyraźne działanie toksyczne.

W czerwcu toksyczności ogólne wyznaczona na podstawie testu Microtox, odcieków z obu złóż były ujemne, jednocześnie wykazując stymulację świecenia bakterii i brak toksyczności. W teście z *T. platyurus* próbka A-D wykazała 38,1% śmiertelności i EC_{50}=100%, co oznacza słabą toksyczność, natomiast próbka E-H wykazała 65% śmiertelności i EC_{50}=76,1%, co klasyfikuje ją jako toksyczną (Hao i inni, 1996). W przypadku organizmu *Heterocypris incongruens* nie stwierdzono istotnych efektów toksycznych w żadnej z analizowanych próbek odcieków. Nie odnotowano śmiertelności organizmów, a obserwowane zmiany wzrostu były minimalne i mieściły się w zakresie naturalnej zmienności. Uzyskane wyniki wskazują na brak negatywnego wpływu badanych odcieków na rozwój i przeżywalność tego organizmu, co świadczy o ich nietoksycznym charakterze w odniesieniu do *H. incongruens*.

Zatem wyniki badań odcieków ze złóż A-D i E-H wskazują na niską toksyczność bądź jej brak w teście Microtox oraz niewielkie oddziaływanie toksyczne na małżoraczki *Heterocypris incongruens*. Natomiast test z larwami *Thamnocephalus platyurus* wykazał wyższą wrażliwość, zwłaszcza w maju i czerwcu, kiedy to odnotowano umiarkowaną do wysokiej toksyczności w przypadku próbki ze złoża

E-H. Test ten wydaje się być ze wszystkich zastosowanych najbardziej wrażliwy na substancje zawarte w odciekach. *Thamnocephalus platyurus* jest organizmem bardzo wrażliwym na obecność jonów w roztworze, co mogło być przyczyną obserwowania podwyższonej toksyczności. Wydaje się, że właśnie ten test najlepiej różnicuje badane próbki i najbardziej odpowiednim do prowadzenia ewentualnych badań ekotoksyczności w przyszłości (Dutka i inni, 1983). W przypadku testu z *Heterocypris incongruens,* organizmy inkubowane wraz z próbkami przez 6 dni nie zmieniły w sposób istotny swoich rozmiarów (zmiana do 3%), co oznacza, że próbki te ani nie hamują rozwoju organizmów ani go nie stymulują. W teście nie zaobserwowano również śmiertelności organizmów, co oznacza brak toksyczności dla *H.incongruens.*

Na podstawie przeprowadzonych badań toksykologicznych można stwierdzić, że potencjalny wpływ odcieków ze złóż A-D oraz E-H na środowisko wód morskich jest zróżnicowany i zależny od rodzaju zastosowanego testu.

Wyniki uzyskane w teście Microtox wskazują na brak toksyczności odcieków, a nawet występowanie efektu stymulacyjnego, sprzyjających aktywności metabolicznej bakterii. Tego typu wyniki sugerują, że w przypadku kontaktu odcieków z wodą morską nie powinno dochodzić do bezpośredniego zahamowania aktywności mikroorganizmów odpowiedzialnych za podstawowe procesy biochemiczne w środowisku.

Jednakże wyniki testów z organizmami wyższymi, w szczególności z larwami *Thamnocephalus platyurus*, wskazują na możliwość występowania efektów toksycznych, co może sugerować obecność substancji rozpuszczonych w odciekach, które pomimo braku wyraźnego wpływu na mikroorganizmy, mogą oddziaływać negatywnie na bardziej wrażliwe organizmy wodne. Potencjalnym czynnikiem wpływającym na obserwowaną toksyczność może być również podwyższona zawartość jonów lub innych składników mineralnych, które w warunkach środowiska wodnego mogą powodować stres osmotyczny u organizmów.

Jednocześnie brak istotnych efektów toksycznych w teście z *Heterocypris incongruens* wskazuje, że ewentualny negatywny wpływ odcieków na środowisko morskie może być ograniczony i nie prowadzi do jednoznacznie szkodliwego oddziaływania na wszystkie grupy organizmów. Sugeruje to, że w warunkach rzeczywistych, przy uwzględnieniu rozcieńczenia odcieków w wodzie morskiej, ich wpływ może ulegać dalszemu osłabieniu.

Odcieki z obu złóż nie wykazują istotnego potencjału toksycznego w odniesieniu do mikroorganizmów oraz części organizmów wodnych, jednak wyniki uzyskane dla *Thamnocephalus platyurus* wskazują na możliwość występowania lokalnych i krótkotrwałych efektów toksycznych. W związku z tym, choć ogólny wpływ odcieków na środowisko wód morskich można ocenić jako ograniczony, wskazane jest uwzględnienie ich potencjalnego oddziaływania w kontekście organizmów bardziej wrażliwych oraz dalsze monitorowanie ich składu i właściwości.

7.6. Ocena procesów zachodzących w ZT

W celu dokonania oceny procesów zachodzących w pilotażowym ZT, analizowano (1) podstawowe parametry jakości odcieków, takie jak np. pH, formy azotu, zawartość materii organicznej wyrażona jako ChZT, (2) mikrobiologiczną materiału z profilu pionowego ZT z zastosowaniem sekwencjonowania genu 16S rRNA, oraz (3) wyniki jakości materiału przetwarzanego w ZT tj. zmiany suchej masy i materii organicznej.

Podstawowe parametry jakości odcieków

Wartości pH w odciekach ze złoża A-D i E-H zarówno przed zasileniem jak i po były odpowiednie dla procesu nitryfikacji.

Rys. 7.9 przedstawia udział procentowy poszczególnych form azotu w odciekach ze złoża A-D bezpośrednio a) przed i b) po zasileniu oraz w odciekach ze złoża E-H c) przed i d) po zasileniu, w latach 2020-2022, w okresie zasileń złoża. Analizie poddano: N_{org} ,$N\text{-}NO_3^-$, $N\text{–}NH_4^+$ oraz $N\text{-}NO_2^-$.



*l.m.- brak materiału

Rys. 7.9 Udział procentowy poszczególnych form azotu w odciakach ze złoża A-D bezpośrednio a) przed i b) po zasileniu oraz w odciekach ze złoża E-H c) przed i d) po zasileniu, w latach 2020–2022, w okresie zasileń złoża

Od maja do lipca 2020 roku najwyższy udział w odciekach pobranych bezpośrednio przed zasileniem złoża A-D, miał N-NO_3^-, należy przypuszczać, że w złożu panowały warunki tlenowe i proces nitryfikacji zachodził prawidłowo (Connolly i inni, 2004).AkW okresie od sierpnia w do października 2020 roku zanotowano spadek N-NO_3^- i wzrost form N_{org}. W kwietniu i maju 2021 roku sytuacja była podobna: N_{org} stanowił największy udział N_{og}. Prawdopodobnie było to związane ze zwiększonym poborem form łatwo przyswajalnych przez trzcinę, bądź zahamowaniem amonifikacji i nitryfikacji. Może to również wiązać się z wypłukiwaniem form N_{org} z materiału przetwarzanego w złożu (Hosomii inni, 2002). W okresie od czerwca do września 2021 roku i w sierpniu 2022 roku natomiast zanotowano ponownie wysoki udział N-NO_3^-, co może świadczyć o zachodzącym procesie nitryfikacji. Dodatkowo w sierpniu 2022 roku odnotowano również wzrost N-NO_3^-, jednak jego udział stanowił <10%.

W przypadku odcieków pobieranych natychmiast po zasileni złoża A-D w kwietniu, czerwcu oraz lipcu 2020 roku, jak również w sierpniu 2021 roku najwyższy udział N_{og} stanowił N-NO_3^- , co może świadczyć o dobrym natlenieniu. W maju 2020 roku odnotowano zwiększony udział N-NH_4^+ poniżej 20%, kolejno N-NO_3^- około 40% i największy udział N_{org} >40%, co może wskazywać na dopływ materii organicznej o wysokiej zawartości związków azotu oraz o wcześniej przebiegającym procesie nitryfikacji. W sierpniu i wrześniu 2020 oraz maju i czerwcu 2021 jak również sierpniu 2022 roku największy udział N_{og} wykazywał N_{org}, co zdaje się być normalne w odciekach pobranych bezpośrednio po zasileniu złoża świeżym materiałem.

Porównując udział procentowy form azotu w odciekach ze złoża A-D pobieranych bezpośrednio przed zasileniem świeżym materiałem (a więc będących w złożu od czasu poprzedniego zasilenia) i bezpośrednio po zasileniu (świeże odcieki), można stwierdzić że w odciekach pobieranych bezpośrednio przed kolejnym zasileniem widać wzrost udziału N-NO_3^- w azocie ogólnym. Np. w czerwcu 2020 roku N-NO_3^- stanowił ok. 90% N_{og} w odciekach pobranych przed zasileniem, a w odciekach pobranych bezpośrednio po zasileniu w maju stanowił około 40%. Podobną sytuację zaobserwowano w czerwcu 2021 roku, gdzie N-NO_3^- w odciekach pobranych bezpośrednio przed zasileniem stanowi około 90%, a w odciekach pobranych po zasileniu w maju 2021 roku stanowił on niecałe 10%. Pokazuje to, że w próbki są dobrze natlenione a w okresach między zasileniami zachodzi proces nitryfikacji.

W maju i czerwcu i październiku 2020 roku oraz sierpniu 2021 roku w odciekach ze złoża E-H odnotowano największy udział N-NO_3^-. W lipcu 2020 roku oraz czerwcu 2021 roku przeważającą formą azotu w odciekach był N_{org}.

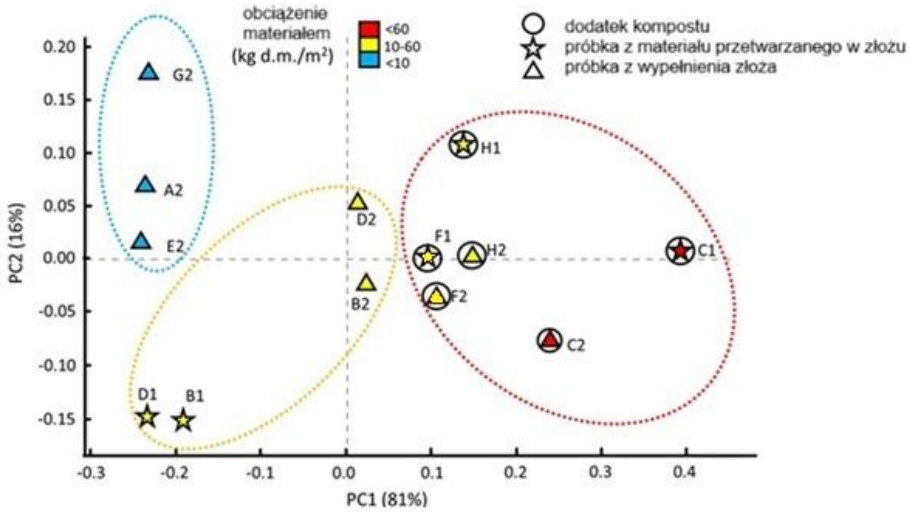
Porównując udział procentowy form azotu w odciekach ze złoża E-H pobieranych bezpośrednio przed zasileniem świeżym materiałem (a więc będących w złożu od czasu poprzedniego zasilenia) i bezpośrednio po zasileniu (świeże odcieki), można stwierdzić, że w odciekach pobieranych bezpośrednio przed kolejnym zasileniem widać wzrost udziału N_{org} w N_{og}, co może świadczyć o wymywaniu organicznych form azotu z materiału przetwarzanego w złożu (Brix, 2017). Należy tutaj zaznaczyć, że złoże E-H było złożem słabiej obciążonym materiałem i w 2020 roku jedynie jednak kwatera (F) była zasilana mieszanką MOO+K, co mogło mieć wpływ na niedostateczną ilość związków azotowych dla rozwoju trzciny i kolejno wzmożony pobór w całym okresie badań.

Skład społeczności bakteryjnej, a procesy w ZT

Skład społeczności bakteryjnych w różnych kwaterach wskazał na złożony i dynamiczny ekosystem mikroorganizmów, którego struktura znacząco różni się w zależności od specyficznych warunków danej kwatery.

Zmienność ta jest szczególnie wyraźna na poziomie rodzaju, w porównaniu do poziomu typu, co podkreśla reakcje populacji drobnoustrojów na czynniki, takie jak obciążenie złoża czy dodatek kompostu. Rys. 7.10 pokazuje zróżnicowanie struktury zbiorowisk bakteryjnych pomiędzy analizowanymi próbkami materiłu z profilu pionowego ZT. Skład zbiorowisk bakteryjnych różnił się

istotnie pomiędzy analizowanymi kwaterami i zależał od obciążenia złoża, pochodzenia próbki (materiał przetwarzany/wypełnienie złoża- filtr) oraz w zależności od dodatku kompostu.



Rys. 7.10 Zróżnicowanie struktury zbiorowisk bakteryjnych pomiędzy próbkami materiału z profilu pionowego złoża analizowane za pomocą PCA danych sekwencjonowania 16S rRNA na poziomie rodzaju

W analizie PCA wyróżniono trzy wyraźne grupy, głównie na podstawie wielkości obciążenia materiałem. Pierwsza grupa obejmowała wyłącznie wspólnoty bakteryjne wyizolowane z próbek wypełnienia ZT- filtra i z kwater o obciążeniu <10 kg s.m./m² (A2, E2, G2). Druga grupa składał się z próbek z kwater o umiarkowanym obciążeniu materiałem (10-60 kg s.m./m²) (B1, B2, D1, D2), które dodatkowo tworzyły podgrupy w zależności od pochodzenia- próbki z materiału przetwarzanego w kwaterach (B1, D1) różniły się od próbek z wypełnienia ZT- filtra (B2, D2). Trzecia grupa obejmowała głównie próbki z kwater o najwyższych (C1, C2) i umiarkowanych obciążeniach (F1, F2, H1, H2). Zastosowanie kompostu uznano jednak za dodatkowy czynnik różnicujący grupowanie (C1, C2, F1, F2, H1, H2).

Skład bakteryjny materiału przetwarzanego i próbek z wypełnienia ZT z tej samej kwatery był podobny, co sugeruje, że procesy mikrobiologiczne zachodzące w tych dwóch środowiskach są ze sobą ściśle powiązane.

Rodzaj *Bacillus* okazał się najbardziej dominującym taksonem we wszystkich badanych społecznościach bakteryjnych. Bakterie tego rodzaju są powszechnie zaangażowane w obieg składników odżywczych oraz rozkład materii organicznej zarówno w środowiskach naturalnych (Saxena i inni, 2020), jak i sztucznych (Kowal i inni, 2021), i są często wykorzystywane w bioaugmentacji w celu zwiększenia efektywności procesów oczyszczania (Vaithyanathan i inni, 2021). *Bacillus spp.* posiadają liczne cechy metaboliczne, m.in. zdolność do wiązania azotu atmosferycznego, rozpuszczania i mineralizacji fosforu i innych składników odżywczych, produkcji fitohormonów, sideroforów, związków przeciwbakteryjnych i enzymów hydrolitycznych, a także wysoką tolerancję na stres środowiskowy (Goswami i inni, 2016). W niniejszym badaniu przedstawiciele *Bacillus* dominowali w kwaterach o najwyższych obciążeniach (>40kg s.m./m²), natomiast w próbie kontrolnej i przy najniższych obciążeniach ich udział był znikomy i nie przekraczał 1% społeczności bakteryjnej. Wskazuje to, że *Bacillus* preferuje środowiska bogate w materię organiczną, prawdopodobnie dzięki zdolności do efektywnego rozkładu złożonych związków organicznych obecnych w surowym MOO . Metaboliczna wszechstronność tego rodzaju pozwala mu degradować szerokie spektrum materii organicznej, co czyni go dobrze przystosowanym do środowisk o wysokiej zawartości składników odżywczych. Ponadto, stwierdzono umiarkowaną korelację między obecnością *Bacillus*, a dodatkiem kompostu, co wskazuje, że bakterie te występują naturalnie w ZT i że ich wzrost jest stymulowany przez zwiększoną dostępność związków

organicznych. Zależność ta potwierdza zdolność adaptacyjną tego rodzaju oraz jego kluczową rolę w rozkładzie materii organicznej i obiegu składników odżywczych.

Przedstawiciele rodzajów *Quadrisphaera*, *Devosia* i *Mycobacterium* byli równomiernie rozmieszczeni we wszystkich analizowanych kwaterach, niezależnie od dodatku kompostu. Wskazuje to, że mogą one odgrywać istotną rolę w funkcjonalnej integracji społeczności bakteryjnej w ZT. *Quadrisphaera* jest mniej poznanym rodzajem bakterii, jednak łączy się ją z rozkładem złożonych związków organicznych, szczególnie w środowiskach o wysokim stężeniu materii organicznej, takich jak osady czynne (Kim i inni, 2022). W procesie mineralizacji MOO może ona uczestniczyć w degradacji polisacharydów i innych złożonych cząsteczek, wspierając cykl składników odżywczych oraz rozwój innych mikroorganizmów. *Devosia* natomiast jest znana z udziału w cyklu azotu, zwłaszcza w wiązaniu azotu atmosferycznego do form przyswajalnych przez rośliny, takich jak amoniak (Talwar i inni, 2020). Często współwystępuje z korzeniami roślin, wspomagając ich wzrost poprzez produkcję fitohormonów i zwiększenie dostępności składników pokarmowych, m.in. fosforu. *Mycobacterium* to zróżnicowany rodzaj bakterii, obejmujący zarówno gatunki chorobotwórcze, jak i niepatogenne. Te ostatnie w środowisku glebowym uczestniczą w rozkładzie złożonych związków organicznych (w tym węglowodorów) i mogą brać udział w procesach remediacji gleb (Walsh i inni, 2019), a także współdziałać z innymi mikroorganizmami i roślinami w celu poprawy zdrowia i żyzności gleby (Wang i inni, 2022). Ich odporność na warunki stresowe pozwala im zasiedlać i funkcjonować w szerokim zakresie środowisk.

Podsumowując, Quadrisphaera, Devosia i Mycobacterium mogą odgrywać ważne role w ZT- uczestnicząc w rozkładzie materii organicznej, wiązaniu azotu, rozpuszczania fosforu oraz biodegradacji zanieczyszczeń.

Rodzaje *Paenibacillus*, *Compostibacillus humi* oraz *Ureibacillus* były bardziej obecne w wariantach z dodatkiem kompostu (C, F, H) oraz przy wyższych obciążeniach materiałem. Wskazuje to, że bakterie te są silnie związane z obecnością łatwo dostępnych składników organicznych. Ich niska liczebność w wariantach o minimalnym dodatku MOO sugeruje, że są one wyspecjalizowane do warunków bogatych w materię organiczną. Prawdopodobne jest również, że kompost stanowił źródło inokulum dla tych taksonów. Bakterie te znane są z pozytywnego wpływu na zdrowie gleby, cykl składników pokarmowych, wzrost roślin i procesy kompostowania (Harirchi i inni, 2022). Ich obecność w wariantach z dodatkiem kompostu wskazuje na jego rolę nie tylko jako źródła składników pokarmowych, lecz także jako nośnika mikroorganizmów, które kształtują skład i funkcję społeczności mikrobiologicznych w pilotażowym ZT.

Rodzaj *Arthrobacter* był drugim pod względem liczebności, jednak jego wysoka obecność ograniczała się głównie do kwater G2 i A2, przy niskich obciążeniach (<10kg s.m./m²). Bakterie te znane są ze swojej odporności i zdolności do rozkładu związków organicznych w glebie (Wackett, 2016). W badaniach zaobserwowano, że *Arthrobacter* był wypierany przez *Bacillus* w warunkach wyższego obciążenia organicznego.

Podobne wzorce występowały w przypadku rodzajów *Pseudoarthrobacter*, *Nocardioides*, *Sphingomonas* i *Iamia*. Dominowały one w próbkach kontrolnych i przy niskich obciążeniach, co wskazuje na ich przystosowanie do ubogich w składniki środowisk, jednak ich liczebność malała w obecności bakterii lepiej przystosowanych do bogatych w materię organiczną warunków.

Jakość materiału przetwarzanego a procesy zachodzące w ZT

Na podstawie wzrostu zawartości suchej masy można stwierdzić, że proces odwadniania zachodzi efektywnie, natomiast obserwowany spadek zawartości materii organicznej wskazuje na przebieg procesów mineralizacji. Szczegółowe omówienie tych dwóch procesów zostało przedstawione w *7.1 Ocena procesu odwadniania* i *7.2 Ocena procesu mineralizacji.*

Podsumowanie

Przez cały okres badań pH odcieków utrzymywało się na poziomie lekko zasadowym (ok. 7–8,5), co sprzyjało procesom tlenowym, w tym nitryfikacji. Wysokie wartości ChZT wskazywały na

dużą zawartość materii organicznej oraz jej stopniowe wypłukiwanie z materiału. Spadek ChZT po zasileniu potwierdzał wymywanie łatwo rozpuszczalnych frakcji organicznych.
Dominującą formą azotu w odciekach obu złóż był $N\text{-}NO_3^-$, co świadczy o zachodzącej nitryfikacji i dobrym natlenieniu złóż. Po zasileniu zwiększał się udział azotu organicznego i amonowego, co wynikało z dopływu świeżego materiału bogatego w związki organiczne. W złożu E-H okresowo obserwowano wysoki udział Norg, sugerujący intensywne wypłukiwanie frakcji organicznych oraz wolniejszą nitryfikację. Przejściowy wzrost NO_2^- w czerwcu 2021 mógł wskazywać na chwilowe zaburzenia drugiego etapu nitryfikacji.
Stężenia P_{og} i $P\text{-}PO_4^{3-}$ były zmienne. Spadek fosforu przed kolejnym zasileniem wskazywał na jego pobór przez rośliny oraz sorpcję w warstwie filtracyjnej. Natomiast okresowy wzrost stężenia fosforu, szczególnie w czerwcu 2021 w złożu A-D, mógł być związany z czasową mobilizacją $P\text{-}PO_4^{3-}$w warunkach beztlenowych.

Analiza społeczności bakteryjnych ujawniła dominację trzech typów mikroorganizmów: Firmicutes, Proteobacteria i Actinobacteriota.
Najbardziej obciążone kwatery oraz warianty z dodatkiem kompostu charakteryzowały się przewagą Firmicutes, zwłaszcza rodzaju Bacillus, który pełnił kluczową rolę w degradacji materii organicznej i obiegu składników odżywczych. Jego wysoka liczebność potwierdza intensywne procesy hydrolizy złożonych frakcji organicznych przetwarzanego materiału oraz korzystne warunki środowiskowe dla tego rodzaju.
Przy niższych obciążeniach dominowały *Proteobacteria* i *Actinobacteriota*, reprezentowane m.in. przez rodzaje *Arthrobacter, Pseudoarthrobacter*, *Nocardioides* czy *Sphingomonas*. Są to mikroorganizmy preferujące środowiska o mniejszym dopływie świeżej materii organicznej, co podkreśla ich rolę w stabilnych, mniej obciążonych częściach złoża.
Rodzaje *Quadrisphaera*, *Devosia i Mycobacterium* występowały równomiernie we wszystkich kwaterach co świadczy o ich kluczowej funkcji w utrzymaniu równowagi ekosystemu mikrobiologicznego, obejmującej degradację związków organicznych, udział w cyklu azotu oraz potencjalną mineralizację fosforu.

Zintegrowana analiza parametrów odcieków oraz składu mikrobiologicznego wskazuje, że w złożu zachodzą procesy typowe dla systemów hydrofitowych:
-tlenowy rozkład materii organicznej, intensyfikowana przez bakterie *Bacillus* oraz inne *Firmicutes*,
- nitryfikacja, wspierana przez obecność taksonów nitryfikacyjnych (Nitrosospira, *Nitrospira*),
-wypłukiwanie i mineralizacja N_{org}, szczególnie widoczne w złożu E-H,
-akumulacja oraz okresowe uwalnianie fosforu, zależne od warunków redoks,

Pilotażowe ZT funkcjonowało jako aktywne złoże, w którym zachodzi równoczesny rozkład materii organicznej, nitryfikacja, akumulacja i mobilizacja związków biogennych oraz rozwój zróżnicowanych społeczności mikroorganizmów.

Rozdział 8. Podsumowanie i wnioski

Podstawowym celem niniejszej rozprawy była ocena możliwości zastosowania ZT do przetwarzania materiału organicznego pochodzenia morskiego (MOO) oraz mieszanki MOO z kompostem (MOO+K).

W odpowiedzi na postawione pytania naukowe sformułowano następujące wnioski :

1. Wyniki badań wykazały istotny wzrost suchej masy w materiale przetwarzanym, zarówno w PMOO, jak i PMOO+K, w ZT. Najwyższe wartości suchej masy uzyskiwane były bezpośrednio po pierwszych zasileniach kwater. Zawartość suchej masy w materiale przetwarzanym w pilotażowym ZT, w porównaniu do zawartości suchej masy w surowym MOO, wskazuje na możliwość odwadniania MOO w tego typu obiekcie. Średnie zawartości suchej masy dla 3-letniego okresu badań potwierdzone w PMOO i PMOO+K (45,5%-66,8%) są wyższe od wartości podanych w literaturze dla osadów ściekowych przetwarzanych w ZT (P.N.1).

2. W trakcie procesu przetwarzania MOO i MOO+K w ZT odnotowano spadek zawartości materii organicznej w porównaniu do wartości tego parametru w surowym MOO. Obserwowane zawartości materii organicznej w materiale przetwarzanym w kwaterach pilotażowego ZT zazwyczaj mieściły się w typowych zakresach dla ustabilizowanych osadów ściekowych, a w niektórych przypadkach (PMOO, kwatera A i B) zawartość materii organicznej była nawet niższa (<41% s.m.). Obserwowane zmiany potwierdzają, że pilotażowe ZT wspiera proces mineralizacji materii organicznej, co przebiega zgodnie z mechanizmami znanymi ze mineralizacji osadów ściekowych w tego typu obiektach (P.N.2).

3. Podczas przetwarzania MOO i MOO+K w ZT zawartość N_{Kj} i P_{og} przyjmowała wartości typowe dla materiałów o potencjale nawozowym. Dodatek kompostu w PMOO+K zwiększał początkowo zawartość związków biogennych, zwłaszcza w pierwszym roku pracy złoża. Związki azotu i fosforu występowały przede wszystkim w materiale przetwarzanym (niskie zawartości w filtrze), co świadczy o ich niskiej mobilności i minimalnym ryzyku migracji w głąb profilu złoża. Materiał przetwarzany w ZT wykazuje właściwości biogenne zbliżone do osadów ściekowych po ZT (P.N.3).

4. Przeprowadzona analiza mikrozanieczyszczeń wykazała, że zawartości metali ciężkich w materiale PMOO i PMOO+K nie przekraczały wartości dopuszczalnych dla materiałów wprowadzanych do gleby zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi. Stężenia metali ciężkich wykazywały umiarkowaną sezonową zmienność i były wyższe w kwaterach z kompostem. W badanym materiale nie stwierdzono obecności WWA ani pestycydów (z wyjątkiem jednorazowego wykrycia delta-HCH w 2020 roku), natomiast powszechnie wykrywano ftalany jak również PFAS, których obecność w PMOO i PMOO+K wskazuje na konieczność monitorowania tych substancji jako potencjalnych zanieczyszczeń środowiskowych w ZT przetwarzających MOO. (P.N.4).

5. Wyniki badań toksykologicznych wskazały na brak jednoznacznych cech toksyczności PMOO i PMOO+K. Zaobserwowane reakcje bakterii morskich *Aliivibrio fischeri*, nie ograniczają potencjalnych kierunków zagospodarowania materiału. Otrzymane wyniki potwierdzają, że materiał pochodzący zarówno z MOO, jak i MOO+K nie wykazuje efektów toksycznych, które dyskwalifikowałyby jego wykorzystanie środowiskowe (P.N.5).

6. Analiza właściwości nawozowych materiału PMOO i PMOO+K wykazała, że zawartość N_{Kj} i P_{og} utrzymuje się na poziomie typowym dla materiałów organicznych stosowanych do wzbogacania

gleb. Zawartość metali ciężkich pozostawała w granicach obowiązujących norm, a brak toksyczności potwierdza, że materiał spełnia warunki niezbędne do jego potencjalnego wykorzystania w rolnictwie lub w rekultywacji gleb. Wyniki te wskazują, że ZT mogą służyć jako efektywna metoda przetwarzania MOO w surowiec o właściwościach nawozowych lub poprawiających strukturę gleb (P.N.6).

7. Odcieki powstające podczas przetwarzania MOO i MOO+K pilotażowym ZT charakteryzowały się odczynem lekko zasadowym (pH ok. 7-8,5), stężeniem ChZT od kilkudziesięciu do ponad 2500 mg O_2/l oraz szerokim zakresem stężeń dla różnych form azotu i fosforu. Mimo że ChZT, stężenia azotu czy fosforu są bardzo wysokie, ilość odcieków jest niewielka, co sugeruje ograniczony potencjał oddziaływania na środowisko, szczególnie w przypadku rozcieńczenia ich w środowisku morskim. W przypadku pilotażowego ZT odcieki nie były odprowadzane do środowiska. (P.N.7).

8. Analiza danych wykazała, że w przypadku procesu odwadniania, dodatek kompostu, początkowo wpływał na niego negatywnie (zmniejszając zawartość suchej masy w materiale PMOO+K), jednak przy odpowiednim czasie deponowania jego wpływ zmniejszał się. W przypadku mineralizacji, materiał z kwater z dodatkiem kompostu wykazywały wyższą zawartość materii organicznej niż ten z kwater zasilanych wyłącznie MOO, co wskazuje na wolniejszy efekt mineralizacji niż w przypadku PMOO (P.N.8).

9. Skład zbiorowisk bakteryjnych różnił się istotnie pomiędzy analizowanymi kwaterami. Skład bakteryjny materiału przetwarzanego i próbek z wypełnienia ZT z tej samej kwatery był podobny. Rodzaj *Bacillus,* (obieg składników odżywczych, rozkład materii organicznej)*,* był najbardziej dominującym taksonem. Przedstawiciele rodzajów *Quadrisphaera (*rozkład złożonych związków organicznych*)*, *Devosia (*udziału w cyklu azotu) i *Mycobacterium (*rozkład złożonych związków organicznych*)* byli równomiernie rozmieszczeni we wszystkich analizowanych kwaterach. Rodzaje *Paenibacillus*, *Compostibacillus humi* oraz *Ureibacillus* były bardziej obecne w wariantach z dodatkiem kompostu (C, F, H). Rodzaj *Arthrobacter* (zdolności do rozkładu związków organicznych w glebie) był drugim pod względem liczebności. Z kolei przedstawiciele rodzajów *Pseudoarthrobacter*, *Nocardioides*, *Sphingomonas* i *Iamia*, a także typowe bakterie nitryfikacyjne (*Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrospira*) dominowały w próbie kontrolnej (E2) oraz w kwaterach w materiale z wypełnienia złoża- filtrze (P.N.9).

Przeprowadzone badania i analiza uzyskanych wyników pozwoliła na pozytywną weryfikację postawionych tez:

1. ZT, stosowane dotychczas głównie do przetwarzania osadów ściekowych, mogą być efektywnie wykorzystane do odwadniania i mineralizacji MOO. Procesy zachodzące w ZT umożliwiają istotny wzrost zawartości suchej masy oraz obniżenie zawartości materii organicznej w przetwarzanym materiale (PMOO i PMOO+K).
2. Materiał przetwarzany w ZT (PMOO i PMOO+K) charakteryzuje się zawartością N_{Kj} i P_{og}, które nadają mu potencjalne właściwości nawozowe. Zawartość mikrozanieczyszczeń w tym: metali ciężkich, WWA, ftalanów, pestycydów i PFAS, mogą decydować o ograniczeniach w zakresie potencjalnego wykorzystania materiału z ZT.
3. Przetwarzanie materiału MOO oraz MOO+K za pomocą ZT nie powoduje zagrożenia dla środowiska.

Podsumowując ZT mogą być skutecznie wykorzystywane do przetwarzania MOO, umożliwiając ich odwadnianie i częściową mineralizację. Procesy zachodzące w ZT mają charakter złożony. Materiał przetwarzany wykazuje potencjał nawozowy, jednak jego wykorzystanie powinno

uwzględniać możliwość akumulacji mikrozanieczyszczeń. Dodatek kompostu wpływa na właściwości materiału przetwarzanego, zwiększając zawartość N_{Kj} i P_{og}, ale spowalnia proces mineralizacji i odwadniania.

Odcieki w przypadku gdyby miały być odprowadzane do środowiska, wymagają monitoringu ze względu na możliwe lokalne oddziaływanie.

ZT stanowią obiecującą, niskonakładową technologię zagospodarowania MOO, jednak wymagają dalszych długoterminowych badań.

Dalsze kierunki badań powinny przede wszystkim koncentrować się na ocenie długoterminowej stabilności procesów zachodzących w ZT wykorzystywanych do przetwarzania MOO. Istotne jest również rozszerzenie analiz o wpływ ekstremalnych zjawisk pogodowych i zmiany klimatu na efektywność odwadniania oraz mineralizacji. Istotne wydaje się również wykonanie badań, które pozwola na określenie bilansu emisji CO_2, CH_4 i N_2O w celu pełnej oceny środowiskowej technologii. Ważnym kierunkiem pozostaje także bardziej szczegółowa analiza przemian mikrozanieczyszczeń, zwłaszcza ftalanów i PFAS, w materiale przetwarzanym oraz w odciekach powstających w ZT.

Konieczne są również badania nad możliwością praktycznego wykorzystania materiału końcowego, między innymi w rekultywacji gleb, odbudowie wydm nadmorskich lub jako materiału poprawiającego właściwości gleb. W tym zakresie szczególnie istotna jest ocena długoterminowego wpływu aplikacji materiału na właściwości fizykochemiczne i biologiczne gleb oraz na potencjalną mobilność związków biogennych i mikrozanieczyszczeń.

Spis literatury

1. AbouGabal, A. A., Mohamed, A.-E., Aboul-Ela, H. M., Khaled, A. A., Aly, H. M., Abdullah, M. I., Shalaby, O. K., (2023). DNA barcoding of marine macroalgae as bioindicators of heavy metal pollution. Marine Pollution Bulletin, 189, 114761. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114761
2. Addamo, A.M., Laroche, P., Hanke, G., (2017). Top Marine Beach Litter Items in Europe, EUR 29249 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2017, ISBN 978-92-79-87711-7, doi:10.2760/496717, JRC108181
3. Alam, M. J., Habib, A., Hasan, M. M., Islam, S., Halim, E. (2025). Industrial Applications, Environmental Fate, Human Exposure, and Health Effects of PFAS. *Pollutants*, *5*(4), 43. https://doi.org/10.3390/pollutants5040043
4. Alam, M.S. & Chen, G., (2025). Per- and Poly-fluoroalkyl Substances Regulatory Frameworks, Sources, and Occurrence: Trend, Concern, and Implication. *Int J Environ Res* **19**, 176 https://doi.org/10.1007/s41742-025-00851-2
5. Alloway, B. J., (2013). Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (3rd ed.). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7
6. Almqvist, J. & Bretz, T., (2021). Beach wrack in a business environment: Guidance and inspiration towards increased resource utilization based on innovative treatment options. [online] Dostępne na: https://www.beachwrack-contra.eu/wp-content/uploads/2021/06/CONTRA-Output04-WEB.pdf
7. Alobwede, E., Leake, J.R., Pandhal, J., (2019). Circular economy fertilization: testing micro and macro algal species as soil improvers and nutrient sources for crop production in greenhouse and field conditions. Geoderma 334, 113–123.
8. Aminu, H., Ukwani Kwaja, A. N., Fakai, I. M., Atiku, F. A., (2024). Investigating the effect of phthalate esters – dimethyl phthalate and diethyl phthalate (EDCs) in waste plastic materials and used engine oil. Clinical Medical Reviews and Reports, 6(8). https://doi.org/10.31579/2690-8794/238
9. Andlar, M., Rezić, T., Marđetko, N., Kracher, D., Ludwig, R., Šantek, B., (2018). Lignocellulose degradation: An overview of fungi and fungal enzymes involved in lignocellulose degradation. Engineering in Life Sciences, 18(11), 768–778. https://doi.org/10.1002/elsc.201800039
10. Antonowicz, J. P., Grobela, M., Opalińska, M., Motała, R., (2017). Heavy metals in beach deposits, bottom sediments of a Baltic fishing port and surface water. Baltic Coastal Zone, (21), 211–222. Institute of Biology and Environmental Protection, Pomeranian University in Słupsk. ISSN 1643-0115.
11. Araki, R., Mori, M., Mori, M., Hasegawa, H., (2005). Genetic differences in nitrate uptake in two clones of the common reed (Phragmites australis). Japanese Society for Breeding Science, 55(3), 297–303.
12. Barbot, Y.N., Al-Ghaili, H., Benz, R., (2016). A review on the valorization of macroalgal wastes for biomethane production. Mar. Drugs 14, 120.
13. Barreiro, F., G´omez, M., Lastra, M., L´opez, J., de la H, R., (2011) Annual cycle of wrack supply to sandy beaches: effect of the physical environment. Mar. Ecol. Prog. Ser. 433, 65–74.
14. Bełdowska, M., Jędruch, A., Słupkowska, J., Saniewska, D., Saniewski, M., (2015). Macrophyta as a vector of contemporary and historical mercury from the marine environment to the trophic web. Environmental Science and Pollution Research 22(7): 5228–5240
15. Berglund, J., Mattila, J., R¨onnberg, O., Heikkil¨a, J., Bonsdorff, E., (2003). Seasonal and inter-annual variation in occurrence and biomass of rooted macrophytes and drift algae in shallow bays. Estuar. Coast Shelf Sci. 56, 1167–1175.
16. Berthold, M. & Schumann, R., (2020). Phosphorus Dynamics in a Eutrophic Lagoon: Uptake and Utilization of Nutrient Pulses by Phytoplankton. Front. Mar. Sci. 7:281. doi: 10.3389/fmars.2020.00281
17. Biedroń, I., Chojniak-Gronek, J., Sobolczyk, J., Jałowiecki, Ł., (2016). *The use of the Microtox system to assess the potential release of toxic substances from the sorption materials used in drinking water treatment*. In *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016*, Albena, Bulgaria.
18. Björk, M., Rosenqvist, G., Gr¨ondahl, F., et al., (2023). Methane emissions from macrophyte beach wrack on Baltic seashores. Ambio 52, 171–181.
19. Boruszko, D., Dąbrowski, W., Malinowski, P., (2017). Organic matter and heavy metals content modeling in sewage sludge treated with reed bed system. E3S Web of Conferences, 22, 00021. https://doi.org/10.1051/e3sconf/20172200021

20. Bostrom, C., Bonsdorff, E., (1997). Community structure and spatioal variation of benthic invertebrates associated with Zostera marina (L.) beds in the northern Baltic Sea. Journal of Sea Research 37, 153–166.
21. Bostrom, C., Bonsdorff, E., (2000). Zoobenthic community establishment and habitat complexity – the importance of seagrasses shootdensity, morphology and physical disturbance for faunal recruitment. Marine Ecolory Progress Series 205, 123–138.
22. Brady, N. C. & Weil, R. R., (2016). The nature and properties of soils. Pearson.
23. Braeckman, U., Pasotti, F., V´azquez, S., Zacher, K., Hoffmann, R., Elvert, M., Marchant, H., Buckner, C., Quartino, M.L., M´ac Cormack, W., Soetaert, K., Wenzh¨ofer, F., Vanreusel, A., (2019). Degradation of macroalgal detritus in shallow coastal Antarctic sediments. Limnol. Oceanogr. 64, 1423–1441.
24. Brix, H. (2017). Sludge dewatering and mineralization in sludge treatment reed beds. *Water, 9*(3), 160. https://doi.org/10.3390/w9030160
25. Brunn, H., Arnold, G., Körner, W., Schulte, C., Schlechtriem, C., (2023). PFAS: Forever chemicals-persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites. Environmental Sciences Europe, 35(20), 1–15. https://doi.org/10.1186/s12302-023-00721-8
26. Brusseau, M. L., Anderson, R. H., Guo, B., (2020). PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites. *Science of The Total Environment, 740*, 140017. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140017
27. BSTC (2018) State of the Tourism Industry in the Baltic Sea Region- 2018 Edition. Rostock: Baltic Sea Tourism Center
28. Burgoon P.S., Kirkbride K.F., Henderson M., Landon E., (1997). Reed beds for biosolids drying in the arid northwestern United States. Water Science and Technology, vol. 35, no 5, 287–292
29. Burlakovs, J., Vincevica-Gaile, Z., Bisters, V., Hogland, W., Kriipsalu, M., Zekker, I., ... & Anne, O., (2022). Application of anaerobic digestion for biogas and methane production from fresh beach-cast biomass. In EAGE GET 2022 (Vol. 2022, No. 1, pp.1-5). European Association of Geoscientists & Engineers.
30. Butt, K.R., M´eline, C., P´er`es, G., (2020). Marine macroalgae as food for earthworms: growth and selection experiments across ecotypes. Environ. Sci. Pollut. Res. 27, 33493–33499.
31. Byamukama, D., Kansiime, F., Mach, R. L., Farnleitner, A. H., (2000). Determination of Escherichia coli contamination with chromogenic substrate in different water sources of Uganda: Seasonal variation and risk assessment. Applied and Environmental Microbiology, 66(8), 3113-3116.
32. California Coastal Commission, (2015). Wrack. [online] Dostępne na: https://beachapedia.org/Wrack
33. Campo, J., Masi´a, A., Pic´o, Y., Farr´e, M., Barcel´o, D., (2014). Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean spanish sewage treatment plants. Sci Total Environ 472, 912–922.
34. Casado-Amezúa, P., Araújo, R., B´arbara, I., Bermejo, R., Borja, ´A., Díez, I., Fern´andez, C., Gorostiaga, J.M., Guinda, X., Hern´andez, I., Juanes, J.A., Pe˜na, V., Peteiro, C., Puente, A., Quintana, I., Tuya, F., Viejo, R.M., Altamirano, M., Gallardo, T., Martínez, B., (2019). Distributional shifts of canopy-forming seaweeds from the Atlantic coast of Southern Europe. Biodivers. Conserv. 28, 1151–1172.
35. Castillo-Ilabaca, C., Gutiérrez, M.H., Aranda, M. *et al., (2024)* PAH contamination in coastal surface sediments and associated bacterial communities. *Sci Rep* 14, 29053. https://doi.org/10.1038/s41598-024-78905-2
36. Chen S., Xu K., Ji D., Wang W., Xu Y., Chen C., Xie C., (2020) Release of dissolved and particulate organic matter by marine macroalgae and its biogeochemical implications, Algal Research, Volume 52, 102096, ISSN 2211-9264, https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102096
37. Chen, C., Wang, Y., Chen, F., Wang, X., Zhang, Q., Sun, J., Li, S., Chen, Q., Shang, F., & Zhang, H., (2025). Comprehensive Assessment of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Pollution in a Coastal Region: Contributions from Nearshore and Offshore Sources. Water, 17(2), 149. https://doi.org/10.3390/w17020149
38. Chubarenko B., Woelfel J., Hofmann J., Aldag S., Bełdowski J., Burlakovs J., Garrels T., Gorbunova J., Guizani S., Kupczyk A., Kotwicki L., Domnin D., Gajewska M., Hogland W., Kołecka K., Nielsen J., Schubert H., (2021). Converting beach wrack into a resource as a challenge for the Baltic Sea (an overview). OCEAN & COASTAL MANAGEMENT, vol. 200, 105413

39. Clarke, B. O. & Smith, S. R., (2011). Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. Environment International, 37(1), 226–247. https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.06.004
40. Colombini, I., Chelazzi, L., Gibson, R.N., Atkinson, R.J.A., (2003). Influence of marine allochthonous input on sandy beach communities. Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev. 41, 115–159.
41. Concalves, G.R., Andriolo, U., Pinto, L., Bessa, F., (2019) Mapping marine litter using UAS on a beach-dune system: a multidisciplinary approach. Science of the Total Environment 706: 135742. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135742
42. Conley D.J, Aigars J., Kotta J., Maximov A., (2011). Hypoxia is increasing in the Coastal Zone of the Baltic Sea, Environmental Science & Technology
43. Connolly R., Zhao Y, Sun G, Allen S., (2004). Removal of ammoniacal-nitrogen from an artificial landfill leachate in downflow reed beds, Process Biochemistry, Volume 39, Issue 12, Pages 1971-1976, ISSN 1359-5113, https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.09.020
44. Consultare OÜ (2021) Socioeconomic Analysis of Beach Wrack Management. Tallinn: Estonian Ministry for the Environment
45. Coupland, G.T., Duarte, C.M., Walker, D.I., (2007). High metabolic rates in beach cast communities. Ecosystems 10, 1341–1350.
46. Dąbrowska, A. H., Janas, U., Kendzierska, H., (2016). Assessment of biodiversity and environmental quality using macrozoobenthos communities in the seagrass meadow (Gulf of Gdańsk, southern Baltic). Oceanological and Hydrobiological Studies, 45(2), 286.
47. Defeo, O., McLachlan, A., Schoeman, D. S., Schlacher, T. A., Dugan, J., Jones, A., . . . Scapini, F. (2009). Threats to sandy beach ecosystems: A review. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 81(1), 1-12.doi:10.1016/j.ecss.2008.09.022
48. Dominguez, H.& Belpaeme, K., (2005). Manual beach cleaning in Belgium: An ecological alternative. Retrievedfrom http://www.vliz.be/imisdocs/publications/103365.pd
49. Dong Qing Zhang, K.B.S.N. Jinadasa, Richard M. Gersberg, Yu Liu, Wun Jern Ng, Soon Keat Tan, Application of constructed wetlands for wastewater treatment in developing countries – A review of recent developments (2000–2013), Journal of Environmental Management, Volume 141, 2014, Pages 116-131, ISSN 0301-4797, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.015.
50. Dorofeev, A., Pelevina, A., Nikolaev, Y., Berestovskaya, Y., Gruzdev, E., Mardanov, A., Pimenov, N., (2023). Oxygen Uptake Rate as an Indicator of the Substrates Utilized by *Candidatus* Accumulibacter. *Water*, *15*(20), 3657. https://doi.org/10.3390/w15203657
51. Dorofeev, A.G., Nikolaev, Y.A., Mardanov, A.V., Pimenov N. V., (2020). Role of Phosphate-Accumulating Bacteria in Biological Phosphorus Removal from Wastewater. Appl Biochem Microbiol 56, 1–14. https://doi.org/10.1134/S0003683820010056
52. Douglas, E.J., Haggitt,T.R., Rees, T.A.V. (2014) Supply- and demand-driven phosphate uptake and tissue phosphorus in temperate seaweeds. Aquat Biol 23:49-60 https://doi.org/10.3354/ab00601
53. Drzymała, J. & Kalka, J., (2020) Elimination of the hormesis phenomenon by the use of synthetic sea water in a toxicity test towards Aliivibrio fischeri. Chemosphere, 248:126085. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126085.
54. Dubrawski, R., Zawadzka, E., Gawlik, W., Bistram, K., (2008). Stan morskiej strefy brzegowej na podstawie wybranych wyników monitoringu brzegów morskich z lat 2004–2006." Inżynieria Morska i Geotechnika 1: 15–27 [in Polish]
55. Dugan, J.E. & Hubbard, D.M. (2010) Loss of coastal strand habitat in Southern California; the role of beach grooming. Estuaries and Coasts 33 (1): 67–77. Doi: 10.1007/s12237-009-9239-8
56. Dugan, J.E., Hubbard, D.M., Page, H.M., Schimel, J.P., (2011). Marine macrophyte wrack inputs and dissolved nutrients in beach sands. Est Coast 34(4):839–850. https:// doi. org/ 10. 1007/ s12237- 011- 9375-9
57. Dutka B.J., Nyholm N., Petersen J., (1983) Comparison of several microbiological toxicity screening tests, Water Research, Volume 17, Issue 10, Pages 1363-1368, ISSN 0043-1354, https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90265-8
58. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej [online] Dostępne na: https://sip.lex.pl/akty-prawne/dzienniki-UE/dyrektywa-2000-60-we-ustanawiajaca-ramy-wspolnotowego-dzialania-w-dziedzinie-67427579
59. Dyrektywa Parlamentu Europejskiegi i Rady 2009/147/WE z dnia 30 listopada 2009 r. w sprawie ochrony dzikiego ptactwa [online] Dostępne na: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009L0147

60. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/56/WE z dnia 17 czerwca 2008 r. ustanawiająca ramy działań Wspólnoty w dziedzinie polityki środowiska morskiego (dyrektywa ramowa w sprawie strategii morskiej) [online] Dostępne na: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/HTML/?uri=CELEX:32008L0056
61. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2018/850 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 1999/31/WE w sprawie składowania odpadów [online] Dostępne na: https://sip.lex.pl/akty-prawne/dzienniki-UE/dyrektywa-2018-850-zmieniajaca-dyrektywe-1999-31-we-w-sprawie-skladowania-69059500
62. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 lutego 2006 r. dotycząca zarządzania jakością wody w kąpieliskach i uchylająca dyrektywę 76/160/EWG [online] Dostępne na: https://sip.lex.pl/akty-prawne/dzienniki-UE/dyrektywa-2006-7-we-dotyczaca-zarzadzania-jakoscia-wody-w-kapieliskach-i-67588871
63. Dyrektywa Rady 92/43/EWG z dnia 21 maja 1992 r. w sprawie ochrony siedlisk przyrodniczych oraz dzikiej fauny i flory. [online] Dostępne na: https://sip.lex.pl/akty-prawne/dzienniki-UE/dyrektywa-92-43-ewg-w-sprawie-ochrony-siedlisk-przyrodniczych-oraz-dzikiej-67454483
64. Edwards J.K., Gray K.R., Cooper D.J., Biddlestone A.J., Willoughby N., (2001). Reed bed dewatering of agricultural sludges and slurries. Water Science and Technology, vol. 44, no11–12, 551–558
65. Elgarahy, A. M., Eloffy, M. G., Saber, A. N., Elwakeel, K. Z., Elshikh, M. S., El-Sheikh, S. M., El-Khaiary, M. I., (2024). Exploring the sources, occurrence, transformation, toxicity, monitoring, and remediation strategies of per- and polyfluoroalkyl substances: A review. Environmental Monitoring and Assessment, 196(1209), 1–25. https://doi.org/10.1007/s10661-024-13334-2
66. EN ISO 11905-1 Jakość wody- Oznaczanie azotu- Część 1: Metoda mineralizacji nadtlenodwusiarczanem
67. European Commission, 2021. European Commission,European Climate, n.d.. Infrastructure and Environment Executive Agency, Sustainability criteria for the blue economy – Main report. Publications Office 2021. [online] Dostępne na: [https://data.europa.eu/doi/10.28 26/399476].
68. Fairweather, P. G. & Henry, R., (2003). To clean or not to clean? Ecologically sensitive management of wrack depositson sandy beaches. Ecological Management & Restoration, 4, 227-228
69. Ferreira, J. G., Andersen, J. H., Borja, A., Claussen, U., (2011). Overview of eutrophication indicators to assess environmental status within the European Marine Strategy Framework Directive. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 93(2), 117–131. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.03.014
70. Fetting, C., (2020). The European Green Deal. ESDN report 53.
71. Filipkowska, A., Lubecki, L., Szymczak-Zyla, M., Kowalewska, G., Zbikowski, R., Szefer, P., (2008) Utilisation of macroalgae from the Sopot beach (Baltic Sea). Oceanologia 50(2): 255–273
72. Flayou, L., Snoussi, M., Raji, O., (2021) Evaluation of the economic costs of beach erosion due to the loss of the recreational services of sandy beaches – The case of Tetouan coast (Morocco). Journal of african earth sciences. 2021(182).
73. G´omez, M., Barreiro, F., L´opez, J., Lastra, M., de la Huz, R., (2013). Deposition patterns of algal wrack species on estuarine beaches. Aquat. Bot. 105, 25–33.
74. Gajewska, M. (2019). Złoża hydrofitowe z pionowym przepływem ścieków. Charakterystyka procesów i zastosowań. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, vol. 150. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk
75. Gałęzowska, G., Rogowska, J., Olkowska, E., Wolska, L., (2020). Determination of 17 perfluoroalkyl substances in sediments using automated solid phase extraction and ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Chromatographia, tom 83, nr 8, pp. 975-983, DOI:10.1007/s10337-020-03922-y
76. Galgani, F., Hange, G., Werner, S., De Vrees, L., (2013). Marine litter within the European Marine Strategy Frameworki Directive. ICES Journal of Marine Science 70 (6) 1055–1064. doi:10.1093/icesjms/ fst122
77. Galgani, L., Beiras, R., Galgani, F., Panti, C., Borja, A., (2019). Editorial: Impacts of marine litter. Frontiers in Marine Science. https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00208
78. Gaspar, R., Pereira, L., Sousa-Pinto, L., (2019). The seaweed resources of Portugal 62, 499–525.
79. Gebbink, W.A. & van Leeuwen, S.P.J. (2020). Environmental contamination and human exposure to PFASs near a fluorochemical production plant: Review of historic and current PFOA and GenX contamination in the Netherlands. Environment International, 137, 105559.

80. GESAMP (2016) Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: Part 2 of a global assessment. A report to inform the Second United Nations Environment Assembly, 220 (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, London, U.K.)
81. Gheskiere, T., Magda, V., Greet, P., Steven, D. (2006). Are strandline meiofaunal assemblages affected by a once-only mechanical beach cleaning? Experimental findings. Mar Environ Res, 61(3), 245-264.doi:10.1016/j.marenvres.205.10.003
82. Gholipour A, Fragoso R, Galvão A, Duarte E., (2024). A comparative study of worm-sludge treatment reed bed planted with Phragmites australis and Arundo donax in the Mediterranean region. Environ Sci Pollut Res Int.;31(39):51551-51567. doi: 10.1007/s11356-024-34632-9.
83. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska & Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej-Państwowy Instytut Badawczy, (2020). Ocena stanu środowiska polskich obszarów morskich Bałtyku na podstawie danych monitoringowych z roku 2020 na tle dziesięciolecia 2010–2019. [online] Dostępne na: https://rdsm.gios.gov.pl/images/Pliki/Oceny%20roczne/7_OCENA_STANU_2020_NA_TLE_2010-2019.pdf
84. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, (2006). 1210 Kidzina na brzegu morskim. [online] Dostępne na: https://siedliska.gios.gov.pl/monitoring-siedlisk-5?view=article&id=226
85. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, (2025) Ocena stanu środowiska polskich obszarów morskich Bałtyku na podstawie danych monitoringowych z roku 2024 na tle dziesięciolecia 2014–2023. Warszawa, [online] Dostęp na:: https://rdsm.gios.gov.pl/images/Pliki/Oceny%20roczne/OCENA%20STANU%202024%20NA%20TLE%202014-2023.pdf
86. Goswami, D., Dhandhukia, P., Patel, P., Thakker, J. N. (2014). Screening of PGPR from saline desert of Kutch: growth promotion in Arachis hypogea by Bacillus licheniformis A2. Microbiological Research, 169, 66–75. https://doi.org/10.1016/j.micres.2013.07.004
87. Graca, B., Jędruch, A., Bełdowska, M., Beldowski, J., Kotwicki, L., Siedlewicz, G., Korejwo, E., Popinska, W., Łukawska-Matuszewska, K., (2022). Effects of beach wrack on the fate of mercury at the land-sea interface – A preliminary study. Environmental Pollution 315, 120394. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120394
88. Grgas, D., Štefanac, T., Barešić, M., Toromanović, M., Ibrahimpašić, J., Vukušić Pavičić, T., Habuda-Stanić, M., Herceg, Z., Landeka Dragičević, T., (2023). Co-composting of sewage sludge, green waste, and food waste. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 11*(4), 1–15. DOI: 10.13044/j.sdewes.d10.0415
89. Griffin, C., Day, N., Rosenquist, H., Wellenreuther, M., Bunnefeld, N., Gilburn, A. S., (2018). Tidal range andrecovery from the impacts mechanical beach grooming. Ocean & Coastal Management, 154, 66-71.doi:10.1016/j.ocecoaman.2018.01.004
90. Guerrero-Meseguer L, Veiga P, Rubal M., (2020) Spatio-Temporal Variability of Anthropogenic and Natural Wrack Accumulations along the Driftline: Marine Litter Overcomes Wrack in the Northern Sandy Beaches of Portugal. *Journal of Marine Science and Engineering*. 8(12):966. https://doi.org/10.3390/jmse8120966
91. Guerrero-Meseguer, L., Veiga, P. Rubal, M., (2023) Spatio-Temporal Variability of Wrack Along the Northern Portuguese Sandy Beaches. *Estuaries and Coasts* 46, 818–828. https://doi.org/10.1007/s12237-023-01176-z
92. Guo, X.X., Liu, H.T., Wu, S.B., (2019). Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions, Science of The Total Environment,Volume 662, 501-510, ISSN 0048-9697, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.137
93. Guo, Y., Hua, Y., Chen, X., Li, Y., Chen, C., Dai, X., (2025). Per- and polyfluoroalkyl substances in sewage sludge: A global synthesis of persistence mechanisms, analytical complexities, and sustainable remediation strategies, Journal of Hazardous Materials, Volume 498, 139989, ISSN 0304-3894, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.139989.
94. Hafza, S., Parvathi, A., Ram, A. S. P., Manohar, C. S., Anil, A. C., Nair, S., (2024). Seasonal surges in bacterial diversity along the coastal waters of the Eastern Arabian Sea. Journal of Marine Science and Engineering, 12(10), 1796. https://doi.org/10.3390/jmse12101796
95. Haller, I., Stybel, N., Schumacher, S., Mossbauer, M., (2011). Will beaches be enough? future changes for coastal tourism at the German Baltic Sea. Journal of Coastal Research, 70–80

96. Hanisak, M. D. (1993). Nitrogen release from decomposing seaweeds: species and temperature effects. Journal of Applied Phycology, 5(2), 175–181. Springer. https://doi.org/10.1007/BF00004014
97. Hansson M., Axe P., Andersson L., (2009). Extent of anoxia and hypoxia in the Baltic Sea, 1960–2009, SMHI Report Mo 2009–214
98. Hao O. J, Shin C. J., Lin C. F, Jeng F. T., Chen Z. C., (1996) Use of microtox tests for screening industrial wastewater toxicity, Water Science and Technology, Volume 34, Issue 10, Pages 43-50, ISSN 0273-1223, https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00695-6.
99. Harirchi, S., Wainaina, S., Sar, T., Nojoumi, S.A., Parchami, M., Parchami, M., Varjani, S., Khanal, S.K., Wong, J., Awasthi, M.K., Taherzadeh, M.J., (2022). Microbiological insights into anaerobic digestion for biogas, hydrogen or volatile fatty acids (VFAs): A review. Bioengineered, 13(3), 6521–6557. https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2035986
100. Heisey, S., Ryals, R., McClellan Maaz, T., Nguyen, N.H., (2022). A single application of compost can leave lasting impacts on soil microbial community structure and alter cross-domain interaction networks. Frontiers in Soil Science, 2, https://doi.org/10.3389/fsoil.2022.749212
101. HELCOM, (2007). Baltic Sea Action Plan. [online] Dostępne na: <https://helcom.fi/baltic-sea-action-plan/>
102. HELCOM, (2009). Eutrophication in the Baltic Sea: An integrated thematic assessment of the effects of nutrient enrichment in the Baltic Sea region. Baltic Sea Environment Proceedings No. 115B. Helsinki Commission, Helsinki, 148 pp. DOI: 10.13140/RG.2.1.2669.0400
103. HELCOM, (2012). Checklist of Baltic Sea Macro-species. Baltic Sea Environment Proceedings No. 130 [online] Dostępne na: HELCOM (2012) Checklist of Baltic Sea Macro-species. Baltic Sea Environment Proceedings No. 130
104. HELCOM, (2012). Development of a set of core indicators: Interim report of the HELCOM CORESET project. PART B: Descriptions of the indicators. Balt. Sea. Environ. Proc. No. 129 B, 219 pp
105. HELCOM, (2013). HELCOM Monitoring and Assessment Strategy; [online] Dostępne na: www.helocm.fi/action-areas/monitoring-and-assessment-strategy
106. HELCOM, (2015). HELCOM Eutrophication assessment manual. [online] Dostępne na: https://helcom.fi/media/publications/Eutrophication-assessment-manual.pdf
107. HELCOM, (2017). Economic benefits from the protection and use of the Baltic Sea. [online] Dostępne na: http://stateofthebalticsea.helcom.fi/humans-and-the-ecosystem/use-of-baltic-marine-waters/
108. HELCOM, (2018a). HELCOM Thematic assessment of eutrophication 2011–2016. Baltic Sea Environment Proceedings No. 156 [online] Dostępne na:: http://www.helcom.fi/baltic-sea-trends/holistic-assessments/state-of-the-baltic-sea-2018/reports-and-materials/
109. HELCOM, (2018b). Economic and social analyses in the Baltic Sea region – HELCOM Thematic assessment 2011–2016
110. HELCOM, (2018c). HELCOM Thematic assessment of hazardous substances 2011–2016. Baltic Sea Environment Proceedings No.157.[online] Dostępne na: http://www.helcom.fi/baltic-sea-tr
111. HELCOM, SYKE, (2008). Waterborne inputs of heavy metals to the Baltic Sea. HELCOM Indicator Fact Sheets HELCOM, PLC-Group HELCOMData Consultant SYKE.
112. Hofmann, J. & Banovec, M., (2021). Beach wrack of the Baltic Sea: Socioeconomic impacts of beach wrack management. [online] Dostępne na: https://eucc-d-inline.databases.eucc-d.de/files/documents/00001272_CONTRA-Output02-WEB.pdf
113. Hofmann, J., Stybel, N., Lovato, M. et al. Beach wrack of the Baltic Sea – public acceptance and implications for beach management. J Coast Conserv 28, 3 (2024). https://doi.org/10.1007/s11852-023-00995-3
114. Hosomi, M., Nakai, S., Kimura, M., Yoh, M., Akiyama, H., (2002). Evaluation of nitrogen removal potential in a reed filter bed system by the 15N tracer method. Acta Biotechnologica, 22(1–2), 55–66. https://doi.org/10.1002/1521-3846(200205)22:1/2<55::AID-ABIO55>3.0.CO;2-Q
115. Houser, C., Labude, B., Haider, L., Weymer, B., (2013). Impacts of driving on the beach: Case studies from Assateague Island and Padre Island National Seashores. Ocean & Coastal Management 71: 33–45
116. Huong, Y.Z., Tan, Y.Y., Tang, F.E., Saptoro, A., (2022). Dewatering and stabilization of sludge residue in sludge treatment reed beds treating septage. Scientific International Journal.

117. Hyndes, G.A., Berdan, E.L., Duarte, C., Dugan, J.E., Emery, K.A., Hamb¨ack, P.A., Schlacher, T.A., (2022). The role of inputs of marine wrack and carrion in sandy-beach ecosystems: a global review. Biological Reviews 97 (6), 2127–2161
118. Illera-Vives, M., Seoane Labandeira, S., L´opez-Mosquera, M.E., (2013). Production of compost from marine waste: evaluation of the product for use in ecological agriculture. J. Appl. Phycol. 25, 1395–1403.
119. Ismail, A. K., Mantripragada, S., Zhao, R., Obare, S. O., Zhang, L., (2025). Rapid and ultrasensitive short-chain PFAS (GenX) detection in water via surface-enhanced Raman spectroscopy with a hierarchical nanofibrous substrate. Nanomaterials, 15(9), 655. https://doi.org/10.3390/nano15090655
120. ISO 14380 Water quality- Determination of the acute toxicity to Thamnocephalus platyurus (Crustacea, Anostraca)
121. ISO 21675:2019 Water quality- Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water- Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)
122. ISO 23696-1:2023 Water quality- Determination of nitrate in water using small-scale sealed tubes Part 1: Dimethylphenol colour reaction
123. ISO 6878:2004 Water quality- Determination of phosphorus- Ammonium molybdate spectrometric method
124. ISO 7150-1 Water quality- Determination of ammonium
125. Jędrzejczak, M. ,(2004). The modern tourist's perception of the beach: Is the sandy beach a place of conflict between tourism and biodiversity? Managing the Baltic Sea. Coastline Reports 2 (2004), ISSN 0928-2734 S. 109 – 119
126. Kadlec, R.H. & Wallace, S., (2008). Treatment Wetlands (2nd ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420012514
127. Kapanen, A. & Itävaara, M., (2001). Ecotoxicity Tests for Compost Applications, Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 49, Issue 1, Pages 1-16, ISSN 0147-6513, https://doi.org/10.1006/eesa.2000.1927.
128. Kaur, R., Kumari, A., Rajput, V.D., Minkina, T., Kaur, R., (2023). Biodegradation of phthalates and metabolic pathways: an overview. Environmental Sustainability 6, 303–318. https://doi.org/10.1007/s42398-023-00268-7
129. Khan, W., Rayirath, U.P., Subramanian, S., Jithesh, M.N., Rayorath, P., Hodges, D.M., Critchley, A.T., Craigie, J.S., Norrie, J., Prithiviraj, B., (2009). Seaweed extracts as biostimulants of plant growth and development. J. Plant Growth Regul. 28, 386–399.
130. Khurshid, R., Khan, A., Ali, S., Hussain, S., Zhang, Y., (2025). Di-butyl phthalates (DBP) in the environment: Health risks and advances in treatment technologies. Environmental Geochemistry and Health.
131. Khurshid, S., Anjum, M., Nawaz, R., Kauser, F., Saleem, S., Hanafiah, M.M., Abbas, M., (2005). Di-butyl phthalates (DBP) in the environment: health risks and advances in treatment technologies. Environ Geochem Health. 12;47(9):371. doi: 10.1007/s10653-025-02707-2.
132. Kim, B.J. & Smith, E.D., (1997). Evaluation of sludge dewatering reed beds: a niche for small systems. Water Science and Technology, vol. 35, no 6, 21–28
133. Kim, I., Chhetri, G., Kim, J., So, Y., Seo, T., (2022). Quadrisphaera setariae sp. nov., polyphosphate-accumulating bacterium occurring as tetrad or aggregate cocci and isolated from Setaria viridis. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 72(8). https://doi.org/10.1099/ijsem.0.005465
134. Kiu, R., & Hall, L. J., (2018). An update on the human and animal enteric pathogen Clostridium perfringens. Emerging Microbes & Infections, 7(1), 141. https://doi.org/10.1038/s41426-018-0144-8
135. Klindworth, A., Pruesse, E., Schweer, T., Peplies, J., Quast, C., Horn, M., Glöckner, F. O., (2013). Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and next-generation sequencing-based diversity studies. Nucleic Acids Research, 41(1), e1. https://doi.org/10.1093/nar/gks808
136. Koçer, A.T. & ¨Ozçimen, D., (2018). Investigation of the biogas production potential from algal wastes. Waste Manag. Res. 36, 1100–1105.
137. Kołecka K. & Obarska-Pempkowiak H., (2013). Potential fertilizing properties of sewage sludge treated in the Sludge Treatment Reed Beds (STRB). Water Science and Technology, vol. 68, no 6, 1412–1418

138. Kołecka K., Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., (2018). Polish experience in operation of sludge treatment reed beds. Ecological Engineering, 120, 405-410
139. Kołecka, K., (2019). Usuwanie zanieczyszczeń i stabilizacja osadów ściekowych w systemach trzcinowych. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, vol. 149. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk
140. Komisja Europejska, (2002). Nature and biodiversity. [online] Dostępne na: https://environment.ec.europa.eu/topics/nature-and-biodiversity_en
141. Komisja Europejska, (2014). Coastal and maritime tourism. [online] Dostępne na: https://ec.europa.eu/maritimeaffairs/policy/coastal_tourism_en.
142. Komisja Europejska, (2020). Tourism statistics at regional level. [online] Dostępne na: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Tourism_statistics_at_regional_level&oldid=499718.
143. Kotta, J., Jänes, H., Paalme, T., Peterson, A., Kotta, I., Aps, R., Szava-Kovats, R., Kaasik, A., Fetissov, M., (2020). GoA 2.1. Assessing the PanBaltic potential of macroalgae cultivation and of harvesting wild stocks. Interreg Baltic Sea Region, GRASS
144. Kotwicki, L., Szymelfenig, M., De Troch, M. et al., (2005). Latitudinal biodiversity patterns of meiofauna from sandy littoral beaches. Biodivers Conserv 14, 461–474. https://doi.org/10.1007/10531-004-6272-6
145. Kowal, P., Ciesielski, S., Godzieba, M., Fitobór, K., Gajewska, M., Kołecka, K., (2021). Assessment of diversity and composition of bacterial community in Sludge Treatment Reed Bed systems. Science of The Total Environment, 756, 144060. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144060
146. Kowal, P., Mehrani, M., Sobotka, D., Ciesielski, S., Mąkinia, J., (2022). Rearrangements of the nitrifiers population in an activated sludge system under decreasing solids retention times. Environmental Research, 214, 113753. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113753
147. Kupczyk, A., Kołecka, K., Gajewska, M., (2019). Solving the beach wrack problems by on-site treatment with reed beds towards fertilizer amendments. Journal of Ecological Engineering, 20(8), 252-261.
148. Lastra, M., L´opez, J., Rodil, I.F., (2018). Warming intensify CO2 flux and nutrient release from algal wrack subsidies on sandy beaches. Glob Chang Biol 24, 3766–3779.
149. Lastra, M., Rodil, I.F., S´anchez-Mata, A., García-Gallego, M., Mora, J., (2014). Fate and processing of macroalgal wrack subsidies in beaches of Deception Island, Antarctic Peninsula. J. Sea Res. 88, 1–10.
150. Lavery, P.S., McMahon, K., Weyers, J., Boyce, M.C., Oldham, C.E., (2013). Release of dissolved organic carbon from sea- grass wrack and its implications for trophic connectivity. Mar Ecol Prog Ser 494:121–133. https:// doi. org/ 10. 3354/meps1 0554
151. Lee, Y.S., Lee, S., Lim, J.E., Moon, H.B., (2019). Occurrence and emission of phthalates and non-phthalate plasticizers in sludge from wastewater treatment plants in Korea, Science of The Total Environment, Volume 692, Pages 354-360, ISSN 0048-9697, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.301.
152. Leidenberger, S., Harding, K., Jonsson, P.R., (2012). Ecology and distribution of the Isopod genus Idotea in the Baltic Sea: key species in a changing environment. Journal of Crustacean Biolog y, 32(3), 359–381.
153. Li A., Liu C., Kang L., Liu K., Wang X., (2022).Chamber study on the migration of di-n-octyl phthalate (DNOP) between source surfaces and settled dust: Influence of temperature and dust loading, Atmospheric Environment,Volume 268, 118789, ISSN 1352-2310, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118789.
154. Liebowitz, D.M., Nielsen, K.J., Dugan, J.E., Morgan, S.G., Malone, D.P., Largier, J.L., Hubbard, D.M., Carr, M.H., (2016). Ecosystem connectivity and trophic subsidies of sandy beaches. Ecosphere 7, e01503–e01503.
155. Liu, S., Jiang, Z., Zhou, C., Wu, Y., Arbi, I., Zhang, J., Huang, X., Trevathan-Tackett, S.M. (2018). Leaching of dissolved organic matter from seagrass leaf litter and its biogeo- chemical implications. Acta Oceanol Sin 37(8):84–90. https:// doi. org/ 10. 1007/ s13131- 018- 1233-1
156. Liu., S., Trevathan-Tackett, S.M., Ewers Lewis, C.J., Olliver, Q., Jiang, Z., Huang, X., Macraedie, P. (2019). Beach-cast seagrass wrack contributes substantially to global greenhouse gas emissions. Journal of Environmental Mangement 231: 329–335, 10.1016/j.jenvman.2018.10.047

157. Logsdon, S.D., Sauer, P.A., Shipitalo, M.J., (2017). Compost improves urban soil and water quality. *Journal of Water Resource and Protection, 9*(4), 345–357. https://doi.org/10.4236/jwarp.2017.94023
158. Lourenço, S. O., Barbarino, E., Nascimento, A., Paranhos, R. (2005). Seasonal variations in tissue nitrogen and phosphorus of eight macroalgae from a tropical hypersaline coastal environment. Cryptogamie Algologie, 26(4), 355–371.
159. Macreadie, P.I., Trevathan-Tackett, S.M., Baldock, J.A., Kelleway, J.J., (2017). Converting beach-cast seagrass wrack into biochar: a climate-friendly solution to a coastal problem. Sci. Total Environ. 574, 90–94.
160. Madej´on, E., Panettieri, M., Madej´on, P., P´erez-de-Mora, A., (2022). Composting as sustainable managing option for seaweed blooms on recreational beaches. Waste Biomass Valorization 13, 863–875.
161. Maipa, V., Alamanos, Y., Bezirtzoglou, E., (2001). Seasonal fluctuation of bacterial indicators in coastal waters. Microbial Ecology in Health and Disease, 13(3), 143–146. https://doi.org/10.1080/089106001750462687
162. Markou G., Vandamme D., Muylaert K., (2014). Microalgal and cyanobacterial cultivation: The supply of nutrients, Water Research, Volume 65, Pages 186-202, ISSN 0043-1354, https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.025.
163. Mei, Y., Yang, W., Peng, S., Kuang, W., (2024). Contamination levels and ecological risk assessment of phthalate esters (PAEs) in the aquatic environment of Chaohu Lake. Environmental Science and Pollution Research, 31, 45553–45563. https://doi.org/10.1007/s11356-024-34175-z
164. Menicagli, V., Balestri, E., Bernardini, G., et al., (2025). Moving wrack from beaches to sand dunes: A sustainable beach-dune management practice? Journal of Environmental Management ;380:125162. DOI: 10.1016/j.jenvman.2025.125162. PMID: 40163915.
165. Michalak, I., Miller, U., Tuhy, Ł., S´owka, I., Chojnacka, K., (2017). Characterisation of biological properties of co-composted Baltic seaweeds in germination tests. Eng. Life Sci. 17, 153–164.
166. Microtox® Acute Toxicity Manual. online Dostępny na: https://www.modernwater.com/wp-content/uploads/2022/09/MW-Microtox-Acute-Toxicity-Manual-Brochure-WEB.pdf
167. Miernik N., (2019). Charakterystyka i funkcje ekologiczne organizmów tworzących łąki podwodne Zostera marina Zatoki Puckiej. Tutoring Gedanensis, vol. 4, nr 2, s.17-20
168. Möller T., Woelfel J., Beldowski J., Busk T., Gorbunova J., Hogland W., Kotwicki L., Martin G., Quintana C.O., Sachpazidou V., Schmieder F., Schubert H., Schätzle P.-K., Taevere T., Torn K., (2021). Beach wrack of the Baltic Sea: Ecological aspects of sustainable beach wrack management. Interreg Baltic Sea Region Project CONTRA, Rostock . [online] Dostępne na: https://eucc-d-inline.databases.eucc-d.de/files/documents/00001264_CONTRA-Output03-WEB.pdf
169. Möller-Raid, T., Torn, K., Herkül, K.,Taevere, T., Martin, G., Paalme, T., Schubert H.,(2024) Temporal Dynamics of the Quantity and Composition of Beach Wrack: A Monthly Analysis in an Urban Sandy Beach in the NE Baltic Sea, Journal of Coastal Research 113(sp1), 488-493. https://doi.org/10.2112/JCR-SI113-096.1
170. Montanarella, L. & Panagos, P., (2021). The relevance of sustainable soil management within the European Green Deal. Land Use Pol. 100, 104950.
171. Morton, J. K., Ward, E. J., de Berg, K. C., (2015). Potential small- and large-scale effects of mechanical beachcleaning on biological assemblages of exposed sandy beaches receiving low inputs of beach-cast macroalgae.Estuaries and Coasts, 38(6), 2083-2100. doi:10.1007/s12237-015-9963-1
172. Narangajavana, Y., Callarisa ,L.J., Moliner, M.A., Rodríguez, R.M., Sánchez, J., (2017). The influence of social media in creating expectations. An empirical study for a tourist destination. Annals of tourism research (65):60–70.
173. Nascimento, A.L., Souza, A.J., Andrade, P.A.M., Andreote, F.D., Coscione, A.R., Oliveira F.C., Regitano, J.B., (2018). Sewage Sludge Microbial Structures and Relations to Their Sources, Treatments, and Chemical Attributes. Front. Microbiol. 9:1462. doi: 10.3389/fmicb.2018.01462
174. NCN- Narodowe Centrum Nauki, (2022) Wpływ zanieczyszczeń chemicznych na bioróżnorodność Morza Bałtyckiego.
175. Nielsen, S., (2003). Sludge drying reed beds. Water Science and Technology, vol. 48, no 5, 101-109

176. Nielsen, S., (2007). Helsinge sludge reed beds systems: reduction of pathogenic microorganisms. Water Science and Technology, vol. 56, no 3, 175–182 doi: 10.2166/wst.2007.491.
177. Nielsen, S., Bruun, E.W., (2015). Sludge quality after 10–20 years of treatment in reed bed systems. Environmental Science and Pollution Research, vol. 22, no 17, 12885-12891
178. Nielsen, S., Cooper, D. J., (2011). Dewatering sludge originating in water treatment works in reed bed systems. Water Science & Technology, 64(2), 362.
179. Nielsen, S., Peruzzi, E., Macci, C., Doni, S., Masciandaro, G., (2014). Stabilisation and mineralization of sludge in reed bed system after 10-20 years of operation. Water Science and Technology, vol. 69, no 3, 539-545
180. Nordstrom, K. F., Jackson, N. L., Klein, A. H. F., Sherman, D. J., Hesp, P. A., (2006). Offshore aeolian transportacross a low foredune on a developed barrier island. Journal of Coastal Research, 22(5), 1260-1267.doi:10.2112/06A-0008.1
181. NTP- National Toxicology Program, (2003). Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Di-n-Octyl Phthalate (DnOP). NTP CERHR MON; (6):i-III90. PMID: 15995728.
182. Obarska-Pempkowiak H., Kołecka K., Buchholtz K., Gajewska M., (2015). Ekoinżynieria w zintegrowanym odwadnianiu i stabilizacji osadów ściekowych w systemach trzcinowych, Przemysł Chemiczny, vol. 94, nr 12, 2299-2303
183. Obarska-Pempkowiak H., Tuszynska A., Sobocinski Z., (2003). Polish experience with sewage sludge dewatering in reed systems. Water Science and Technology, vol. 48, no 5, 111–117
184. Olkowska, E., (2024). Permeability of Dimethyl Phthalate Through Human Skin Models – Health Risk Assessment. *Expo Health* **16**, 369–376. https://doi.org/10.1007/s12403-023-00558-9
185. Orams, M.B., (2003). Sandy beaches as a tourism attraction: a management challenge for the 21st century. Journal of Coastal Research, 19, 74–84
186. Orr, M., Zimmer, M., Jelinski, D.E., Mews, M., (2005). Wrack deposition on different beach types: spatial and temporal variation in the pattern of subsidy. Ecology 86, 1496–1507.
187. Ott, B., (2017). The Age of Twitter: Donald J. Trump and the Politics of Debasement. Critical Studies in Media Communication, 34(1), 59–68
188. Pace, A., Vaglica, A., Maccotta, A., Savoca, D., (2024). The origin of phthalates in algae: Biosynthesis and environmental bioaccumulation. Environments, 11(4), 78. https://doi.org/10.3390/environments11040078
189. Pan Y. & Holmer M., (2025). Seagrass and macroalgae on shores: unraveling the decomposition of beach wrack on Danish coasts, Estuarine, Coastal and Shelf Science, Volume 324, 109473, ISSN 0272-7714, https://doi.org/10.1016/j.ecss.2025.109473
190. Parab, C., & Yadav, K. D., (2024). A review on green waste composting, role of additives and composting methods for process acceleration. Environmental Science and Pollution Research, 31, 63473–63500. https://doi.org/10.1007/s11356-024-35429-6
191. Pardilh´o, S., Cotas, J., Pacheco, D., Bahcevandziev, K., Pereira, L., Oliveira, M.B., Maia Dias, J., (2023). Back to the origins: potential of beach-cast macroalgae as biofertilizer. Waste Biomass Valorization 14, 1097–1111.
192. Parks, D. H., & Beiko, R. G., (2010). Identifying biologically relevant differences between metagenomic communities. Bioinformatics, 26(6), 715–721. https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btq041
193. Parvez, S., Venkataraman, C., Mukherji, S., (2008). Toxicity assessment of organic pollutants: reliability of bioluminescence inhibition assay and univariate QSAR models using freshly prepared Vibrio fischeri. Toxicol In Vitro.22(7):1806-13. doi: 10.1016/j.tiv.2008.07.011.
194. Pempkowiak, J. & Obarska-Pempkowiak, H., (1990). Heavy metals in seaweeds from the Southern Baltic. Mar Pollut Bull.
195. Perera, A., & Meegoda, J.N., (2024). PFAS: The journey from wonder chemicals to environmental nightmares and the search for solutions. Applied Sciences, 14(3), 1234. https://doi.org/10.3390/app14031234
196. Peruzzi E., Macci C., Doni S., Volpi M., Masciandaro G., (2015). Organic matter and pollutants monitoring in reed bed systems for sludge stabilization: a case study. Environmental Science and Pollution Research, vol. 22, no 4, 2447–2454

197. Peu, P., Sassi, J.-F., Girault, R., Picard, S., Saint-Cast, P., B´eline, F., Dabert, P., (2011). Sulphur fate and anaerobic biodegradation potential during co-digestion of seaweed biomass (Ulva sp.) with pig slurry. Bioresour. Technol. 102, 10794–10802.
198. Pillo, G., Aldrovandi, F., Mescoli, A., Maffei, G., Mascolo, M.G., Vaccari, M., Colacci, A., (2024), An insight into carcinogenic activity and molecular mechanisms of Bis(2-ethylhexyl) phthalate. Front. Toxicol. 6:1389160. doi: 10.3389/ftox.2024.1389160
199. Pivato, A., Raga, R., Lavagnolo, M. C., Vanin, S., Barausse, A., Palmeri, L., Cossu, R., (2016). Assessment of compost dosage in farmland through ecotoxicological tests. Journal of Material Cycles and Waste Management, 18(2), 303–317. https://doi.org/10.1007/s10163-014-0333-z
200. PN-EN 12880:2004 Charakterystyka osadów ściekowych- Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody
201. PN-EN 14672:2006 Charakterystyka osadów ściekowych- Oznaczanie fosforu ogólnego
202. PN-EN 15935:2022-01 Gleba, odpady, uzdatnione bioodpady oraz osady ściekowe- Oznaczanie strat podczas prażenia
203. PN-EN 16169:2012 Sludge, treated biowaste and soil- Determination of Kjeldahl nitrogen
204. PN-EN 26777:1999P Jakość wody- Oznaczanie azotynów- Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej
205. PN-EN ISO 10523:2012 Jakość wody- Oznaczanie pH
206. PN-EN ISO 11348-3:2008. Water quality- Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of Vibrio fischeri (Luminescent bacteria test)- Part 3: Method using freeze-dried bacteria.
207. PN-EN ISO 15213-1 Mikrobiologia łańcucha żywnościowego- Horyzontalna metoda oznaczania liczby bakterii redukujących siarczyny rosnących w warunkach beztlenowych- Część 1: Metoda posiewu powierzchniowego
208. PN-EN ISO 21527 Mikrobiologia łańcucha żywnościowego- Horyzontalna metoda oznaczania liczby drożdży i pleśni
209. PN-EN ISO 4831 Mikrobiologia łańcucha żywnościowego- Horyzontalna metoda wykrywania i oznaczania liczby bakterii z grupy coli- Metoda najbardziej prawdopodobnej liczby (NPL)
210. PN-EN ISO 4833-1 Mikrobiologia łańcucha żywnościowego- Horyzontalna metoda oznaczania liczby drobnoustrojów- Część 1: Oznaczanie liczby drobnoustrojów metodą posiewu powierzchniowego w temperaturze 30°C
211. PN-EN ISO 7251 Mikrobiologia łańcucha żywnościowego- Horyzontalna metoda wykrywania obecności i oznaczania liczby przypuszczalnych Escherichia coli- Metoda najbardziej prawdopodobnej liczby (NPL)
212. PN-ISO 15705:2005 Jakość wody- Oznaczanie indeksu chemicznego zapotrzebowania tlenu (SP-ChZT)- Metoda zminiaturyzowana z zastosowaniem szczelnych probówek
213. Podbielkowski, Z., Tomaszkiewicz, H., (1979). Zarys hydrobotaniki Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa
214. Podedworna J., Umiejewska K., (2008). Technologia osadów ściekowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 228 s.
215. Reddy, K.R. & DeLaune, R.D. (2008). Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications (1st ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780203491454
216. Reem, M., El-Seifat, S., Gaballa, M. F., El-Sayed, A., Hassan, R., (2023). The role of marine algae as a bioindicator in assessing environmental pollution. International Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 11(3), 930–936. https://sifisheriessciences.com/index.php/journal/article/view/930
217. Regionalna Dyrekcja Ochrony Środowiska w Warszawie, (2004). Obszary Natura 2000. [online] Dostępne na: https://www.gov.pl/web/rdos-warszawa/obszary-natura-2000
218. Ren, C., Peng, D., Shi, X., Yang, S., Zhang, P., Zhang, J., (2022). Seasonal Total Nitrogen and Phosphorus Variation, Speciation, and Composition in the Maowei Sea Affected by Riverine Flux Input, South China Sea. Water, 14(16), 2584. https://doi.org/10.3390/w14162584
219. Respondek, Z., Jerz, D., Świsłowski, P., Rajfur, M., (2022). Active biomonitoring of heavy metal concentrations in aquatic environment using mosses and algae. Water, 14(20), 3335. https://doi.org/10.3390/w14203335

220. Ribadiya, B. M. & Mehta, M. J., (2014).Treatment of municipal and industrial wastewater by reed bed technology: A low cost treatment approach. International Journal of Engineering Research and Applications, 4(12, Part 3), 15–18.
221. Ris´en, E., Nordstr¨om, J., Malmstr¨om, M.E., Gr¨ondahl, F., (2017). Non-market values of algae beach-cast management – study site Trelleborg, Sweden. Ocean Coast Manag. 140, 59–67.
222. Ris´en, E., Tatarchenko, O., Gr¨ondahl, F., Malmstr¨om, M.E., (2014). Harvesting of drifting filamentous macroalgae in the Baltic Sea: an energy assessment. J. Renew. Sustain. Energy 6, 13116.
223. Roca, E., Villares, M., Ortego, M.I., (2009). Assessing public perceptions on beach quality according to beach users' profile: A case study in the Costa Brava (Spain). Tourism Management, 30(4), 598–607
224. Rönspieß, K., Nausch, M., Wulff, F., Wasmund, N., (2021). Bioavailability of various phosphorus fractions and their seasonality in a eutrophic estuary in the southern Baltic Sea. Frontiers in Marine Science, 8, 715238. https://doi.org/10.3389/fmars.2021.715238
225. Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych [online] Dostęp na: https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=wdu20150000257
226. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziem [online] Dostęp na: https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20160001395/O/D20161395.pdf
227. Rozporzdzenie 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 [online] Dostępne na: (https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019R1009)
228. Rudovica, V., Rotter, A., Gaudˆencio, S.P., Novovesk´a, L., Akgül, F., Akslen-Hoel, L.K., Alexandrino, D.A.M., Anne, O., Arbidans, L., Atanassova, M., Bełdowska, M., Bełdowski, J., Bhatnagar, A., Bikovens, O., Bisters, V., Carvalho, M.F., Catal´a, T.S., Dubnika, A., Erdo˘gan, A., Ferrans, L., Haznedaroglu, B.Z., Setyobudi, R.H., Graca, B., Grinfelde, I., Hogland, W., Ioannou, E., Jani, Y., Katar˘zyt˙ e, M., Kikionis, S., Klun, K., Kotta, J., Kriipsalu, M., Labidi, J., Luki´c Bilela, L., Martínez-Sanz, M., Oliveira, J., Ozola-Davidane, R., Pilecka Ulcugaceva, J., Pospiskova, K., Rebours, C., Roussis, V., L´opez-Rubio, A., Safarik, I., Schmieder, F., Stankevica, K., Tamm, T., Tasdemir, D., Torres, C., Varese, G.C., Vincevica-Gaile, Z., Zekker, I., Burlakovs, J., (2021). Valorization of marine waste: use of industrial by-products and beach wrack towards the production of high added-value products. Front. Mar. Sci. 8.
229. Ruiz-Delgado, M.C., Reyes-Martínez, M.J., S´anchez-Moyano, J.E., L´opez-P´erez, J., García-García, F.J., (2015). Distribution patterns of supralittoral arthropods: wrack deposits as a source of food and refuge on exposed sandy beaches (SW Spain). Hydrobiologia 742, 205–219.
230. Ryckeboer, J., Mergaert, J., Vaes, K., Klammer, S., De Clercq, D., Coosemans, J., Insam, H., Swings, J., (2003). A survey of bacteria and fungi occurring during composting and self-heating processes of organic matter. Annals of Microbiology, 53 (4), 349-410
231. Salaudeen T., Okoh O., Agunbiade F., Okoh A., (2018). Fate and impact of phthalates in activated sludge treated municipal wastewater on the water bodies in the Eastern Cape, South Africa, Chemosphere, Volume 203, Pages 336-344, ISSN 0045-6535, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.176.
232. Saliu, T.D., Sauv´e, S., (2024). A review of per- and polyfluoroalkyl substances in biosolids: geographical distribution and regulations. Front Environ Chem 5, 2024.
233. Samecka-Cymerman, A., Kempers, A.J., (2007) Heavy metals in aquatic macrophytes from two small rivers polluted by urban, agricultural and textile industry sewages SW Poland. Arch Environ Contam Toxicol.;53(2):198-206. doi: 10.1007/s00244-006-0059-6.
234. Saniewska, D. & Bełdowska, M., (2017). Mercury fractionation in soil and sediment samples using thermos desorption method. Talanta 168, 152–161. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.03.026.
235. Saxena, A.K., Kumar, M., Chakdar, H., Anuroopa, N., Bagyaraj, D. J., (2020). Bacillus species in soil as a natural resource for plant health and nutrition. Journal of Applied Microbiology, 128(6), 1583–1594. https://doi.org/10.1111/jam.14506
236. Schlacher, T.A., Lucrezi, S., Connolly, R.M., Peterson, C.H., Gilby, B.L., Maslo, B., Schoeman, D.S., (2016). Human threats to sandy beaches: A meta-analysis of ghost crabs

illustrates global anthropogenic impacts.Estuarine, Coastal and Shelf Science, 169, 56-73. doi:10.1016/j.ecss.2015.11.025 .
237. Seo, M., Lee, H., Kim, Y., Cho, K. (2019). Relationship between coliform bacteria and water quality factors at weir stations in the Nakdong River, South Korea. Water, 11(1), 123.
238. Sharifuzzaman, S.M., Rahman, H., Ashekuzzaman, S.M., Islam, M.M., Chowdhury, S.R., Hossain, M.S. (2016). Heavy Metals Accumulation in Coastal Sediments. In: Hasegawa, H., Rahman, I., Rahman, M. (eds) Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils. Springer, Tokyo. https://doi.org/10.1007/978-4-431-55759-3_2
239. Sharma, H.S.S., Fleming, C., Selby, C., Rao, J.R., Martin, T., (2014). Plant biostimulants: a review on the processing of macroalgae and use of extracts for crop management to reduce abiotic and biotic stresses. J. Appl. Phycol. 26, 465–490.
240. Šilc, U., Küzmič, F., Caković, D., Stešević, D., (2018). Beach litter along various sand dune habitats in the southern Adriatic (E Mediterranean). Marine Pollution Bulletin 128. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.01.045
241. Silva dos Santos, F.S., Miralha, A., Coração, A.C.S., Rodrigues, A.J.S., Kauai, G., Borsato, G.T., Costa, J.S., Farias, J.D.M., Pereira, K.B.R., Feuvrier, O., Silva, R.A.F., Rodrigues, N., Neves, R.A.F., (2025). The Threat of Bis(2-Ethylhexyl) Phthalate in Coastal and Marine Environments: Ecotoxicological Assays Using Tropical Species from Different Trophic Levels. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *22*(3), 402. https://doi.org/10.3390/ijerph22030402
242. Silva Vasconcelos, O.L., Santos, A.C., Oliveira, M.R., Almeida, J.P., Costa, F.L., (2025). Fecal contamination in an Amazonian macrotidal beach. Thalassas: An International Journal of Marine Sciences, 41(2), 241–252. https://doi.org/10.1007/s41208-025-01000-4
243. Smetacek, V. & Zingone, A., (2013). Green and golden seaweed tides on the rise. Nature 504, 84–88.
244. Sobczyk R. & Sypuła M., (2011). Wykorzystanie makrofitów do przetwarzania osadów ściekowych na mursz, Forum Instalatora, nr 4, 46-48
245. Sousa, F., Martins, M., Sousa, B., Soares, C., Azenha, M., Pereira, R., Fidalgo, F., (2022). Wrack composed by Fucus spp, Ascophyllum nodosum and Pelvetia canaliculata limits metal uptake and restores the redox homeostasis of barley plants grown in Cucontaminated soils. J. Plant Growth Regul. 41, 3544–3555.
246. Stakėnienė, R., Jokšas, K., Kriaučiūnienė, J., Jakimavičius, D., Raudonytė-Svirbutavičienė, E., (2023). Nutrient Loadings and Exchange between the Curonian Lagoon and the Baltic Sea: Changes over the Past Two Decades (2001–2020). Water, 15(23), 4096. https://doi.org/10.3390/w15234096
247. Stefanakis, A.I., & Tsihrintzis, V.A., (2011). Dewatering mechanisms in pilot-scale sludge drying reed beds: Effect of design and operational parameters. *Chemical Engineering Journal, 172*(1), 430–443. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.111
248. Stengel DB, Macken A, Morrison L, Morley N., (2004). Zinc concentrations in marine macroalgae and a lichen from western Ireland in relation to phylogenetic grouping, habitat and morphology. Mar Pollut Bull.;48(9-10):902-9. doi: 10.1016/j.marpolbul.2003.11.014.
249. Stumm, W., & Morgan, J.J., (1996). Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters (3rd ed.). New York: Wiley-Interscience.
250. Suárez-Jiménez, R., Hepburn, C.D., Hyndes, G.A., McLeod, R.J., Taylor, R.B., Hurd, C.L., (2017). The invasive kelp Undaria pinnatifida hosts an epifaunal assemblage similar to native seaweeds with comparable morphologies. Marine Ecology Progress Series, 582, 45-55. https://doi.org/10.3354/meps12321
251. Suursaar, Ü., Torn, K., Martin, G., Herkül, K., Kullas, T., (2014). Formation and species composition of stormcast beach wrack in the Gulf of Riga, Baltic Sea. Oceanologia, 56, 673–695
252. Szala, B., & Paluszak, Z., (2010). Inactivation of Escherichia coli during composting process of organic wastes with sewage sludge. Archives of Environmental Protection, 36(2), 51–59.
253. Szefer, P., (2002). Metals, Metalloids and Radionuclides in the Baltic Ecosystem. Amsterdam, Elsevier.
254. Tahiluddin A.B., (2023). Effects of phosphorus availability on macroalgae: A review. Journal of Biometry Studies, 3(1), s. 22–26. https://doi.org/10.29329/JofBS.2023.501.05
255. Talwar, C., Nagar, S., Kumar, R., Scaria, J., Lal, R., Negi, R.K., (2020). Defining the environmental adaptations of genus Devosia: Insights into its expansive short peptide transport system and positively selected genes. Scientific Reports, 10(1), 1151. https://doi.org/10.1038/s41598-020-58163-8

256. Tan, K.H., (2014). Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies, Second Edition (2nd ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/b17037
257. Tan, Y.Y., Huong, Y.Z., Tang, F.E., Saptoro, A., (2023). A review of sewage sludge dewatering and stabilisation in reed bed system: towards process-based modelling. Environmental Science and Pollution Research, Springer.
258. Topcuoğlu, S., Güven, K.C. , Balkıs, N. , Kırbaşoğlu, Ç., (2003).Heavy metal monitoring of marine algae from the Turkish Coast of the Black Sea, 1998–2000, Chemosphere, Volume 52, Issue 10, Pages 1683-1688, ISSN 0045-6535, https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00301-1.
259. Torn, K., Martin, G., Suursaar, Ü., (2015). Beach wrack macrovegetation index for assessing coastal phytobenthic biodiversity. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 2016, 65, 1, 78–87doi: 10.3176/proc.2016.1.08
260. Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., Itävaara, M., (2000). Biodegradation of lignin in a compost environment: a review, Bioresource Technology, Volume 72, Issue 2, 2000, Pages 169-183, ISSN 0960-8524, https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00104-2.
261. Tuszyńska, A., & Obarska-Pempkowiak, H., (2007). Influence of COD-fractions on removal effectiveness and accumulation of organic matter in constructed wetlands. Ecohydrology & Hydrobiology, 7(3–4), 311–319. https://doi.org/10.1016/S1642-3593(07)70114-3
262. Uggetti E., Ferrer I., Llorens E., García J., (2010). Sludge treatment wetlands: a review on the state of the art. Bioresource Technology, vol. 101, no 9, 2905–2912
263. Uggetti, E., Llorens, E., Pedescoll, A., Ferrer, I., Castellnou, R., García, J., (2009). Sludge dewatering and stabilization in drying reed beds: characterization of three fullscale systems in Catalonia, Spain. Bioresource Technology, 100, 3882–3890
264. Ulrich, H., Freier, K.P., Gierig, M., (2016). Getting on with persistent pollutants:decreasing trends of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in sewage sludge. Chemosphere 161, 527–535
265. Urban-Malinga, B. Zalewski, M. Jakubowska, A., Wodzinowski, T., Malinga, M., Pałys, B., Dąbrowska, A., (2020). Microplastics on sandy beaches of the southern Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin, Volume 155, 111170, https://doi.org/10.1016/j. marpolbul.2020.111170.
266. Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz. U. 1996 Nr 132 poz. 622) [online] Dostępne na: https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU19961320622/U/D19960622Lj.pdf
267. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013 poz. 21) [online] Dostępne na: https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20130000021/U/D20130021Lj.pdf
268. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz. U. 2001 Nr 62 poz. 627) [online] Dostępne na: https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20010620627/U/D20010627Lj.pdf
269. Ustawa z dnia 29 stycznia 2004 r. Prawo zamówień publicznych (Dz. U. 2004 Nr 19 poz. 177) [online] Dostępne na: https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20040190177/U/D20040177Lj.pdf
270. Vaithyanathan, V. K., Cabana, H., Vaidyanathan, V. K., (2021). Remediation of trace organic contaminants from biosolids: Influence of various pre-treatment strategies prior to Bacillus subtilis aerobic digestion. Chemical Engineering Journal, 419, 129966. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129966
271. Van Loon, W., Hanke, G., Fleet, D., Werner, S., Barry, J., Strand, J., Eriksson, J., Galgani, F., Gräwe, D., Schulz, M., Vlachogianni, T., Press, M., Blidberg, E., Walvoort, D., (2020). A European Threshold Value and Assessment Method for Macro Litter on Coastlines. EUR 30347 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2020, ISBN 978-92-76-21444-1, doi:10.2760/54369, JRC121707
272. Vardy, C., Thompson, R., Nguyen, H., Patel, S. (2025). Current water quality guidelines may not protect wildlife from PFOS bioaccumulation in freshwater ecosystems. Environmental Toxicology and Chemistry, 44(2), 389–402
273. Veiga, J.M., Fleet, D., Kinsey, S., Nilsson, P., Vlachogianni, T., Werner, S., Galgani, F., Thompson, R.C., Dagevos, J., Gago, J., Sobral, P., Cronin, R., (2016). Identifying Sources of Marine Litter. MSFD GES TG Marine Litter Thematic Report;JRC Technical Report;EUR28309; doi:10.2788/018068
274. Vieira, J.V., Ruiz-Delgado, M.C., Reyes-Martinez, M.J., Borzone, C.A., Asenjo, A., Sanchez-Moyano, J.E., Garcia-Garcia, F.J. (2016). Assessment the short-term effects of wrack removal on supralittoral arthropodsusing the M-BACI design on Atlantic sandy beaches of Brazil and Spain. Mar Environ Res, 119, 222-237.doi:10.1016/j.marenvres.2016.06.007

275. Villares, R., Fern´andez-Lema, E., L´opez-Mosquera, M.E., (2016). Evaluation of beach wrack for use as an organic fertilizer: temporal survey in different areas. Thalassas: Int. J. Mar. Sci. 32, 19–36.
276. Villares, R., Fernández-Lema, E., López-Mosquera, E., (2013). Seasonal variations in concentrations of macro- and micronutrients in three species of brown seaweed Botanica Marina, vol. 56, no. 1, pp. 49-61. https://doi.org/10.1515/bot-2012-0114
277. Vlacogianni, T., Skocir, M., Constantin, P., Labbe, C., Orthodoxou, D., Pesmatoglou, I., Scanella, D., Spika, M., Zissimopolous, V., Scoullos, M., (2019). Plastic pollution on the Mediterranean coastline: generating fit-for-purpose data to support decision-making via a participatory-science initiative. Science of the Total Environment. 711:135058 doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135058
278. Vymazal, J., (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands, Science of The Total Environment, Volume 380, Issues 1–3, Pages 48-65, ISSN 0048-9697,https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.014.
279. Wackett, L. P. (2016). Arthrobacter and related genera: An annotated selection of World Wide Web sites relevant to the topics in environmental microbiology. Microbial Biotechnology, 9(1), 136–138. https://doi.org/10.1111/1751-7915.12339
280. Wallace, D. R. (2005). Dibutyl Phthalate. In P. Wexler (Ed.), Encyclopedia of Toxicology (2nd ed., pp. 1–2). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00309-4
281. Walsh, C.M., Gebert, M.J., Delgado-Baquerizo, M., Maestre, F.T., Fierer, N., (2019). A global survey of mycobacterial diversity in soil. Applied and Environmental Microbiology, 85(17), e01180-19. https://doi.org/10.1128/AEM.01180-19
282. Wang, G., Ren, Y., Bai, X., Su, Y., Han, J., (2022). Contributions of beneficial microorganisms in soil remediation and quality improvement of medicinal plants. Plants, 11(23), 3200. https://doi.org/10.3390/plants11233200
283. Wang, J., Gao, J., Wang, Q., Liu, L., Zhou, H., Li, S., Shi, H., & Wang, S. (2025). Phosphorus Cycling in Sediments of Deep and Large Reservoirs: Environmental Effects and Interface Processes. *Sustainability*, *17*(16), 7551. https://doi.org/10.3390/su17167551
284. Wang, M., Chen, Lei, Li, Y., Chen, Lin, Liu, Z., Wang, X., Yan, P., Qin, S., (2018). Responses of soil microbial communities to a short-term application of seaweed fertilizer revealed by deep amplicon sequencing. Appl. Soil Ecol. 125, 288–296.
285. Wang, Q., Tsui, M.M.P., Ruan, Y., Lin, H., Zhao, Z., Ku, J.P.H., Sun, H., Lam, P.K.S., (2019). Occurrence and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the seawater and sediment of the South China sea coastal region, Chemosphere, Volume 231, Pages 468-477, ISSN 0045-6535, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.162.
286. Wang, X., Chen, R.F., Cable, J.E., Cherrier, J., (2014). Leaching and microbial degradation of dissolved organic matter from salt marsh plants and seagrasses. Aquat Sci 76(4):595– 609. https:// doi. org/ 10. 1007/ s00027- 014- 0357-4
287. Wang, X., Zhang, Y., Li, J., Chen, H., Liu, Z. (2022). Oxidative degradation/mineralization of dimethyl phthalate (DMP) from plastic industrial wastewater using ferrate (VI)/TiO_2 under UV irradiation. Env *Environ Sci Pollut Res* **29**, 15159–15171 (2022). https://doi.org/10.1007/s11356-021-16636-x
288. Wang, Y., Fu, F., Li, J., Wang, G., Wu, M., Zhan, J., Chen, X., Mao, Z., (2016). Effects of seaweed fertilizer on the growth of Malus hupehensis Rehd. seedlings, soil enzyme activities and fungal communities under replant condition. Eur. J. Soil Biol. 75, 1–7.
289. Waska, H., & Banko-Kubis, H.M., (2024). Dissolved organic matter released from beach wrack is source-specific and molecularly highly diverse. Biogeochemistry, 167, 1057–1078. https://doi.org/10.1007/s10533-024-01159-7
290. Węglarczyk, S., (2010). Statystyka w inżynierii środowiska. Politechnika Krakowska, Kraków
291. Wei, J., Dong, X., Liu, S., Lin, X., (2023). Advances in estuarine and coastal nitrogen cycle. Frontiers in Marine Science, 10, 1130839. https://doi.org/10.3389/fmars.2023.1130839
292. Weinberger, F., Paalme, T., Wikstrom, A., (2020). Seaweed resources of the Baltic Sea, Kattegat and German and Danish North Sea coasts. Botanica Marina 63(1): 61–72.
293. Węsławski, J.M., Warzocha, J., Wiktor, J., Urbanski, J., Bradtke, K., Kryla-Straszewska, L., Tatarek, A., Kotwicki, L., Piwowarczyk, J., (2009). Biological valorisation of the southern Baltic Sea (polish exclusive economic zone), Oceanologia, 51 (2009), pp. 415-435, 10.5697/oc.55-1.167

294. Wyles, K. J., Pahl, S., Thomas, K., Thompson, R. (2016) Factors that can undermine the psychological benefits of coastal environments: exploring the effect of tidal state, presence, and type of litter. Environment and Behavior. 48(9) 1095–1126. DOI: 10.1177/0013916515592177

295. Xiong, Z., Zeng, Y., Zhou, J., Shu, R., Xie, X., & Fu, Z. (2020). Exposure to dibutyl phthalate impairs lipid metabolism and causes inflammation via disturbing microbiota-related gut–liver axis. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 52(12), 1382–1393. https://doi.org/10.1093/abbs/gmaa128

296. Yun X, Hillis M, Alston E, Sales CM, Spooner DE, Kurz MJ, Suri R, McKenzie ER. Effects of dissolved cations, dissolved organic carbon, and exposure concentrations on per- and polyfluoroalkyl substances bioaccumulation in freshwater algae. Environ Pollut. 2025 Jul 1;376:126388. doi: 10.1016/j.envpol.2025.126388.

297. Zaborska, A., Siedlewicz, G., Szymczycha, B., Dzierzbicka- Glowacka, L., Pazdro, K. (2019) Legacy and emerging pollutants in the Gulf of Gdansk (southern Baltic Sea) – loads and distribution revisited. Marine Pollution Bulletin 139: 238–255

298. Zhao Y., Wei Y., Zhang Y., Wen X., Xi B., Zhao X., Zhang X., Wei Z. (2017a) Roles of composts in soil based on the assessment of humification degree of fulvic acids, Ecological Indicators, Volume 72, 473-480, ISSN 1470-160X, https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.08.051

299. Zhao Z., Tang J., Mi L., Tian C., Zhong G., Zhang G., Wang S., Li O., Ebinghaus R., Xie Z., Sun H. (2017b) Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the lower atmosphere and surface waters of the Chinese Bohai Sea, Yellow Sea, and Yangtze River estuary, Science of The Total Environment, Volumes 599–600, Pages 114-123, ISSN 0048-9697,https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.147.

300. Zhou T., Li X., Liu H., Dong S., Zhang Z., Wang Z., Li J., Nghiem L.D., Khan S.J., Wang Q., (2024). Occurrence, fate, and remediation for per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sewage sludge: A comprehensive review, Journal of Hazardous Materials, Volume 466, 2024, 133637, ISSN 0304-3894, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133637

301. Zwara W., Obarska-Pempkowiak H., (2000). Polish experience with sewage sludge utilization in reed beds. Water Science and Technology, vol. 41, no 1, 65–68

Spis rysunków

Rys. 1.1 Zakumulowany materiał MOO na plaży w Rzucewie **(str.7)**

Rys.1.2 Kidzina na brzegu morskim **(str.7)**

Rys. 1.3 Zmiany rozpuszczonych, nieorganicznych związków fosforu w warstwie powierzchniowej (do 10m) wód polskich obszarów Bałtyku **(str.8)**

Rys. 1.4 Zmiany rozpuszczonych, nieorganicznych związków azotu w warstwie powierzchniowej (do 10m) wód polskich obszarów Bałtyku **(str.9)**

Rys. 1.5 Zmiany P_{og}, w warstwie powierzchniowej (do 10m) wód polskich obszarów Bałtyku **(str.9)**

Rys. 1.6 Zmiany N_{og}, w warstwie powierzchniowej (do 10m) wód polskich obszarów Bałtyku **(str.10)**

Rys. 1.7 Zmiany stężenia chlorofilu-a w wodach polskich obszarów Bałtyku **(str.10)**

Rys. 1.8 Zmiany przezroczystości w wodach polskich obszarów Bałtyku **(str.11)**

Rys. 1.9 Zmiany natlenienia wód przydennych głębi polskich obszarów Morza Bałtyckiego (H_2S-równoważnik ujemnego stężenia tlenu) **(str.12)**

Rys. 1.10 Miesięczna potencjalna produkcja MOO wyrzucanego na plażę w RMB w październiku **(str.13)**

Rys. 1.11 Ilości MOO na plażach w okresie od kwietnia 2019 roku do sierpnia 2020 roku w RMB **(str.14)**

Rys. 1.12 Linie MOO na plaży **(str.14)**

Rys. 2.1 Średni udział poszczególnych gatunków w składzie materiału wyrzucanego przez morze na plażach niezarządzanych (RMB) w okresie badań: kwiecień 2019 roku- sierpień 2020 roku **(str.21)**

Rys. 2.2 Zmienność stężeń fosforanów, NO_3^-+NO_2^- oraz amoniaku w wodzie powierzchniowej, wodzie porowej MOO oraz wodzie porowej plaży (spod detrytusu) w okresie od kwietnia do listopada 2019 roku **(str.24)**

Rys. 2.3 Zmienność form fosforu i azotu ekstrahowanych wodą z MOO pobranych z wody powierzchniowej oraz z dwóch warstw osadu plażowego (powierzchniowej i dolnej) **(str.25)**

Rys. 2.4 Średni ładunek fosforu, azotu i węgla zgromadzony w suchej masie MOO na 100m niezarządzanego wybrzeża (plaża Rzucewo- stacje Rz1 i Rz3) oraz potencjalna produkcja biomasy fitoplanktonu (przy założeniu całkowitego rozkładu MOO i ograniczenia dostępnością fosforu) **(str.25)**

Rys. 2.5 Wypłukane przez sztuczną wodę morską stężenia RWO i całkowitego rozpuszczonego azotu **(str.26)**

Rys. 2.6 Stężenia cynku na podstawie pomiarów miejscowych w osadach dennych, osadach dennych zawierających glony oraz MOO na plażach: zarządzanej (Puck) i niezarządzanej (Rzucewo) **(str.27)**

Rys. 2.7 Stężenia chromu w osadach dennych, osadach dennych zawierających glony oraz piasku na plażach: zarządzanej (Puck) i niezarządzanej (Rzucewo) w lipcu 2019 roku **(str.28)**

Rys. 2.8 Stężenie Hg w żywych glonach na plażach: zarządzanej (Puck) i niezarządzanej (Rzucewo 3) oraz w rozkładających się MOO na plaży niezarządzanej (Rzucewo 1 i Rzucewo 2) **(str.29)**

Rys. 2.9 Stężenia Σ7 PCB i Σ16 WWA w lipcu 2019 roku na niezarządzanej plaży w Rzucewie (Rz1, Rz3) oraz na zarządzanej plaży w Pucku (P) **(str.30)**

Rys. 2.10 Stężenia bisfenolu A (BPA), 4-tert-oktylofenolu (4-t-OP) i 4-nonylofenolu (4-NP) w zależności od pory roku i miejsca poboru materiału do badań **(str.31)**

Rys. 4.1 Schemat przeprowadzonych badań **(str.41)**

Rys. 5.1 Lokalizacja obiektu pilotażowego oraz punktu zbiórki materiału do badań **(str.42)**

Rys.5.2 Usytuowanie obiektu pilotażowego na terenie Oczyszczalni Ścieków w Swarzewie **(str.42)**

Rys. 5.3 Podział złóż na kwatery **(str.43)**

Rys. 5.4 Materiał wykorzystany w warstwie filtracyjnej: piasek, żwir, tłuczeń **(str.43)**

Rys. 5.5 Przekrój poprzeczny złoża **(str.43)**

Rys. 5.6 Pojedyncza sadzonka *Phragmites australis* **(str.44)**

Rys. 5.7 Przekrój podłużny przez złoże **(str.44)**

Rys.5.8 Gotowy obiekt pilotażowy ZT do testowania możliwości przetwarzania MOO i MOO+K **(str.45)**

Rys. 5.9 Wizualizacja różnicy surowego substratu MOO **(str.45)**

Rys. 5.10 Kompost z pryzm kompostowych OŚ w Swarzewie **(str.45)**

Rys. 5.11 Zbieranie materiału do badań z wód przybrzeżnych plaży w Rzucewie **(str.46)**

Rys. 5.12 Wykres zmienności warunków pogodowych, panujących na najbliższej stacji meteorologicznej (Rozewie) w okresie badań: a) temperatura powierza, b) wilgotność względna, c) miesięczna suma opadu oraz ilość i materiał dostarczany w całym okresie badań do poszczególnych kwater: d) zasilenia kwater **(str.48)**

Rys. 5.13 Pobór odcieków do badań **(str.49)**

Rys. 6.1 Skumulowane obciążenia poszczególnych kwater ZT w okresie badań w zależności od reżimu zasileń **(str.66)**

Rys. 6.2 Zawartość suchej masy w MOO w okresie badań **(str.67)**

Rys. 6.3 Zawartość suchej masy w PMOO i PMOO+K w roku: a) 2020, b) 2021 i c) 2022 **(str.68)**

Rys. 6.4 Zawartość suchej masyw profilu pionowym złoża w: a) listopadzie 2020 roku i b) październiku 2022 roku **(str.69)**

Rys. 6.5 Zawartość materii organicznej w MOO w okresie badań **(str.70)**

Rys. 6.6 Zawartość materii organicznej w PMOO i PMOO+K w roku: a) 2020, b) 2021 i c) 2022 **(str.71)**

Rys. 6.7 Zawartość materii organicznej w profilu pionowym ZT w: a) listopadzie 2020 roku i b) październiku 2022 roku **(str.72)**

Rys. 6.8 Zawartość N_{Kj} w MOO w okresie badań **(str.73)**

Rys. 6.9 Zawartość N_{Kj} w PMOO i PMOO+K w roku: a) 2020, b) 2021 i c) 2022 **(str.74)**

Rys. 6.10 Zawartość N_{Kj} w profilu pionowym złoża w: a) listopadzie 2020 roku i b) październiku 2022 roku **(str.75)**

Rys. 6.11 Zawartość P_{og} w MOO w badań **(str.76)**

Rys. 6.12 Zawartość P_{og} w PMOO i PMOO+K w roku: a) 2020, b) 2021, c) 2022 **(str.77)**

Rys. 6.13 Zawartość P_{og} [% s.m.] w profilu pionowym złoża w: (a) listopadzie 2020 roku i (b) październiku 2022 roku **(str.78)**

Rys. 6.14 Zmienność zawartości Cd w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku **(str.79)**

Rys. 6.15 Zmienność zawartości Cu w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku **(str.79)**

Rys. 6.16 Zmienność zawartość Ni w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku **(str.80)**

Rys. 6.17 Zmienność zawartości Pb w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku **(str.81)**

Rys. 6.18 Zmienność zawartości Zn w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku **(str.81)**

Rys. 6.19 Zmienność zawartości Hg w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku **(str.82)**

Rys. 6.20 Zmienność zawartości Cr w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku **(str.83)**

Rys. 6.21 Zmienność zawartości Fe w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku **(str. 84)**

Rys. 6.22 Zmienność zawartości Mn w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku **(str.85)**

Rys. 6.23 Zmienność zawartości Co w poszczególnych kwaterach ZT w okresie od maja do października 2020 roku **(str.85)**

Rys. 6.24 Skumulowana zawartość estrów kwasu ftalowego wykrytych w MOO, PMOO i PMOO+K **(str.86)**

Rys. 6.25 Skumulowana zawartość estrów kwasu ftalowego w profilu pionowym złoża w październiku 2020 roku **(str.87)**

Rys. 6.26 Skumulowana zawartość estrów kwasu ftalowego w profilu pionowym złoża w kwietniu 2021 roku **(str.87)**

Rys. 6.27 Skumulowana zawartość estrów kwasu ftalowego w w profilu pionowym złoża w październiku 2021 roku **(str.88)**

Rys. 6.28 Skumulowana zawartość PFAS wykrytych w MOO, K, PMOO i PMOO+K **(str.89)**

Rys. 6.29 Skumulowana zawartość PFAS w badanym materiale z profilu pionowego pilotażowego ZT w próbkach pobranych w lipcu 2021 roku **(str.90)**

Rys. 6.30 Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych: a) *E. coli*, b) bakterii z grupy coli, c) bakterii z rodzaju *Clostridium* oraz ogólna liczba: d) bakterii i e) grzybów w: a1), b1), c1), d1) MOO i kompoście oraz a2), b2), c2), d2) PMOO i PMOO+K, w okresie od kwietnia do lipca 2021 roku. **(str.91)**

Rys. 6.31 Wartości pH odcieków ze złoża: a) A-D i b) E-H **(str.98)**

Rys. 6.32 stężenia ChZT odcieków ze złoża: a) A-D i b) E-H **(str.99)**

Rys. 6.33 Stężenia analizowanych form azotu w odciekach ze złoża A-D a) przed i b) po zasileniu oraz ze złoża E-H c) przed i d) po zasileniu, w latach 2020-2022, w okresie zasileń złoża **(str.100)**

Rys. 6.34 Stężenia P_{og} i $P\text{-}PO_4^{3-}$ w odciekach ze złoża A-D a) przed i b) po zasileniu oraz ze złoża E-H c) przed i d) po zasileniu, w latach 2020-2022, w okresie zasileń złoża **(str.101)**

Rys. 6.35 Skumulowane stężenia PFAS w a) próbkach wody morskiej i b) odciekach ze złoża A-D i E-H **(str.102)**

Rys. 7.1 Zmienność zawartości suchej masy w poszczególnych kwaterach ZT **(str.106)**

Rys. 7.2 Porównanie wyników z obiektu pilotażowego- średnia zawartość suchej masy w PMOO i PMOO+K dla okresu 3 lat (2020-2022) oraz danych literaturowych- zawartości suchej masy w osadach ściekowych po ZT **(str.108)**

Rys. 7.3 Zmienność zawartości materii organicznej w poszczególnych kwaterach ZT **(str.109)**

Rys. 7.4 Porównanie wyników z obiektu pilotażowego- średnia zawartość materii organicznej [%] w PMOO i PMOO+K dla okresu 3 lat (2020-2022) oraz danych literaturowych- zawartości materii organicznej w osadach ściekowych po ZT **(str.112)**

Rys. 7.5 Zmienność zawartości N_{Kj} w poszczególnych kwaterach ZT **(str.114)**

Rys. 7.6 Porównanie wyników z obiektu pilotażowego- średnia zawartość N_{Kj} [%] w PMOO i PMOO+K dla okresu 3 lat (2020-2022) oraz danych literaturowych- zawartości N_{Kj} w osadach ściekowych po ZT **(str.116)**

Rys. 7.7 Zmienność zawartości P_{og} w poszczególnych kwaterach ZT **(str.117)**

Rys. 7.8 Porównanie wyników z obiektu pilotażowego- średnia zawartość P_{og} w PMOO i PMOO+K dla okresu 3 lat (2020-2022) oraz danych literaturowych- zawartości P_{og} w osadach ściekowych po ZT **(str.119)**

Rys. 7.9 Udział procentowy poszczególnych form azotu w odciakach ze złoża A-D bezpośrednio a) przed i b) po zasileniu oraz w odciekach ze złoża E-H c) przed i d) po zasileniu, w latach 2020–2022, w okresie zasileń złoża **(str.138)**

Rys. 7.10 Zróżnicowanie struktury zbiorowisk bakteryjnych pomiędzy próbkami materiału z profilu pionowego złoża analizowane za pomocą PCA danych sekwencjonowania 16S rRNA na poziomie rodzaju **(str.140)**

Spis tabel

Tab. 2.1 Wyniki statystyczne zawartości węgla, azotu i fosforu w MOO: pobranych z toni wodnej oraz z dwóch warstw osadów na plaży zarządzanej i niezarządzanej w Polsce (kwiecień-listopad 2019) **(str.24)**

Tab 5.1 Podstawowe parametry kompostu produkowanego poprzez stabilizację tlenową, dane otrzymane od OŚ **(str.46)**

Tab. 5.2 Liczba pobrań materiału do badań podstawowych z poszczególnych kwater ZT **(str.49)**

Tab. 5.3 Ilość pobrań odcieków z ZT z uwzględnieniem czasu poboru próbki **(str.50)**

Tab. 5.4 Oznaczenia podstawowych parametrów próbek fazy stałej i odpowiadająca im norma prawna **(str.51)**

Tab. 5.5 Warunki pracy systemu GC-MS **(str.55)**

Tab. 5.6 Parametry pracy tandemowego spektrometru mas **(str.57)**

Tab. 5.7 Parametry walidacyjne dla stosowanej metody- próbki fazy stałej **(str.58)**

Tab.5.8 Normy stosowane w testach kuwetowych firmy Hach **(str.61)**

Tab. 5.9 Parametry walidacyjne dla stosowanej metody- próbki fazy ciekłej **(str.62)**

Tab. 6.1 Skład taksonomiczny społeczności bakteryjnych na poziomie typu w próbkach biologicznych pochodzących z przetworzonego w ZT materiału (oznaczony literą i numerem 1) oraz wypełnienia złoża (oznaczonych literą i numerem 2). Kolory przedstawiają mapę cieplną liczebności poszczególnych typów bakterii **(str.93)**

Tab. 6.2 Skład filogenetyczny wspólnot bakteryjnych na poziomie rodzaju w próbkach biologicznych z materiału przetwarzanego w złożu (litery z numerem 1) oraz z wypełnienia złoża (litery z numerem 2). Kolory przedstawiają mapę cieplną liczebności poszczególnych rodzajów bakterii **(str.95-97)**

Tab. 6.3. Zawartość bakterii i grzybów w wodzie morskiej i odciekach ze złoża A-D i E-H **(str.103)**

Tab.7.1 Średnie wartości podstawowych parametrów wody morskiej **(str.132)**

Załącznik 1. Obciążenia złoża

Tab. 1 Obciążenia poszczególnych kwater ZT w okresie eksploatacji

Obciążenie kwater		Rok	Miesiąc	złoże A-D				złoże E-H			
				A	B	C	D	E	F	G	H
niesione z zasileniem [kg s.m./ m^2]	całkowite roczne [kg s.m./ m^2 * rok]	2019	XI	4,1	0	0	0	0	0	0	0
niesione z zasileniem [kg s.m./ m^2]		2020	IV	0	2,1	16	3,1	0	8	0	0
			V	0	2,1	16	3,1	0	8	0	0
			VI	0	2,1	16	3,1	0	8	0	0
			VII	0	2,1	16	3,1	0	8	0	0
			VIII	0	2,1	16	3,1	0	8	1	8
			IX	0	2,1	8	3,1	0	8	1	8
			X	0	0	0	0	0	0	0	0
całkowite roczne [kg s.m./ m^2 * rok]			-	0	12,6	88,	18,6	0	48	2	16
niesione z zasileniem [kg s.m./ m^2]		2021	IV	0	4,4	9,2	6,6	0	9,2	0	9,2
			V	0	4,4	9,2	6,6	0	9,2	0	9,2
			VI	4,4	2,2	0	2,2	2,2	7,8	0	0
			VII	4,4	4,4	0	6,6	2,2	0	4,4	0
			VIII	4,4	2,2	0	2,2	2,2	0	4,4	0
			IX	0	0	0	0	0	0	0	0
całkowite roczne [kg s.m./ m^2 * rok]			-	13,2	17,6	18,4	24,2	6,6	26,2	8,8	18,4
niesione z zasileniem [kg s.m./ m^2]		2022	VI	11,5	7,7	0	0	3,8	0	3,8	0
			VII	11,5	7,7	0	0	3,8	0	3,8	0
			VIII	0	7,7	0	0	3,8	0	3,8	0
całkowite roczne [kg s.m./ m^2 * rok]			-	23	23,1	0	0	11,4	0	11,4	0
całkowite [kg s.m./ m^2]		-	-	40,3	53,3	106,4	42,8	18,0	74,2	22,2	34,4

Załącznik 2. Zawartość suchej masy

Tab.2 Zawartość suchej masy [%] w surowym MOO

Sucha masa [%]		
Rok	Miesiąc	Surowy MOO
2020	IV	7,9
	V	4,5
	VI	4,5
	VII	5,3
	VIII	6,4
	IX	5,3
	X	l.m.
2021	IV	9,5
	V	10,8
	VI	17
	VII	9,7
	VIII	11,4
	IX	l.m.
2022	VI	13,7
	VII	30,2
	VIII	18,9

*l.m.- brak materiału

Tab.3 Średnia oraz mediana zawartości suchej masy [%] w MOO dla 2020-2022

Sucha masa [%]	
Surowy MOO	
2020	
Średnia±σ	5,6±1,2
Mediana	5,3
2021	
Średnia±σ	11,9±2,7
Mediana	10,8
2022	
Średnia±σ	20,9±6,9
Mediana	13,7
2020-2022	
Średnia±σ	11,1±6,9
Mediana	9,6

*σ- odchylenie standardowe

Tab. 4 Zawartość suchej masy [%] w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K)

Sucha masa [%]									
Rok	Miesiąc	A	B	C	D	E	F	G	H
2020	IV	61,9	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
	V	98,8	61,9	46,3	52,4	l.m.	69,1	l.m.	l.m.
	VI	91,5	67	44,9	90,2	l.m.	71,9	l.m.	l.m.
	VII	93,3	57,7	21,4	72,1	l.m.	41,1	l.m.	l.m.
	VIII	88,3	89,3	25,7	79,7	l.m.	50,6	l.m.	l.m.
	IX	l.m.	52	36,5	23,8	l.m.	35	84,8	48,1
	X	l.m.	26,2	27,7	19	l.m.	l.m.	24	25,9
2021	IV	l.m.	53,5	35,5	48,3	l.m.	30,3	l.m.	66,8
	V	l.m.	27,8	29,9	23	l.m.	27,5	l.m.	25,4
	VI	l.m.	72,9	44,2	70	l.m.	54	l.m.	69,1
	VII	21,3	48,1	78,2	85,6	84,2	69,2	35,4	83,4
	VIII	35,3	16,8	46,4	25,6	22,2	39,6	23,5	44,9
	IX	35,1	36,5	52,2	31,3	29,5	43,6	22,3	61,4
2022	VI	77,6	61,9	72,3	79,4	75,9	75,3	77,4	77,2
	VII	70,8	86,4	57,3	51,5	52,1	38,8	51	45,5
	VIII	60,6	51,1	64,5	49,1	68,2	30,6	57,5	57,5

*l.m.- brak materiału

Tab. 5 Średnia oraz mediana zawartości suchej masy [%] w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K) dla 2020-2022

Sucha masa [%]								
Kwatera	A	B	C	D	E	F	G	H
2020								
Średnia±σ	86,8±12,9	59±18,8	33,8±9,5	56,2±27,1	-	53,5±14,7	54,4±30,4	37±11,1
Mediana	91,5	59,8	32,1	62,3	-	50,6	54,4	37
2021								
Średnia±σ	30,6±6,6	42,6±18,2	47,7±15,4	47,3±23,5	45,3±27,7	44±14,2	27,1±5,9	58,5±18,7
Mediana	35,1	42,3	45,3	39,8	29,5	41,6	23,5	64,1
2022								
Średnia±σ	69,7±7	66,5±14,8	64,7±6,1	60±13,7	65,34±9,9	48,2±19,4	62±11,2	60,1±13,1
Mediana	70,8	61,9	64,5	51,5	68,2	38,8	57,5	57,5
2020-2022								
Średnia±σ	66,8±25,3	53,9±20,3	45,5±16,4	53,4±24	55,3±23,1	48,3±16,2	47±23,2	55±18,2
Mediana	70,8	53,5	44,9	51,5	60,2	42,4	43,2	57,5

* σ- odchylenie standardowe

Tab. 6 Zawartość suchej masy [%] w profilu pionowym złoża (1- materiał przetwarzany w ZT, 2- wypełnienie ZT)

Data pobrania	Sucha masa [%]															
	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2	H1	H2
XI.2020	l.m.	94,7	27	95,7	28,3	94,5	18,8	95,1	l.m.	89,5	32,2	90,8	l.m	99,5	24,4	92,7
X.2022	53,6	94,7	59	89,3	69,3	92,2	62,6	88,2	59	95,2	39,2	91,2	46,5	92,6	70	94,1

*l.m.- brak materiału

Załącznik 3. Zawartość materii organicznej

Tab. 7 Zawartość materii organicznej [% s.m.] w surowym MOO

Materia organiczna [% s.m.]		
Rok	Miesiąc	Surowy MOO
2020	IV	36,1
	V	52,1
	VI	55,4
	VII	51,1
	VIII	59,4
	IX	55,5
	X	l.m.
2021	IV	75,1
	V	26,9
	VI	36,2
	VII	62,2
	VIII	52,4
	IX	l.m.
2022	VI	42,9
	VII	22,8
	VIII	26,9

*l.m.- brak materiału

Tab. 8 Średnia oraz mediana zawartości materii organicznej [% s.m.] w surowym MOO dla 2020-2022

Materia organiczna [% s.m.]	
Surowy MOO	
2020	
Średnia ± σ	51,6±7,4
Mediana	53,7
2021	
Średnia ± σ	50,6±17,4
Mediana	52,4
2022	
Średnia ± σ	30,9±8,6
Mediana	29,6
2020-2022	
Średnia ± σ	46,8±14,7
Mediana	51,6

*σ- odchylenie standardowe

Tab. 9 Zawartość materii organicznej [% s.m.] w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K)

Materia organiczna [% s.m.]									
Rok	Miesiąc	A	B	C	D	E	F	G	H
2020	IV	43,9	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
	V	48,1	9,7	28,4	13,5	l.m.	23,6	l.m.	l.m.
	VI	54,7	23,2	51,7	18,2	l.m.	51,8	l.m.	l.m.
	VII	29,4	32,6	60,6	63,5	l.m.	55,2	l.m.	l.m.
	VIII	38,3	28,7	60,5	28,7	l.m.	62,5	l.m.	l.m.
	IX	l.m.	59	59	50,7	l.m.	44,8	15,2	55
	X	l.m.	56,9	37,1	45,3	l.m.	l.m.	56,2	57,7
2021	IV	l.m.	44,2	47,6	46	l.m.	52,2	l.m.	56,6
	V	l.m.	49,5	56,4	78,5	l.m.	54,9	l.m.	64,9
	VI	l.m.	66,1	56,7	76,8	l.m.	41,8	l.m.	57,5
	VII	60,5	43,1	56,4	35,2	57,8	36,5	56	50,5
	VIII	23,7	67,3	33,2	49,1	65,1	41,4	33,3	39,9
	IX	29,9	32,4	47,5	45,4	41,4	52,7	50,6	29,8
2022	VI	57,1	33,5	52,2	45,2	60,7	57,5	63,9	52,1
	VII	17,5	19,8	35,9	47,1	16,5	56,7	31,3	44,9
	VIII	23	30,3	25,3	40,8	12,4	57,8	28,4	25,4

*l.m.- brak materiału

Tab. 10 Średnia oraz mediana zawartości materii organicznej [% s.m.] w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K) dla 2020-2022

Materia organiczna [% s.m.]								
Kwatera	A	B	C	D	E	F	G	H
2020								
Średnia±σ	42,9±8,6	35±17,7	49,6±12,5	36,7±17,9	-	47,6±13,3	35,7±20,5	56,4±1,4
Mediana	43,9	30,7	55,4	37	-	51,8	35,7	56,4
2021								
Średnia±σ	38±16,1	50,4±12,6	49,6±8,4	55,2±16,5	54,8±9,9	46,6±6,9	46,6±9,7	49,9±11,8
Mediana	29,9	46,9	52	47,6	57,8	47	50,6	53,6
2022								
Średnia±σ	32,6±17,5	27,9±5,9	37,8±11	44,4±2,6	29,9±21,8	57,3±0,5	41,2±16,1	40,8±11,3
Mediana	23	30,3	35,9	45,2	16,5	57,5	31,3	44,9
2020-2022								
Średnia±σ	38,7±14,4	39,8±16,7	47,2±11,7	45,6±17,5	42,3±21	49,2±10,1	41,9±16,05	48,6±11,8
Mediana	38,3	33,5	51,7	45,4	49,6	52,5	42	52,1

*σ- odchylenie standardowe

Tab. 11 Zawartość materii organicznej [% s.m.] w profilu pionowym złoża (1- materiał przetwarzany w ZT, 2- wypełnienie ZT)

Data pobrania	Materia organiczna [% s.m.]															
	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2	H1	H2
XI.2020	l.m.	0,6	42,4	0,3	47,1	0,5	47	0,6	l.m.	0,6	54,2	0,4	l.m.	0,5	55,6	0,6
X.2022	17,9	0,8	13,6	1,5	14,1	4,3	17,2	1,1	11,8	0,8	49,7	2,3	21,3	1	11,8	0,7

*l.m.- brak materiału

Załącznik 4. Zawartość azotu Kjeldahla

Tab. 12 Zawartość N_{Kj} [% s.m.] w surowym MOO

N_{Kj} [% s.m.]		
Rok	Miesiąc	Surowy MOO
2020	IV	1,12
	V	2,02
	VI	3,05
	VII	1,74
	VIII	1,53
	IX	1,74
	X	l.m.
2021	IV	1,74
	V	1,53
	VI	1,74
	VII	2,02
	VIII	1,58
	IX	l.m.
2022	VI	l.m.
	VII	1,18
	VIII	1,06

*l.m.- brak materiału

Tab. 13 Średnia oraz mediana zawartości N_{Kj} [% s.m.] w surowym MOO dla 2020-2022

N_{Kj} [% s.m.]	
Surowy MOO	
2020	
Średnia±σ	1,87±0,6
Mediana	1,74
2021	
Średnia±σ	1,72±0,17
Mediana	1,74
2022	
Średnia±σ	1,12±0,17
Mediana	1,12
2020-2022	
Średnia±σ	1,70±0,06
Mediana	1,12

*σ- odchylenie standardowe

Tab. 14 Zawartość N_{Kj} [% s.m.] w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K)

N_{Kj} [% s.m.]									
Rok	Miesiąc	A	B	C	D	E	F	G	H
2020	IV	2,18	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
	V	2,19	0,64	2,88	0,66	l.m.	1,29	l.m.	l.m.
	VI	2,48	1,52	2,05	1,4	l.m.	1,19	l.m.	l.m.
	VII	2,05	2,8	2,83	1,99	l.m.	2,68	l.m.	l.m.
	VIII	2,07	1,65	2,83	2,44	l.m.	2,67	l.m.	l.m.
	IX	l.m.	2,2	2,81	2,26	l.m.	2,81	0,64	2,62
	X	l.m.	2,26	2,58	2,04	l.m.	l.m.	2,86	2,7
2021	IV	l.m.	2,23	2,04	2,16	l.m.	2,66	l.m.	1,99
	V	l.m.	2,38	2,25	2,4	0	2,17	l.m.	2,49
	VI	l.m.	2,19	2,94	2,33	l.m.	2,72	l.m.	2,44
	VII	1,49	2,31	2,99	2,02	2,1	2,41	1,91	2,73
	VIII	1,65	2,16	1,56	1,93	5,62	2,78	3,73	3,77
	IX	1,69	1,73	2,56	1,66	1,97	2,35	2,21	3,18
2022	VI	1,29	1,25	0,99	1,61	1,29	2,58	1,74	2,35
	VII	1,19	1,76	1,98	1,95	2,06	3,17	1,92	1,87
	VIII	1,89	1,89	1,73	2,11	0,91	2,78	1,7	1,99

*l.m.- brak materiału

Tab. 15 Średnia oraz mediana zawartości N_{Kj} [% s.m.] w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K) dla 2020-2022

N_{Kj} [% s.m.]								
Kwatera	A	B	C	D	E	F	G	H
2020								
Średnia±σ	2,19±0,15	1,85±0,68	2,66±0,29	1,8±0,6	-	2,13±0,73	1,75±1,11	2,66±0,04
Mediana	2,18	1,93	2,82	2,02	-	2,67	1,75	2,66
2021								
Średnia±σ	1,61±0,09	2,17±0,21	2,39±0,51	2,08±0,25	2,42±2,03	2,51±0,22	2,62±0,8	2,77±0,57
Mediana	1,65	2,21	2,4	2,09	2,04	2,54	2,21	2,61
2022								
Średnia±σ	1,46±0,31	1,63±0,28	1,57±0,42	1,89±0,21	1,42±0,48	2,84±0,24	1,79±0,1	2,07±0,2
Mediana	1,29	1,76	1,73	1,95	1,29	2,78	1,74	1,99
2020-2022								
Średnia±σ	1,83±0,39	1,93±0,51	2,33±0,58	1,93±0,44	1,99±1,64	2,45±0,54	2,09±0,85	2,56±0,53
Mediana	1,89	2,16	2,56	2,02	1,97	2,67	1,92	2,49

*σ- odchylenie standardowe

Tab. 16 Zawartość N_{Kj} [% s.m.] w profilu pionowym złoża (1- materiał przetwarzany w ZT, 2- wypełnienie ZT)

Data pobrania	N_{Kj} [% s.m.]															
	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2	H1	H2
XI.2020	l.m.	0,04	0,68	0,05	1,96	0,17	0,11	0,01	l.m.	0,03	1,86	0,04	l.m.	0,02	1,65	0,03
X.2022	0,52	0,11	0,51	0,11	0,52	0,14	0,43	0,1	0,23	0,09	1,21	0,13	0,39	0,09	0,46	0,1

*l.m.- brak materiału

Załącznik 5. Zawartość fosforu ogólnego

Tab. 17 Zawartość P_{og} [% s.m.] w surowym MOO

P_{og} [% s.m.]		
Rok	Miesiąc	Surowy MOO
2020	IV	0,98
	V	1,01
	VI	2,05
	VII	2,34
	VIII	1,94
	IX	1,28
	X	l.m.
2021	IV	1,57
	V	7,14
	VI	2,14
	VII	2,24
	VIII	2,09
	IX	l.m.
2022	VI	l.m.
	VII	0,71
	VIII	0,64

*l.m.- brak materiału

Tab. 18 Średnia oraz mediana zawartości P_{og} [% s.m.] w surowym MOO dla 2020-2022

P_{og} [% s.m.]	
Surowy MOO	
2020	
Średnia±σ	1,6±0,53
Mediana	1,61
2021	
Średnia±σ	3,04±0,53
Mediana	2,14
2022	
Średnia±σ	0,68±0,03
Mediana	0,68
2020-2022	
Średnia±σ	2,01±1,59
Mediana	1,94

*σ- odchylenie standardowe

Tab. 19 Zawartość P_{og} [% s.m.] w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K)

P_{og} [% s.m.]									
Rok	Miesiąc	A	B	C	D	E	F	G	H
2020	IV	1,13	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
	V	1,14	0,89	1,56	0,51	l.m.	2,65	l.m.	l.m.
	VI	0,94	1,25	2,15	1,1	l.m.	2,52	l.m.	l.m.
	VII	1,1	0,91	1,89	1,91	l.m.	1,69	l.m.	l.m.
	VIII	1,43	1,31	3,06	1,53	l.m.	1,6	l.m.	l.m.
	IX	l.m.	2,29	2,88	1,86	l.m.	0,95	0,39	1,29
	X	l.m.	1,91	0,39	2,33	l.m.	l.m.	2,58	3,76
2021	IV	l.m.	2,36	1,81	1,98	l.m.	2,49	l.m.	1,99
	V	l.m.	1,04	1,79	1,61	l.m.	2,04	l.m.	1,86
	VI	l.m.	1	3,72	1,31	l.m.	l.m.	l.m.	3,73
	VII	l.m.	1,31	1,91	2,01	1,73	l.m.	0,54	1,98
	VIII	1,38	1,49	1,76	1,79	1,71	l.m.	0,61	1,75
	IX	1,26	2,36	2,55	2,16	1,31	l.m.	0,41	1,86
2022	VI	2,06	2,91	1,37	0,24	2,5	3,33	3,29	2,74
	VII	2,37	2,57	2,26	2,29	2,15	2,22	2,21	2,17
	VIII	3,11	1,56	3,36	3,11	2,26	3,33	2,32	3,01

*l.m.- brak materiału

Tab. 20 Średnia oraz mediana zawartości P_{og} [% s.m.] w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K) dla 2020-2022

P_{og} [% s.m.]								
Kwatera	A	B	C	D	E	F	G	H
2020								
Średnia±σ	1,15±0,16	1,42±0,51	1,99±0,89	1,54±0,6	-	1,88±0,63	1,48±1,09	2,53±1,23
Mediana	1,13	1,28	2,02	1,69	-	1,69	1,48	2,53
2021								
Średnia±σ	1,32±0,06	1,59±0,57	2,26±0,71	1,81±0,28	1,58±0,19	2,27±0,23	0,52±0,09	2,2±0,69
Mediana	1,32	1,4	1,86	1,89	1,71	2,27	0,54	1,92
2022								
Średnia±σ	2,51±0,44	2,35±0,57	2,33±0,81	1,88±1,21	2,3±0,14	2,96±0,52	2,61±0,49	2,64±0,35
Mediana	2,37	2,57	2,26	2,29	2,26	3,33	2,32	2,74
2020-2022								
Średnia±σ	1,59±0,66	1,68±0,65	2,16±0,82	1,72±0,7	1,94±0,4	2,28±0,71	1,54±1,1	2,38±0,78
Mediana	1,32	1,49	1,91	1,86	1,94	2,35	1,41	1,99

*σ- odchylenie standardowe

Tab. 21 Zawartość P_{og} [% s.m.] w profilu pionowym złoża (1- materiał przetwarzany w ZT, 2- wypełnienie ZT)

Data pobrania	P_{og} [% s.m.]															
	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2	H1	H2
XI.2020	l.m.	0,06	0,71	0,07	2,15	0,1	0,15	0,05	l.m.	0,04	2,22	0,07	l.m.	0,03	2,31	0,06
X.2022	0,84	0,02	0,91	0,02	2,87	0,02	2,86	0,01	2,61	0,02	0,58	0,01	1,3	0,01	1,07	0,02

*l.m.- brak materiału

Załącznik 6. Zawartość metali ciężkich

Tab. 22 Stężenia metali ciężkich w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K)

Kwatera	Data poboru		Sucha masa	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni	Cr	Co	Cu	Pb	Hg
	Rok	Miesiąc	[%]	[mg/kg]									
A	2020	V	91,6	47,095	3,035	0,008	0,005	0,072	0,051	0,028	0,130	0,024	0,129
		VI	91,3	57,886	2,069	0,01	0,013	0,092	0,037	0,034	0,141	0,023	0,175
		VII	91,3	44,568	0,817	0,003	3,703	0,054	0,037	0,015	0,056	0,018	0,115
		VIII	93,1	58,82	1,165	0,005	6,098	0,071	0,045	0,021	0,069	0,038	0,082
		IX	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		X	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
B		V	58	62,815	0,563	0,003	2,218	0,02	0,052	0,01	0,054	0,032	0,048
		VI	77,5	121,816	0,801	0,004	4,08	0,079	0,09	0,02	0,152	0,043	0,23
		VII	72	166,054	0,787	0,007	2,597	0,096	0,13	0,025	0,192	0,044	0,283
		VIII	88,1	66,59	0,349	0,003	1,287	0,051	0,027	0,016	0,1	0,038	0,104
		IX	31	269,721	1,949	0,016	7,755	0,216	0,127	0,045	0,313	0,049	0,449
		X	26	262,325	3,169	0,029	10,294	0,246	0,169	0,071	0,429	0,107	0,532
C		V	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		VI	50,4	438,646	13,134	0,025	3,896	0,404	0,188	0,119	4,358	0,212	5,652
		VII	41,1	534,5	13,986	0,03	3,914	0,354	0,343	0,11	4,353	0,143	5,962
		VIII	66,2	244,309	9,001	0,016	2,317	0,252	0,112	0,075	2,629	0,123	3,348
		IX	27,1	728,152	16,803	0,044	6,274	0,614	0,268	0,17	5,333	0,172	4,584
		X	33	557,763	16,242	0,03	6,322	0,44	0,279	0,14	5,176	0,211	5,798
D		V	68	71,774	0,823	0,003	3,059	0,032	0,042	0,012	0,084	0,075	0,103
		VI	86,8	47,195	0,682	0,004	4,393	0,082	0,071	0,024	0,152	0,064	0,202
		VII	44,8	243,231	1,925	0,013	8,696	0,212	0,236	0,059	0,453	0,105	0,47
		VIII	64,9	188,552	1,158	0,008	3,385	0,112	0,104	0,034	0,254	0,018	0,267
		IX	24	450,176	2,489	0,028	9,28	0,228	0,209	0,055	0,441	0,101	0,596
		X	17	738,998	4,406	0,055	16,098	0,533	0,319	0,133	0,821	0,056	1,028
E		V	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		VI	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		VII	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		VIII	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		IX	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		X	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
F		V	72,2	253,149	3,527	0,011	2,111	0,118	0,139	0,037	1,059	0,062	0,997
		VI	55,2	191,81	9,261	0,016	2,218	0,264	0,118	0,078	2,886	0,154	5,148
		VII	72,1	73,607	8,734	0,018	2,104	0,245	0,07	0,081	2,831	0,143	3,979
		VIII	51,1	458,208	11,663	0,024	2,908	0,35	0,283	0,102	3,937	0,206	4,982
		IX	28	638,534	7,343	0,023	8,267	0,25	0,299	0,07	2,013	0,173	1,833
		X	22	797,075	19,564	0,044	10,673	0,587	0,216	0,188	7,166	0,211	6,923
G		V	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		VI	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		VII	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.

		VIII	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		≥	56	89,61	0,495	0,002	2,563	0,237	0,034	0,02	0,074	0,039	0,111
		×	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
H		V	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		VI	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		VII	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		VIII	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		≥	62	220,822	8,181	0,015	2,092	0,338	0,155	0,072	2,780	0,133	3,777
		×	41	354,498	13,3	0,025	3,672	0,312	0,351	0,101	4,465	0,147	3,481

*l.m.- brak materiał

Załącznik 7. Zawartość WWA, ftalanów oraz pestycydów

Tab. 23 Zawartość ftalanów, WWA oraz pestycydów w surowym MOO

Data pobrania	Substancja [µg/kg s.m.]	Surowy MOO
X.2021	Estry kwasu ftalowego	
	eter bis(2-chloroetylowy)	<LOD
	eter bis(2-chloroizopropylowy)	<LOD
	bis(2-chloroetoksy)metan	<LOD
	ftalan dimetylu	<LOD
	ftalan dietylu	<LOD
	eter 4-chlorodifenylowy	<LOD
	eter 4-bromodifenylowy	<LOD
	ftalan dibutylu	1501,61
	ftalan benzylu i butylu	<LOD
	ftalan bis(2-etyloheksylu)	1575,44
	ftalan di-n-oktylu	3289,17
	WWA	
	naftalen	<LOD
	acenafthylen	<LOD
	acenafthen	<LOD
	fluoren	<LOD
	fenantren	<LOD
	antracen	<LOD
	fluoranten	<LOD
	piren	<LOD
	benzo[a]antracen	<LOD
	chryzen	<LOD
	benzo[b]fluoranten	<LOD
	benzo[k]fluoranten	<LOD
	benzo[a]piren	<LOD
	indeno[1,2,3-cd]piren	<LOD
	dibenz[a,h]antracen	<LOD
	benzo[g,h,i]perylen	<LOD
	Pestycydy	
	α-HCH	<LOD
	β-HCH	<LOD
	lindan	<LOD
	δ-HCH	<LOD
	heptachlor	<LOD
	aldrin	<LOD
	epoksyd heptachloru (izomer B)	<LOD
	γ-chlordan	<LOD
	α-chlordan	<LOD

	endosulfan I (izomer α)	<LOD
	4,4′-DDE	<LOD
	dieldryna	<LOD
	endryna	<LOD
	endosulfan II (izomer β)	<LOD
	4,4′-DDD	<LOD
	aldehyd endryny	<LOD
	siarczan endosulfanu	<LOD
	4,4′-DDT	<LOD
	keton endryny	<LOD
	metoksychlor	<LOD

*<LOD- poniżej granicy wykrywalności

Tab. 24 Zawartość ftalanów, WWA oraz pestycydów w materiale przetwarzanym w złożu (PMOO i PMOO+K)

Data pobrania	Substancja	Kwatera							
	[µg/kg s.m.]	A	B	C	D	E	F	G	H
X.2021	Estry kwasu ftalowego								
	eter bis(2-chloroetylowy)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	eter bis(2-chloroizopropylowy)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	bis(2-chloroetoksy)metan	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan dimetylu	<LOD	<LOD	1184,56	<LOD	<LOD	290,58	<LOD	606,11
	ftalan dietylu	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	eter 4-chlorodifenylowy	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	eter 4-bromodifenylowy	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan dibutylu	19304,8	6479,9	4654,82	3483,8	8240,7	1856,2	2808,8	7387,77
	ftalan benzylu i butylu	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan bis(2-etyloheksylu)	3503,43	2810,6	10830,1	1570,5	992,54	4899,7	1709,3	10150,4
	ftalan di-n-oktylu	<LOD	<LOD	8414,55	<LOD	<LOD	3878	<LOD	8368,97
	WWA								
	naftalen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	acenafthylen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	acenafthen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	fluoren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	fenantren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	antracen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	fluoranten	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	piren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	benzo[a]antracen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	chryzen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	benzo[b]fluoranten	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	benzo[k]fluoranten	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	benzo[a]piren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

indeno[1,2,3-cd]piren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
dibenz[a,h]antracen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
benzo[g,h,i]perylen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pestycydy								
α-HCH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
β-HCH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
lindan	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
δ-HCH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
heptachlor	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
aldrin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
epoksyd heptachloru (izomer B)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
γ-chlordan	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
α-chlordan	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
endosulfan I (izomer α)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4,4′-DDE	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
dieldryna	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
endryna	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
endosulfan II (izomer β)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4,4′-DDD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
aldehyd endryny	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
siarczan endosulfanu	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4,4′-DDT	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
keton endryny	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
metoksychlor	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

*<LOD- poniżej granicy wykrywalności

Tab. 25 Stężenia ftalanów, WWA oraz pestycydów w profilu pionowym złoża (1- materiał przetwarzany w ZT, 2- wypełnienie ZT) w październiku 2020

Data pobrania	Substancja [µg/kg s.m.]	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2	H1	H2
X.2020	Estry kwasu ftalowego																
	eter bis(2-chloroetylowy)	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	eter bis(2-chloroizopropylowy)	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	bis(2-chloroetoksy)metan	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan dimetylu	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan dietylu	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	eter 4-chlorodifenylowy	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD

eter 4-bromodifenylowy	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
ftalan dibutylu	l.m.	22550,3	17526,6	15077	20080,3	10575,6	27215,7	15157,5	l.m.	26204,4	50635,2	12806,3	l.m.	25441,7	9273,6	9313	
ftalan benzylu i butylu	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
ftalan bis(2-etyloheksylu)	l.m.	<LOD	1192,3	<LOD	11587	<LOD	567,1	<LOD	l.m.	<LOD	31379	<LOD	l.m.	<LOD	10696	<LOD	
ftalan di-n-oktylu	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
WWA																	
naftalen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
acenafthylen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
acenafthen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
fluoren	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
fenantren	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
antracen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
fluoranten	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
piren	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
benzo[a]antracen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
chryzen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
benzo[b]fluoranten	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
benzo[k]fluoranten	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
benzo[a]piren	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
indeno[1,2,3-cd]piren	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
dibenz[a,h]antracen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
benzo[g,h,i]perylen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	
Pestycydy																	
α-HCH	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	

β-HCH	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
lindan	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
δ-HCH	l.m.	<LOD	7978,8	<LOD	<LOD	<LOD	2264,8	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	5390,3	<LOD	l.m.	<LOD	897,1	<LOD
heptachlor	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
aldrin	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
epoksyd heptachloru (izomer B)	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
γ-chlordan	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
α-chlordan	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
endosulfan I (izomer α)	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
4,4′-DDE	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
dieldryna	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
endryna	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
endosulfan II (izomer β)	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
4,4′-DDD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
aldehyd endryny	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
siarczan endosulfanu	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
4,4′-DDT	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
keton endryny	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
metoksychlor	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD

*l.m.- brak materiału

**<LOD- poniżej granicy wykrywalności

Tab. 26 Stężenia ftalanów, WWA oraz pestycydów w profilu pionowym złoża (1- materiał przetwarzany w ZT, 2- wypełnienie ZT) w kwietniu 2021

Data pobrania	Substancja [µg/kg s.m.]	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2	H1	H2
IV.2021	Estry kwasu ftalowego																
	eter bis(2-chloroetylowy)	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	eter bis(2-chloroizopropylowy)	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	bis(2-chloroetoksy)metan	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan dimetylu	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	379,9	<LOD
	ftalan dietylu	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	eter 4-chlorodifenylowy	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	eter 4-bromodifenylowy	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan dibutylu	l.m.	<LOD	2776	<LOD	1466	739,7	2212	<LOD	l.m.	<LOD	1280	<LOD	l.m.	<LOD	781,1	<LOD
	ftalan benzylu i butylu	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan bis(2-etyloheksylu)	l.m.	<LOD	1004	<LOD	6681	2628	1060	<LOD	l.m.	<LOD	9490	<LOD	l.m.	<LOD	8757	<LOD
	ftalan di-n-oktylu	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	4752	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	6766	<LOD	l.m.	<LOD	6803	<LOD
	WWA																
	naftalen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	acenafthylen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	acenafthen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	fluoren	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	fenantren	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	antracen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	fluoranten	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	piren	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	benzo[a]antracen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD

chryzen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
benzo[b]fluoranten	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
benzo[k]fluoranten	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
benzo[a]piren	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
indeno[1,2,3-cd]piren	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
dibenz[a,h]antracen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
benzo[g,h,i]perylen	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pestycydy																			
α-HCH	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
β-HCH	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
lindan	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
δ-HCH	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
heptachlor	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
aldrin	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
epoksyd heptachloru (izomer B)	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
γ-chlordan	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
α-chlordan	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
endosulfan I (izomer α)	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4,4′-DDE	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
dieldryna	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
endryna	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
endosulfan II (izomer β)	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4,4′-DDD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
aldehyd endryny	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

	siarczan endosulfanu	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	4,4′-DDT	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	keton endryny	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD
	metoksychlor	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD	l.m.	<LOD	<LOD	<LOD

*l.m.- brak materiału

**<LOD- poniżej granicy wykrywalności

Tab. 27 Stężenia ftalanów, WWA oraz pestycydów w profilu pionowym złoża (1- materiał przetwarzany w ZT, 2- wypełnienie ZT) w październiku 2021

Data pobrania	Substancja [µg/kg s.m.]	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2	H1	H2
X.2021	Estry kwasu ftalowego																
	eter bis(2-chloroetylowy)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	eter bis(2-chloroizopropylowy)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	bis(2-chloroetoksy)metan	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan dimetylu	<LOD	<LOD	1124	<LOD	790,9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan dietylu	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	eter 4-chlorodifenylowy	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	eter 4-bromodifenylowy	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan dibutylu	6191	<LOD	5915	<LOD	4418	<LOD	3175	<LOD	3906	<LOD	2161	1265	2151	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan benzylu i butylu	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	ftalan bis(2-etyloheksylu)	439,3	<LOD	11887	334,3	9898	<LOD	757,5	<LOD	378,3	<LOD	6523	649,3	401,2	<LOD	2280	<LOD
	ftalan di-n-oktylu	<LOD	<LOD	8162	<LOD	9918	<LOD	890,2	<LOD	606,5	<LOD	2363	<LOD	651,5	<LOD	1278	<LOD
	WWA																
	naftalen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	acenafthylen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

	acenafthen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	fluoren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	fenantren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	antracen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	fluoranten	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	piren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	benzo[a]antracen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	chryzen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	benzo[b]fluoranten	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	benzo[k]fluoranten	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	benzo[a]piren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	indeno[1,2,3-cd]piren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	dibenz[a,h]antracen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	benzo[g,h,i]perylen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Pestycydy																		
	α-HCH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	β-HCH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	lindan	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	δ-HCH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	heptachlor	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	aldrin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	epoksyd heptachloru (izomer B)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	γ-chlordan	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

	α-chlordan	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	endosulfan I (izomer α)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	4,4′-DDE	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	dieldryna	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	endryna	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	endosulfan II (izomer β)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	4,4′-DDD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	aldehyd endryny	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	siarczan endosulfanu	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	4,4′-DDT	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	keton endryny	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	metoksychlor	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

*l.m.- brak materiału

**<LOD- poniżej granicy wykrywalności

Załącznik 8. Zawartość PFAS

Tab. 28 Zestawienie zawartości związków PFAS w MOO, kompoście, materiale przetwarzanym (PMOO i PMOO+K) oraz profilu pionowym ZT

Próbka	Jednostka	Data poboru		PFBS	PFDS	PFHxS	PFOS	PFDA	PFDoA	PFHxDA	PFODA	PTeDA	PFTrDA	PFUdA	PFBA	PFHpA	PFHxA	PFNA	PFOA	PFPeA
		Rok	Miesiąc																	
MOO	[ng/g s.m.]	2021	IV	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,64	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4,07	<LOD
			V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7,05	<LOD	6,07	5,38	<LOD	9,53	8,28	<LOD	4,50	8,11	<LOD
			VII	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,63	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Kompost			IV	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2,67	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
A			IV	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3,49	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
			V	l.m.																
			VI	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
			VII	<LOD	<LOD	<LOD	6,27	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<0,55	<LOD	<LOD	0,13	<LOD	1,52	<LOD
B			IV	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<0,55	<LOD	<LOD	0,48	<LOD	<LOD	<LOD
			V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,45	<LOD	0,59	0,83	0,38	1,48	<0,55	1,76	1,46	0,26	1,39	2,68	<LOD
			VI	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	24,79	11,35	<LOD	16,67	<LOD
			VII	<LOD	<LOD	<LOD	2,39	0,35	<LOD	0,91	1,12	<LOD	0,3	<0,55	23,49	6,14	0,26	<LOD	0,16	<LOD
C			IV	2,37	<LOD	<LOD	46,54	4,33	<LOD	0,93	<LOD	<LOD	1,02	<0,55	2,46	3,05	<0,12	<LOD	2,09	<LOD
			V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1,45	<LOD	3,16	<LOD	<LOD	0,82	<LOD	0,59	1,85	<LOD	<LOD	6,14	<LOD
			VI	<LOD	<LOD	<LOD	147,38	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,61	<LOD	<0,55	2,32	<LOD	0,69	1,33	15,85	<LOD
			VII	<LOD	<LOD	<LOD	7,51	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5,89	11,46	<LOD	0,85	<LOD	3,08	<LOD
D			IV	<LOD	5,69	<LOD	237,05	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	12,51	5,66	1,78	20,06	<LOD	5,92	<LOD	<LOD	<LOD
			V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3,43	<LOD
			VI	<LOD	<LOD	<LOD	37,18	<LOD	<LOD	2,19	<LOD	<LOD	<LOD	<0,55	<LOD	7,49	0,93	<LOD	4,78	<LOD
			VII	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,64	<LOD	2,22	1,77	0,06	<0,036	<0,55	7,04	17,29	0,37	2,66	6,15	<LOD
E			IV	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
			V	l.m.																
			VI	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

			VII	<LOD	0,25	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,43	0,68	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,48	0,4	<LOD	4,55	<LOD
F			IV	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2,27	<LOD	1,27	4,88	<LOD	1,29	<0,55	3,09	1,49	0,55	2,93	6,69	<LOD
			V	l.m.																
			VI	5,01	0,15	<LOD	17,63	<LOD	<LOD	0,42	0,29	0,08	<LOD	1,05	0,59	1,03	<0,12	<LOD	<LOD	<LOD
			VII	<LOD	<LOD	0,9	<LOD	6,09	1,37	2,35	2,12	2,18	6	<0,55	58,07	15,27	4,73	8,91	40,45	<LOD
G			IV	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
			V	l.m.																
			VI	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
			VII	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2,01	0,92	<LOD	0,7	<LOD	<LOD	1,27	6,87	9,28	<LOD
H			IV	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
			V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	2,09	0,54	1	<0,55	1,41	6,6	0,24	1,76	2,2	<LOD
			VI	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4	1,32	1,46	<0,55	10,71	9,17	0,53	<LOD	<LOD	<LOD
			VII	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1,38	<LOD	4,64	2,01	4,03	5,04	<LOD	5,01	2,17	<LOD	3,81	14,85	<LOD
A1			VII	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
A2				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B1				<LOD	<LOD	<LOD	4,78	0,7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,6	0,01	3,12	5,49	0,51	<LOD	0,32	<LOD
B2				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1,82	2,23	<LOD	<LOD	<LOD	43,87	6,79	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C1				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C2				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
D1				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4,3	3,11	<LOD	<LOD	0,74	13,7	30,61	0,36	4,13	9,86	<LOD
D2				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1,28	<LOD	0,14	0,44	0,12	0,05	0,02	0,38	3,98	0,39	1,19	2,43	<LOD
E1				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
E2				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
F1				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1,12	<LOD	2,84	2,1	2,98	5,14	0,07	89,28	<LOD	2,83	3,91	2,5	<LOD
F2				<LOD	<LOD	1,79	<LOD	11,06	2,74	1,85	2,14	1,38	6,87	0,67	26,86	30,54	6,63	13,9	78,39	<LOD
G1				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
G2				<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

*<LOD- poniżej granicy wykrywalności

**l.m.- brak materiału

***1- materiał przetwarzany w złożu

****2- wypełnienie złoża (piasek)

Tab. 29 Zestawienie stężeń związków PFAS w wodzie morskiej i odciekach ze złoża A-D i E-H

Próbka	Jednostka	Data poboru		PFBS	PFDS	PFHxS	PFOS	PFDA	PFDoA	PFHxDA	PFODA	PTeDA	PFTrDA	PFUdA	PFBA	PFHpA	PFHxA	PFNA	PFOA	PFPeA
		Rok	Miesiąc																	
Woda morska	[ng/l]	2021	IV	4,28	26,35	21,79	<LOD	6,49	<LOD	7,79	9,05	4,85	17,9	<0,69	47,15	25	0,67	4,25	63,59	<LOD
			V	7,63	<LOD	7,63	<LOD	0,24	<LOD	1,27	2,47	1,63	3,18	<LOD	<LOD	7,51	4,99	5,75	33,59	<LOD
			VI	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5,09	<LOD	1,25	13,62	5,58	5,32	<LOD	41,06	44,68	7,29	12,8	48,55	<LOD
			VII	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	22,11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	34,68	<LOD	43,2	<LOD
Odcieki ze złoża A-D			V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,86	<LOD	<LOD	<LOD
Odcieki ze złoża A-D			VI	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	22,78	<LOD	29,61	<LOD	41,71	21,21	0,94	<LOD	<LOD	<LOD	233,56	224,95	<LOD
Odcieki ze złoża E-H			VI	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	75,4	<LOD	19,71	306,47	252,39	1242,29	<LOD	3361,76	230,33	272,74	532,54	3201,92	<LOD

*<LOD- poniżej granicy wykrywalności

Załącznik 9. Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów

Tab. 30 Liczebność wybranych bakterii wskaźnikowych i grzybów w MOO, kompoście, PMOO i PMOO+K

Oznaczenie	Data pobrania		MOO	kompost	A	B	C	D	E	F	G	H
	rok	miesiąc										
NPL *E.coli* [NPL/g m.m.]	2021	IV	2,40E+02	2,40E+06	2,00E+01	2,90E+02	2,40E+06	2,40E+02	6,20E+01	2,40E+06	2,40E+06	2,40E+06
		V	2,40E+02	2,40E+02	<LOD	<LOD	1,30E+01	<LOD	6,00E+00	1,30E+01	<LOD	6,00E+00
		VI	2,30E+04	NB	2,30E+01	2,40E+06	7,00E+05	2,40E+05	<LOD	2,40E+06	<LOD	2,40E+05
		VII	2,40E+06	NB	2,40E+04	2,40E+04	5,00E+00	2,40E+02	6,20E+01	<LOD	9,00E+00	6,00E+00
NPL Coli [NPL/g m.m.]		IV	2,40E+06	2,40E+06	5,00E+00	<LOD	2,40E+06	6,20E+01	6,00E+00	3,70E+01	2,30E+01	2,40E+06
		V	2,40E+02	2,40E+06	6,00E+00	<LOD	2,30E+04	5,00E+00	2,30E+01	6,20E+02	<LOD	2,30E+02
		VI	1,30E+02	NB	2,30E+01	3,70E+04	7,00E+04	2,40E+02	<LOD	2,40E+05	<LOD	2,40E+05
		VII	2,40E+06	NB	2,40E+04	2,40E+04	2,40E+04	2,40E+04	2,40E+04	2,40E+06	2,40E+06	2,40E+06
NPL *Clostridium* [NPL/g m.m.]		IV	<LOD	2,10E+02	<LOD	<LOD	<LOD	6,00E+00	2,30E+01	2,00E+01	<LOD	2,40E+06
		V	2,30E+01	7,00E+04	<LOD	2,00E+01	2,40E+02	1,30E+01	2,30E+01	2,30E+01	<LOD	5,00E+01
		VI	<LOD	NB	<LOD	2,30E+01	1,30E+04	1,30E+02	<LOD	1,90E+05	6,00E+00	2,40E+02
		VII	2,40E+06	NB	2,40E+04	2,40E+02	2,40E+02	6,00E+00	<LOD	2,30E+01	2,40E+02	6,20E+01
Ogólna liczba bakterii [jkt/g m.m.]		IV	1,30E+05	1,04E+07	6,70E+05	9,00E+05	9,00E+05	2,09E+06	9,00E+05	8,70E+06	1,52E+08	8,30E+05
		V	8,00E+04	8,70E+03	3,00E+03	1,13E+06	1,51E+06	1,40E+05	7,00E+04	1,36E+06	8,70E+03	3,90E+05
		VI	4,00E+04	NB	6,00E+04	1,60E+06	1,32E+07	2,00E+05	9,00E+04	3,60E+07	5,00E+04	1,00E+05
		VII	2,00E+04	NB	8,52E+07	6,90E+07	1,20E+07	1,30E+07	1,10E+07	6,00E+07	6,00E+07	3,10E+07
Ogólna liczba grzybów [jkt/g m.m.]		IV	<LOD	1,00E+03	<LOD	<LOD	<LOD	1,70E+04	<LOD	<LOD	<LOD	4,00E+03
		V	<LOD	1,70E+04	3,00E+03	<LOD	3,00E+03	1,00E+04	3,00E+03	8,90E+04	3,00E+04	3,70E+04
		VI	<LOD	NB	<LOD	<LOD	1,00E+03	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2,30E+06
		VII	4,00E+03	NB	1,00E+04	3,70E+04	1,60E+04	1,00E+03	1,00E+03	1,00E+04	1,40E+04	1,40E+04

*NB- nie badano
**<LOD- poniżej granicy wykrywalności

Załącznik 10. Wyniki badań toksykologicznych w tym: Microtox oraz testów z użyciem: *Artemia salina, Thamnocephalus platyurus, Heterocypris incongruens*

Tab. 31 Zestawienie wyników otrzymanych w badaniach ekotoksykologicznych dla PMOO, PMOO+K, kompostu, wody morskiej oraz odcieków ze ZT

Data pobrania		Próbka	Wyniki Microtox [%]					*Artemia salina*	*Thamnocephalus platyurus*			*Heterocypris incongruens*		
Rok	Miesiąc		toksyczność ogólna 15'	toksyczność ogólna 30'	EC50 po 15'	EC50 po 30'	toksyczny/ nietoksyczny							
2021	IV	Kompost	1	48	-	-	raczej nietoksyczny/ po 30 min. toksyczność 48% tylko dla rozcienczenia 81%, inne nie	-	-	-	-	-	-	-
	IV	A	-34	2	-	-	nietoksyczny/ największa toksyczność stęż.10% wyn. 4%	-	-	-	-	-	-	-
		B	-84	0	-	-	nietoksyczny/ największa toksyczność stęż.40% wyn. 9%	-	-	-	-	-	-	-
		C	-49	4	-	-	nietoksyczny/ największa toksyczność stęż.10% wyn.11%	-	-	-	-	-	-	-
		D	-27	25	-	-	nietoksyczny/ największa toksyczność stęż.20 i 40% wyn.25% po 30'	-	-	-	-	-	-	-
		E	-12	-32	-	-	nietoksyczny/ największa toksyczność przy niskich stęż. po 30'	-	-	-	-	-	-	-

		F	-93	-99	-	-	nietoksyczny/ największa toksyczność stęż.20% wyn. 0% po 30'	-	-	-	-	-	-	-
		G	-73	0	-	-	nietoksyczny	-	-	-	-	-	-	-
		H	-38	-309	-	-	nietoksyczny	-	-	-	-	-	-	-
	IV	Woda morska	-56	-60	-	-	nietoksyczny/ największa toksyczność stęż.10% wyn. 23%	nietoksyczny - śmietelność 0%	-	-	-	-	-	-
	V		-2	-43	-	-	nietoksyczny/ hormeza	nietoksyczny - śmietelność 0%	-	-	-	-	-	-
	VI		-38	-63	-	-	nietoksyczny/ stymulacja świecenia	nietoksyczny - śmietelność 0%	-	-	-	-	-	-
	VII		0	-18	-	-	nietoksyczny/ hormeza/ największa toksyczność 16% dla stężenia 40% po 15'	nietoksyczny - śmietelność 0%	-	-	-	-	-	-
	VI	Odcieki z kwatery A-D	2	-23	-	-	nietoksyczny	-	śmietelność 0%	-	nietoksyczny	-	-	-
	V		-63	-90	-	-	nietoksyczny/ hormeza	-	toksyczność 55%	EC50=92,6%	średnio toksyczny	-	-	-
	VI		-80	-85	-	-	nietoksyczny/ stymulacja świecenia	-	toksyczność 38,1%	EC50>100%	słabo toksyczny	598,54 um	1% zahamowanie wzrostu	śmiertelność 0%
	IV	Odcieki z kwatery E-H	-1	1	-	-	nietoksyczny/ hormeza	-	śmietelność 0%	-	nietoksyczny	-	-	-
	V		-37	-75	-	-	nietoksyczny/ hormeza	-	toksyczność 100%	EC50=51,4%	toksyczny	-	-	-
	VI		-47	-97	-	-	nietoksyczny/ stymulacja świecenia	-	toksyczność 65%	EC50=76,1%	toksyczny	621,77 um	-3% zahamowanie wzrostu	śmiertelność 0%

Załącznik 11. Podstawowe parametry jakości próbek ciekłych

Tab. 32 Podstawowe parametry jakości wody morskiej

Data pobrania		Próbka	Parametr							
Rok	Miesiąc		pH [-]	ChZT [mg O_2/l]	N_{og} [mg N/l]	P_{og} [mg P/l]	$N\text{-}NO_2^-$ [mg N /l]	$N\text{-}NO_3^-$ [mg N /l]	$N\text{-}NH_4^+$ [mg N /l]	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg P/l]
2020	VIII	Woda morska (Rzucewo)	8,07	81	3,69	0,56	0,01	0,15	0,04	0,31
2021	VI		8,32	74,8	4,67	0,99	0,14	0,19	0,02	0,8

Tab. 33 Podstawowe parametry jakości odcieków

Data pobrania		Czas pobrania próbki	Złoże	Parametr								
Rok	Miesiąc			pH [-]	ChZT [mg O_2/l]	N_{og} [mg N/l]	P_{og} [mg P/l]	$N\text{-}NO_2^-$ [mg N/l]	$N\text{-}NO_3^-$ [mg N/l]	$N\text{-}NH_4^+$ [mg N/l]	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg P/l]	N_{org} [mg N/l]
2020	IV	przed zasileniem	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		po zasileniu	A-D	l.m.	53,75	20,25	0,4	0,25	12,7	0,13	0,1	7,17
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
	V	przed zasileniem	A-D	7,7	93,08	44,88	0,53	0,52	18,76	1,01	0,16	24,57
			E-H	7,81	174	85,25	0,42	0,11	56,1	0,06	0,08	28,98
		po zasileniu	A-D	7,88	120,43	25,2	0,79	0,39	9,23	4,35	0,27	11,23
			E-H	8,03	89,85	43,4	0,32	0,22	32,9	0,09	0,13	10,19
	VI	przed zasileniem	A-D	7,86	155	54,4	0,54	0,35	48,6	0,42	0,13	5,03
			E-H	8,18	149	58,2	0,47	0,21	57,4	0,1	0,15	0,49
		po zasileniu	A-D	7,84	154,5	77,15	0,5	0,49	71,23	0,59	0,12	4,84
			E-H	8,24	135,55	96,7	0,46	0,1	85,55	0,15	0,16	10,9
	VII	przed zasileniem	A-D	8,06	161	47,1	0,56	0,08	29,8	0,07	0,32	17,15
			E-H	7,91	290	130	0,94	0,37	51,3	0,41	0,42	77,92
		po zasileniu	A-D	8,01	258	91,4	0,89	0,13	54,8	0,35	0,46	36,12
			E-H	7,94	255	84	1,53	0,3	35,1	1,46	0,71	47,14
	VIII	przed zasileniem	A-D	7,85	816	40,1	0,36	0,51	12,6	0,57	0,25	26,42
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		po zasileniu	A-D	7,5	1083	94	0,56	0,32	21	0,42	0,54	72,27
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
	IX	przed zasileniem	A-D	7,89	1741	57,5	0,7	0,23	12	0,03	0,09	45,25
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		po zasileniu	A-D	7,33	2605	73,4	1,48	0,54	15,5	0,03	0,76	57,33

			E-H	l.m.	327	35,2	2,51	0,26	10	l.m.	l.m.	l.m.
	X	przed zasileniem	A-D	7,05	2511	351,5	1,13	1,43	23,7	6,59	0,39	319,79
			E-H	7,27	497,5	291	1,06	0,55	25,15	0,9	0,27	264,4
		po zasileniu	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
2021	IV	przed zasileniem	A-D	7,74	244	315	2,77	1,59	38,8	0,52	0,92	274,09
			E-H	7,48	111	390	0,15	0,36	151,3	0,15	0,06	238,19
		po zasileniu	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
	V	przed zasileniem	A-D	7,05	2528	326	1,09	1,49	21,19	2,77	0,46	300,55
			E-H	7,04	2494	377	1,16	1,37	26,2	10,4	0,31	339,03
		po zasileniu	A-D	7,22	395	250	0,88	0,58	22,6	0,42	0,34	226,4
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
	VI	przed zasileniem	A-D	7,76	235	60,6	2,92	0,79	58,3	0,03	2,57	1,48
			E-H	7,73	623	45,3	2,46	22,6	11,8	0,06	1,14	10,84
		po zasileniu	A-D	8,04	658	22	4,54	0,15	2,85	0,46	1,43	18,54
			E-H	8,01	486	210	3,05	0,32	102	0,04	2,97	107,65
	VII	przed zasileniem	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
		po zasileniu	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
	VIII	przed zasileniem	A-D	7,55	197	109	3,45	0,18	79,6	0,83	3,08	28,39
			E-H	7,42	460	218	4,88	0,37	201	2,18	4,09	14,45
		po zasileniu	A-D	7,98	211	110	2,93	0,21	103	0,44	2,62	6,35
			E-H	7,48	787	298	5,46	0,34	274	0,73	4,13	22,94
	IX	przed zasileniem	A-D	8,39	193	140	2,88	0,30	107	0,85	2,61	31,85
			E-H	8,52	238	44,9	1,57	0,56	33,7	1,86	1,34	8,78
		po zasileniu	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.

2022	VI	przed zasileniem	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	
		po zasileniu	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	
	VII	przed zasileniem	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	
		po zasileniu	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	
	VIII	przed zasileniem	A-D	7,66	100	9,39	4,23	0,21	5,29	0,87	3,69	3,02	
			E-H	7,5	197	19,8	8,9	0,89	12,7	2,08	8,28	4,13	
		po zasileniu	A-D	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	
			E-H	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	l.m.	

*l.m. – brak materiału

Załącznik 12. Zależności między zmiennymi

Tab. 34. P-wartości dla współczynników regresji modelu liniowego między parami zmiennych. Podano tylko statystycznie istotne wyniki (p-wartość<0,05)

	sucha masa	materia organiczna	TKN	TP	średnia miesięczna temperatura powietrza	średnia miesięczna wilgotność względna	miesięczna suma opadów
obciążenie złoża		B (0,006)+	D (0,0213)+ F (0,0492)+	D (0,0192)+ F (0,006)-			
	sucha masa		F (0,010)-	F (0,012)+	F (0,039)+		
		materia organiczna	A (0,0419)+	D (0,039)+	C (0,002)+	F (0,020)+	F (0,013)+
			TKN	D (0,047)+ F (0,020)-	F (0,0067)+	C (0,025)-	
				TP	F (0,046)-		