

## Testing of plant biomass and waste biochar after the pyrolysis process to determine toxic effect on the environment

# Badania biomasy roślinnej oraz biowęglu odpadowego po procesie pirolizy pod kątem toksycznego oddziaływania na środowisko



DOI: 10.15199/62.2025.2.6

*Selected plant biomasses and the resulting pyrolysis waste (biochar) were tested to det. their potential impact on the environment using a new generation of toxicol. tests. The efficiency of degrdn. of raw materials under the influence of microbiol. consortia and the effect of this process on their toxicity were also examined. The selection of the active suspension compn. had a significant impact on the efficiency of biomass decompn. Plant raw materials had a moderately harmful effect on living organisms (TU = 5.26), and biol. treatment had a small effect on their toxicity. Biochar from the pyrolysis process at 500°C showed significantly higher toxicity (up to TU = 7.93), while the use of a temp. of 650°C resulted in practically no toxicity of all tested biochars.*

**Keywords:** biomass pyrolysis, biochar, toxicity tests, biomass biodegradation

Proces pirolizy pozwala na wytworzenie z biomasy odpadowej cennych półproduktów mogących znaleźć zastosowanie w produkcji biopaliw. Przeprowadzono badania wybranych surowców, jak i generowanych odpadów pirolitycznych (węgli) w celu określenia ich potencjalnego oddziaływania na środowisko. W badaniach wykorzystano pakiet testów toksykologicznych nowej generacji. Badano także efektywność degradacji surowców pod wpływem konsorcjów mikrobiologicznych i wpływ tego procesu na ich toksyczność. Uzyskane wyniki wskazały, że surowce roślinne mogą wywierać umiarkowanie szkodliwy wpływ na organizmy żywe (TU = 5,26), a biologiczna obróbka w niewielkim stopniu wpływa na ich toksyczność. Duży wpływ na efektywność rozkładu biomasy ma natomiast dobór składu aktywnej zawiesiny. Głównym czynnikiem wpływającym na obecność toksykantów w węglu pirolitycznym była temperatura prowadzenia procesu. Niska temperatura (500°C) powodowała znaczący wzrost toksyczności (do TU = 7,93), natomiast zastosowanie temp. 650°C powodowało praktyczny brak toksyczności wszystkich badanych węgli.

**Słowa kluczowe:** piroliza biomasy, węgiel pirolityczny, testy toksyczności, biodegradacja biomasy

W związku z szybkimi przemianami zachodzącymi w obszarze pozyskiwania energii związanymi m.in. z dążeniem do zmniejszenia śladu węglowego, poszukiwane są różne sposoby wykorzystania odpadów jako surowców. Takim odpadem niewątpliwie jest biomasa produkowana na całym świecie i stosunkowo łatwo dostępna, dzięki czemu może częściowo zastąpić paliwa kopalne w energetyce

i transporcie. Dodatkowo biomasa (zwłaszcza roślinna) jest zasobem odnawialnym, produkowanym podczas fotosyntezy, co korzystnie wpływa na kalkulowaną emisję CO<sub>2</sub>. Odpady biologiczne, pochodzące głównie z przemysłu rolno-spożywczego i drzewnego, są coraz częściej wykorzystywane jako paliwo do produkcji ciepła i energii elektrycznej w procesach bezpośredniego spalania. Istnieją jednakże



Dr Piotr JAKUBOWICZ (ORCID: 0000-0002-2515-1564) w roku 1993 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Stopień doktora uzyskał w 2019 r. na Wydziale Agrobiotechnologii Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożonych w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym. Specjalność – technologia eksploatacji płynów złożonych, ochrona środowiska.



Dr hab. inż. Teresa STELIGA, prof. INiG – PIB (ORCID: 0000-0002-9687-070X), w roku 1995 uzyskała stopień doktora w zakresie eksploatacji i ochrony wód, a w 2010 r. stopień doktora habilitowanego w dziedzinie technologii oczyszczania ścieków i unieszkodliwiania odpadów. Pracuje w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym, gdzie zajmuje się realizacją prac naukowo-badawczych m.in. z zakresu ochrony środowiska w górnictwie nafty i gazu oraz bioremediacji odpadów zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi. Jest autorką nowatorskich technologii oczyszczania ścieków eksploatacyjnych wraz z doczyszczaniem mikrobiologicznym i wykorzystaniem procesu adsorpcji resztkowych zanieczyszczeń na węglu aktywnym oraz etapowej biotechnologii oczyszczania gleby/odpadów wiertniczych z dołów urobkowych

z zanieczyszczeń ropopochodnych metodą *in situ*, opartą na zastosowaniu nowoczesnych technik biologii molekularnej i badań toksykologicznych.

**\* Adres do korespondencji:**

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków, tel.: (13) 436-89-41 wewn. 5142, e-mail: jakubowicz@inig.pl

inne możliwości zagospodarowania bioodpadów. Jednym z nich jest piroliza różnego rodzaju biomasy odpadowej, pozwalająca na uzyskanie m.in. frakcji ciekłej (biooleju), który może znaleźć zastosowanie w produkcji biopaliw<sup>1)</sup>.

Ogólnie rzecz biorąc, pirolizę można uważać za proces termochemicznego rozkładu substancji w atmosferze pozbawionej tlenu. Taka dekompozycja jest złożonym procesem rozpadu związków chemicznych wywołanym wpływem dostarczonej energii cieplnej. Uzyskiwane produkty są wynikiem termicznego rozpadu surowca i reakcji wtórnych, które zachodzą pomiędzy związkami chemicznymi generowanymi podczas rozkładu materiału wsadowego. Można wyróżnić dwa główne etapy pirolizy: pierwszy etap, podczas którego odbywa się odgazowanie materiału i rozkład termiczny składników głównych (odwodnienie, odwodornienie i dekarboksylacja), oraz drugi, w którym zachodzą reakcje wtórne pomiędzy uzyskanymi produktami stałymi i lotnymi w procesach polimeryzacji i kondensacji<sup>2)</sup>. W zależności od wysokości temperatury można wyróżnić pirolizę nisko- oraz wysokotemperaturową, natomiast w zależności od szybkości przebiegu proces pirolizy można podzielić na wolny, szybki oraz błyskawiczny<sup>3, 4)</sup>.

Przemysłowa piroliza przebiega najczęściej z niewielkim udziałem powietrza, co prowadzi do częściowego zgazowania, a nie czystej pirolizy surowców<sup>5)</sup>. W procesie pirolizy substancji stałych najczęściej uzyskiwanymi produktami są<sup>6)</sup>: (i) gaz pirolityczny, składający się przeważnie z CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, pyłów i innych, śladowych zanieczyszczeń; (ii) ciekła frakcja wodno-olejowo-smołowa i (iii) biowęgiel (inaczej karbonizat), zawierający również składniki nieorganiczne obecne w przetwarzanym surowcu.

Na skład i liczbę produktów uzyskiwanych w procesie pirolizy wpływa wiele czynników, takich jak rodzaj i rozdrobnienie wykorzystanego surowca, czas przebywania w reaktorze, szybkość ogrzewania (przekazywania energii) i temperatura procesu<sup>7-9)</sup>.

Biomasa roślinna, należąca do grupy odnawialnych źródeł energii, składa się w głównej części z polimerów organicznych: celulozy, hemicelulozy i ligniny, oraz w mniejszej części ze związków nieorganicznych. Polimery te są wysoce odporne na działanie enzymów<sup>10)</sup>. Jedną z możliwości wstępnego przygotowania surowców roślinnych do procesu

pirolizy jest zastosowanie wyselekcjonowanych mikroorganizmów (bakterii i grzybów). Badania wskazują, że wstępne działanie mikroorganizmów na kompleks ligno-celulozowy powodujące rozluźnienie struktury pozwala na zwiększenie wydajności pirolizy<sup>11, 12)</sup>. Naturalne zdolności niektórych grzybów do rozkładu biopolimerów budujących ściany komórkowe biomasy roślinnej umożliwiają degradację hemicelulozy oraz ligniny, natomiast bakterie zawierają enzymy umożliwiające rozkład celulozy odpornej na działanie grzybów<sup>13, 14)</sup>. Biologiczna metoda wstępnego przygotowania biomasy lignocelulozowej do pirolizy wykazuje niewątpliwe zalety, wpływając korzystnie na efektywność pirolizy (degradacja ligniny, niskie koszty obróbki mikrobiologicznej), ale także i wady (długi czas trwania, konieczność monitorowania wzrostu mikroorganizmów), które nie pozwalają na rutynowe wykorzystanie tego procesu<sup>15, 16)</sup>.

Możliwość przedostania się do środowiska różnorodnych substancji szkodliwych dla organizmów żywych, które nie są wymieniane w wykazach środków toksycznych, stwarza poważne problemy podczas badań czystości próbek środowiskowych. Brak informacji o rodzaju substancji, którymi zostały skażone wody lub gleby praktycznie uniemożliwia rozpoznanie stanu środowiska za pomocą analiz fizyczno-chemicznych. W takich przypadkach pomocne są testy toksykologiczne bezpośredniego kontaktu, które pozwalają na obserwację wpływu badanej próbki środowiskowej na zachowanie organizmów żywych. Na przestrzeni lat opracowano różnorodne systemy oceny toksyczności oparte na badaniach ścieków, osadów i gleby<sup>17-19)</sup>. Systemy te wymagały jednak prowadzenia hodowli organizmów testowych w wyspecjalizowanych i dobrze wyposażonych laboratoriach biologicznych. Z uwagi na wysokie koszty i trudności w prowadzeniu testów nie zostały one powszechnie zaakceptowane.

Wychodząc naprzeciw potrzebie coraz szerszego stosowania testów toksykologicznych, został opracowany system mikrobiotestów ToxKit, który z jednej strony zapewnia łatwość stosowania, a z drugiej odpowiednią czułość i powtarzalność wykonywanych badań<sup>20, 21)</sup>. Dzięki ciągłym pracom rozwojowym i wdrażaniu nowych bioindykatorów istnieje możliwość kompleksowej oceny badanego środo-



Dr inż. Dorota KLUK (ORCID: 0000-0002-9090-9239) ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Stopień doktora uzyskała na Wydziale Agrobioinżynierii Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Obecnie pracuje jako adiunkt w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego. Specjalność – technologia eksploatacji płynów złożowych, ochrona środowiska.



Dr inż. Jan LUBOWICZ (ORCID: 0000-0001-9083-759X) w roku 1990 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W 2015 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych w dyscyplinie technologia chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Pracuje w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym. Jest autorem 20 patentów, 22 publikacji, ponad 180 projektów i prac badawczych dla przemysłu i 150 ekspertyz wykonanych dla organów administracji państwowej. Jest ekspertem PKN w CEN/TC 19 WG24, WG 21 i WG44 oraz w Komitecie Technicznym PKN nr 222, przewodniczącym Podkomitetu ds. Paliw Płynnych KT222/PK1, członkiem grup roboczych przy MKiŚ. Specjalność – technologia paliw ciekłych i biopaliw, procesy katalityczne oraz zrównoważony rozwój.



wiska z wykorzystaniem biowskaźników reprezentujących wszystkie grupy troficzne (reducentów, konsumentów i producentów)<sup>22</sup>). Testy te umożliwiają ocenę szkodliwego działania wszystkich substancji znajdujących się w badanej próbce na wybrane organizmy żywe, z uwzględnieniem interakcji zachodzących pomiędzy wszystkimi elementami badanego układu. W zależności od rodzaju testu oraz procedury możliwy jest pomiar różnego typu oddziaływań (ostre, krótkotrwałe, chroniczne) oraz badanie różnych reakcji testowych (śmiertelność, zahamowanie wzrostu, spadek luminescencji, zmniejszenie przyjmowania pokarmu, kiełkowanie, reprodukcja).

W testach typu ToxKit organizmy testowe dostarczane są w stadium uspienia lub unieruchomienia (formy kryptobiotyczne) i mogą być przechowywane nawet przez długi czas, a po przeprowadzeniu prostej procedury uwolnienia mogą zostać prawie natychmiast wykorzystane do przeprowadzenia testu. Bioindykator (żywy organizm) jest swoistym odczynnikiem, wewnątrz którego przebiegają różnorodne procesy biochemiczne w interakcji ze środowiskiem życia (badaną próbką), a ich rezultatem są możliwe do zaobserwowania symptomy: zmiany morfologiczne ciała, choroby, a w końcu śmierć<sup>23–27</sup>).

Wychodząc naprzeciw dążeniu do jak najszerzego stosowania źródeł energii odnawialnych w różnych gałęziach gospodarki, przeprowadzone zostały kompleksowe badania procesu pirolizy wybranych surowców roślinnych z ukierunkowaniem na otrzymanie produktów ciekłych. Celem zaprezentowanych badań była ocena negatywnego wpływu składowanych surowców, przetworzonych półproduktów i uzyskiwanych odpadów pirolitycznych (biowęgiel) na środowisko, a także efektywność degradacji odpadów roślinnych przez opracowane konsorcja grzybowe i bakteryjno-grzybowe.

## Część doświadczalna

### Materiały

Badania toksyczności przeprowadzono, wykorzystując trzy rodzaje odpadowej biomasy: trociny drzew iglastych (oznaczenie TR) z przemysłu drzewnego, słoma pszenżyta (SP) oraz skorupy orzechów włoskich (OW) z przemysłu rolno-spożywczego. Surowce otrzymano w stanie powietrznie-suchym, a do badań zostały rozdrobnione na fragmenty o długości 5 mm.



Dr Joanna BRZESZCZ (ORCID: 0000-0003-3951-3375) w roku 2008 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz Uniwersytetu w Orléanie (specjalność chemia organiczna i analityczna). W 2017 r. uzyskała stopień doktora w zakresie nauk o środowisku nadany przez Instytut Nauk o Środowisku Uniwersytetu Jagiellońskiego. Obecnie pracuje w Zakładzie Mikrobiologii Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego. Specjalność – mikrobiologia środowiskowa.

Kolejny cykl badań został przeprowadzony na próbkach odcieków z biomasy (trociny, słoma, łupiny orzechów) po przeprowadzeniu procesu ich obróbki mikrobiologicznej z zastosowaniem zawiesin aktywnych, zdolnych do rozkładu lignocelulozy, zestawionych na bazie wyselekcjonowanych grzybów (zawiesina nr I) oraz bakterii i grzybów (zawiesina nr II). W skład zawiesiny nr I wchodziły grzyby: *Candida sophiae-reginae* IN401, *Byssoschlamys nivea* IN402, *Fusarium* sp. IN423, *Paenicillium* sp. IN403, *Penicillium* sp. IN410, *Aspergillus* sp. IN405, natomiast w składzie zawiesiny nr II umieszczono bakterie: *Alcaligenes*, *Pseudochrobactrum*, *Aquamicrobium*, *Enterococcus*, *Brevundimonas*, *Alkaliphilus*, *Clostridium sensu stricto* 16, *Clostridioides*, *Melissococcus*, *Leucobacter* oraz grzyby: *Aspergillus*, *Paenicillium* i *Isaria*. Zawiesiny zostały sporządzone w zakładzie Mikrobiologii INiG – PIB.

Ostatni etap badań obejmował testy na stałym materiale odpadowym (węgiel pirolityczny) uzyskanym po procesie pirolizy w temp. 500 i 650°C.

Z uwagi na wymagania stosowanych testów toksyczności oraz postać badanych materiałów testy wykonano na ekstraktach wodnych z próbek (20:1), uzyskanych przez intensywne wytrząsanie (200 rpm) przez 6 h w temperaturze otoczenia i odfiltrowanie na sączku 0,45 µm. Ze względu na małą gęstość węgla pirolitycznych ekstrakcję przeprowadzono w stosunku wagowym węgiel:woda wynoszącym 1:100.

### Metodyka badań

Badania potencjalnie szkodliwych oddziaływań na środowisko naturalne surowców (odpadowej biomasy oraz biomasy po procesach obróbki mikrobiologicznej), a także węgla pirolitycznego, który stanowi odpad po procesie pirolizy, wykonywano, wykorzystując pakiet nowoczesnych testów toksykologicznych, w skład którego wchodziły: (i) Microtox – test ostry; mierzony efekt testowy to zahamowanie luminescencji bakterii *Vibrio fischeri*; bakterie te zużywają ok. 10% metabolizmu na wytwarzanie światła, natomiast w obecności substancji toksycznych następuje szybka reakcja, która przejawia się spadkiem luminescencji<sup>28–30</sup>; (ii) Daphtoxkit F magna – test ostry; efekt testowy to unieruchomienie/śmierć organizmów; jest to jeden z najczęściej stosowanych testów, wykorzystujący jako bioindykator skorupiaki *Daphnia magna*<sup>31, 32</sup>; (iii) Thamnotoxkit – test ostry; mierzony efekt testowy to unieruchomienie/śmierć skorupiaków *Thamnocephalus platyurus*, organizmy testowe charakteryzują się nieco inną od dafni czułością na obecność toksykantów<sup>23, 32</sup>; (iv) Spirodela Duckweed Toxkit – test krótkotrwały chroniczny; badany efekt testowy to zahamowanie wzrostu rzęsy wodnej (*Spirodela polyrrhiza*)<sup>33, 34</sup>; (v) Phytotoxkit – krótkotrwały chroniczny test kiełkowania i wczesnego wzrostu korzeni; badany efekt testowy to zahamowanie kiełkowania i wzrostu korzeni; w teście wykorzystywane są nasiona jednolistnego sorgo (*Sorghum saccharatum*) oraz dwulistnych rzeżuchy (*Lepidium sativum*) i gorczycy (*Sinapis alba*)<sup>35, 36</sup>; do przeprowadzenia

testu wykorzystano glebę referencyjną, dostarczoną przez dystrybutora testu, nawadnianą ekstraktami z badanych próbek biomasy oraz węgla pirolitycznych; (vi) badanie biodegradacji tlenowej – badanie szybkości biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym z wykorzystaniem techniki spirometrycznej<sup>37–40</sup>; pomiar zużycia tlenu polega na rejestrowaniu, w szczelnie zamkniętym układzie, zmian ciśnienia wywołanych absorpcją metabolitu (CO<sub>2</sub>) w roztworze NaOH; pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem systemu OxiTop (butelki o ściśle określonej objętości, główki pomiarowe, kontroler OC 110, oprogramowanie komputerowe Achat OC do analizy danych); wyniki zużycia tlenu przedstawiono w mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.

## Wyniki badań i ich omówienie

### Badania toksyczności bioodpadów surowych

Z uwagi na postać badanych próbek (substancje stałe) praktycznie jedynym sposobem na bezpośrednie przedostanie się szkodliwych substancji do środowiska jest ich wymywanie przez wodę ze zmagazynowanych bioodpadów. Z tego powodu wszystkie testy przeprowadzono, wykorzystując ekstrakty wodne, co pozwoliło także na ujednoczenie metodyki badawczej i dostosowanie do wymogów testów toksyczności. Dla każdego ekstraktu z bioodpadu wykonano badania z wykorzystaniem wybranego pakietu testów.

W celu porównania uzyskanych danych oraz ich lepszego i bardziej intuicyjnego zobrazowania zastosowano jednostki toksyczności TU (*toxicity unit*). Jest to miara toksyczności zgodna z systemem klasyfikacji wprowadzonym przez Persoone<sup>37</sup>, która ułatwia interpretację wyników, ponieważ wartość wyrażona w TU wzrasta wraz ze wzrostem toksyczności badanej próbki.

Przeprowadzone badania toksykologiczne ekstraktów wodnych z bioodpadów surowych wskazały na zróżnicowane oddziaływanie na organizmy testowe (rys. 1). Na podstawie uzyskanych wyników testów uznano, że najmniejszy szkodliwy wpływ na organizmy testowe wykazywał ekstrakt z trocin drzew iglastych. Wszystkie wykonane testy oparte zarówno na bakteriach, zwierzętach (skorupiaki), jak i roślinach wodnych i lądowych wykazały

jedynie niewielkie obniżenie mierzonych parametrów organizmów testowych w stosunku do parametrów kontrolnych. Najbardziej czułymi organizmami (rys. 1A) okazały się rośliny wodne (rzęsa wodna) TU = 0,74 oraz skorupiaki (dafnie) TU = 0,7 w wydłużonym czasie (48 h) ekspozycji na ekstrakt. Brak szkodliwego wpływu (rys. 1B), a nawet korzystny wpływ stwierdzono w przypadku sorgo (test Phytotoxkit), gdzie uzyskano nieznacznie większą średnią długość korzeni niż dla próbki kontrolnej (wzrost długości o 2,4%). Odnotowano także brak toksyczności dla efektu kiełkowania nasion (100% nasion wykiełkowało).

Bardziej negatywnym oddziaływaniem na organizmy żywe charakteryzował się ekstrakt ze słomy pszenżyta. Uzyskane wyniki wskazują na niewielkie zróżnicowanie toksyczności dla poszczególnych organizmów testowych; obliczone jednostki toksyczności wahały się od wartości TU = 1,20 (Daphtoxkit, 24 h inkubacji) do TU = 1,52 (Daphtoxkit, 48 h inkubacji). Jedynie w teście Phytotoxkit wystąpiło zahamowanie wzrostu korzeni, uzyskano mniejsze toksyczności w zakresie od TU = 0,63 (sorgo) do TU = 0,76 (rzeżucha). Stwierdzono także zahamowanie kiełkowania na poziomie 10% dla rzeżuchy i gorczycy.

Skorupy orzechów w przeprowadzonych testach wykazały najwyższy poziom toksyczności. Wartości toksyczności wywołanej kontaktem organizmów testowych z ekstraktem wodnym wynosiły od TU = 2,05 (Daphtoxkit, 24 h inkubacji) do TU = 5,26 (test Microtox). Natomiast test Phytotoxkit wykazał mało negatywny wpływ ekstraktu ze skorup orzechów na wzrost korzeni roślin wyższych od TU = 1,00 (rzeżucha) do TU = 1,05 (sorgo). Badanie kiełkowania nasion wykazało, że najbardziej odporna na wpływ wyekstrahowanych substancji była rzeżucha (100% wykiełkowanych nasion), natomiast dla gorczycy i sorgo uzyskano zahamowanie kiełkowania na poziomie odpowiednio PE = 10% i PE = 30%.

### Badania biodegradacji i jej wpływu na toksyczność odpadów roślinnych

Badając proces pirolizy, podjęto próby przeprowadzenia obróbki mikrobiologicznej bioodpadów surowych w celu rozkładu masy lignocelulozowej. W badaniach posłużono się dwoma zawiesinami aktywnymi, których efektywność działania dla poszczególnych bioodpadów badano w teście spirometrycznym (system OxiTop).

Z uwagi na materiał odpadów (szczątki roślinne) spodziewano się wysokich wartości zużycia tlenu. Z tego powodu do badań zastosowano niewielkie próbki bioodpadów (2 g) oraz przyjęto wydłużony, 30-dniowy okres badania. Równoległe do badań biodegradacji próbek przeprowadzono test kontrolny, w którym do wody destylowanej dodano jedynie aktywną zawiesinę.

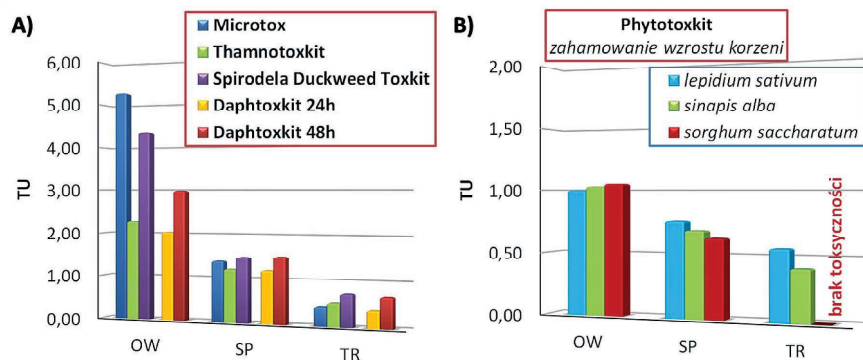


Fig. 1. Comparison of the toxicity of tested bio-waste for the selected test package

Rys. 1. Porównanie toksyczności badanych bioodpadów dla wybranego pakietu testów



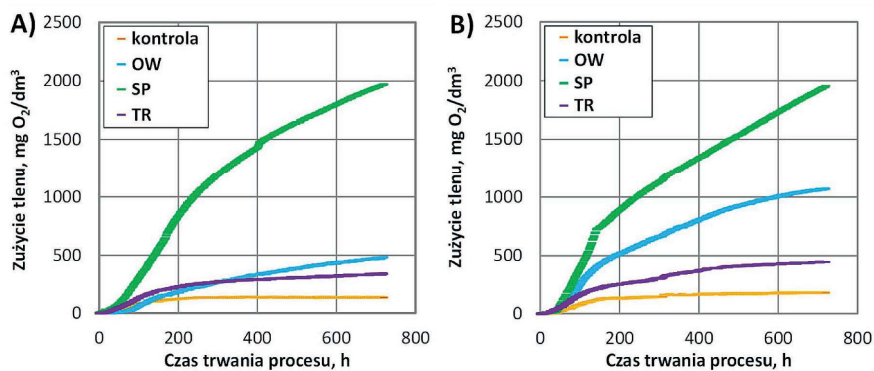


Fig. 2. Comparison of oxygen consumption in the biodegradation process of biological waste using: A) suspension No. I, B) suspension No. II

Rys. 2. Porównanie zużycia tlenu w procesie biodegradacji odpadów biologicznych z wykorzystaniem: A) zawiesiny nr I, B) zawiesiny nr II

Przebieg biodegradacji badanych próbek przy zastosowaniu zawiesiny bakteryjnej nr I (rys. 2A) wskazuje, że najwyższą efektywność przebiegu procesu biodegradacji uzyskano dla słomy pszenżyta, gdzie zużycie tlenu było na poziomie 1970 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> po 30 dniach trwania procesu. W przypadku biodegradacji skorup orzechów odnotowano wydłużony okres adaptacji (ok. 70 h), w którym uzyskano niski poziom zużycia tlenu wynoszący 17 mg/dm<sup>3</sup>. Po zakończeniu adaptacji mikroorganizmów nastąpił zdecydowany wzrost szybkości biodegradacji odpadu (do ok. 160 h testu), a następnie zaobserwowano stopniowe zmniejszenie nachylenia krzywej zużycia tlenu świadczące o ograniczeniu aktywności mikroorganizmów. Z najmniejszą intensywnością biodegradacja przebiegła w przypadku trocin. Krótsza faza adaptacji i początkowy szybki wzrost zużycia tlenu wskazują na rozwój mikroorganizmów, jednak w kolejnych godzinach testu odnotowano znaczne spowolnienie biodegradacji powodujące ogólnie małą efektywność działania zawiesiny nr I w tym przypadku.

Zastosowanie zawiesiny bakteryjno-grzybowej (nr II) powodowało znaczne przyspieszenie biodegradacji w przypadku skorup orzechów (rys. 2B). Po okresie adaptacji (36 h) nastąpiła faza szybkiego wzrostu aktywności przejawiająca się zwiększeniem zużycia tlenu. Sumaryczne zużycie tlenu

wzrosło w porównaniu z zawiesiną nr I o ponad 500 mg/dm<sup>3</sup> (ponad 2-krotnie).

Biodegradacja słomy pszenżyta przebiegała z efektywnością zbliżoną do mieszaniny nr I. Faza adaptacji trwała ok. 24 h, po czym następował gwałtowny wzrost zużycia tlenu. Po ok. 180 h trwania testu odnotowano zmniejszenie nachylenia krzywej zużycia tlenu, która zachowywała się stabilnie aż do końca testu.

Należy zwrócić uwagę, że zużycie ok. 135 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> należy przypisać do rozkładu pożywki dostarczonej wraz z dozowanymi zawiesinami (próby kontrolne). Krzywa zużycia tlenu podczas biodegradacji trocin dla obu badanych konsorcjów

była bliska osiągnięcia fazy *plateau*, co świadczy o zahamowaniu procesów biologicznych i słabym dopasowaniu konsorcjum do charakteru bioodpadu. Dla skorup orzechów włoskich zastosowanie mieszaniny nr I wskazywało na małą efektywność procesu, a w przypadku mieszaniny nr II efektywność została znacznie zwiększona i w momencie zakończenia testu biodegradacja wciąż trwała, chociaż jej szybkość obniżyła się w końcowym etapie. W przypadku słomy pszenżyta po 30 dniach procesu biodegradacja zachodziła nadal z wysoką wydajnością. Zastosowane konsorcja zarówno grzybowe, jak i bakteryjno-grzybowe wykazały się wysoką i zbliżoną skutecznością w procesie biodegradacji tego materiału roślinnego.

### Testy toksykologiczne odcieków podczas obróbki mikrobiologicznej bioodpadów

Płyny (odcieki) pochodzące z procesu obróbki mikrobiologicznej poddano testom w celu stwierdzenia zmian toksyczności dla organizmów żywych (rys. 3 i 4).

Obróbka mikrobiologiczna odpadów mieszaniną nr I w niewielkim stopniu zwiększyła negatywne oddziaływanie ekstraktów na organizmy testowe. Najbardziej toksyczne działanie wykazywał płyn po biodegradacji skorup orzechów TU = 5,68 (rys. 3A), przy czym oddziaływanie na rośliny lądowe (test Phytotoxkit) kształtowało się na niskim poziomie, poniżej 1 TU (rys. 3B).

Ciecz pozostała po biodegradacji słomy pszenżyta mieszaniną nr I wykazała nieznacznie bardziej toksyczne właściwości w porównaniu z ekstraktami z bioodpadu surowego. W przypadku testów Microtox, Thamnotoxkit, Spirodela Duckweed Toxkit oraz Daphtoxkit (rys. 3A) można mówić o wzroście negatywnego działania (TU = 2), natomiast rośliny z testu Phytotoxkit (rys. 3B) wykazywały mniejszą wrażliwość na toksykanty zawarte w badanej próbce

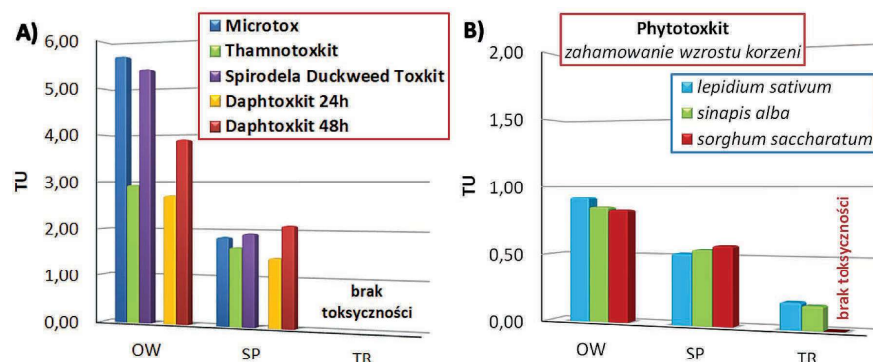


Fig. 3. Results of toxicity tests during the microbiological treatment process with suspension No. I (fungal consortium)

Rys. 3. Wyniki testów toksyczności w trakcie procesu obróbki mikrobiologicznej zawiesiną nr I (konsorcjum grzybowe)

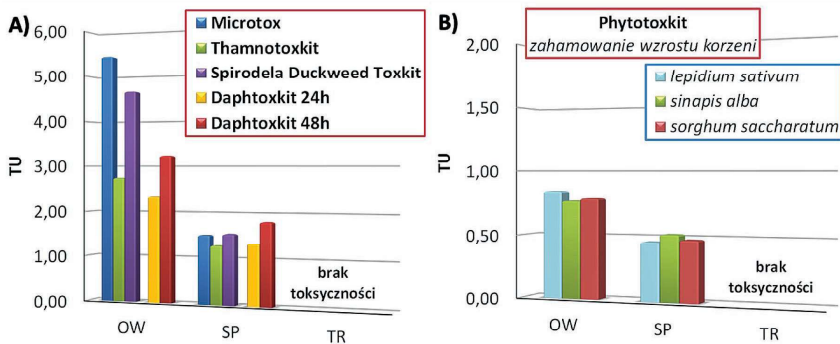


Fig. 4. Results of toxicity tests during the microbiological treatment process with suspension No. II (bacterial-fungal consortium)

Rys. 4. Wyniki testów toksyczności w trakcie procesu obróbki mikrobiologicznej zawiesiną nr II (konsorcjum bakteryjno-grzybowe)

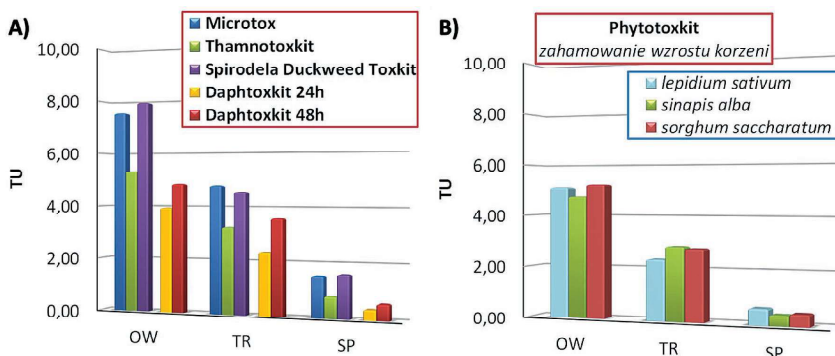


Fig. 5. Results of toxicity tests of biochar obtained after pyrolysis at 500°C

Rys. 5. Wyniki testów toksyczności węgla uzyskanych po pirolizie w temp. 500°C

odcieku ze słomy (TU < 0,6). Test kiełkowania wskazał zahamowanie dla sorgo (10%) oraz gorczycy (20%).

W przypadku płynu po obróbce mikrobiologicznej trocin stwierdzono brak oddziaływań toksycznych. W przypadku zastosowania mieszaniny nr I odnotowano jedynie nieznaczne zahamowanie wzrostu długości korzeni rzeżuchy i gorczycy, jednakże efekt testowy kształtował się na poziomie < 20%, co zgodnie z przyjętymi zasadami pozwoliło przyjąć, że badana próbka nie była toksyczna.

Przeprowadzone testy wskazały, że po zastosowaniu mieszaniny nr II (bakteryjno-grzybowej) uzyskano toksyczności odcieku z obróbki mikrobiologicznej bardzo zbliżone do eks-

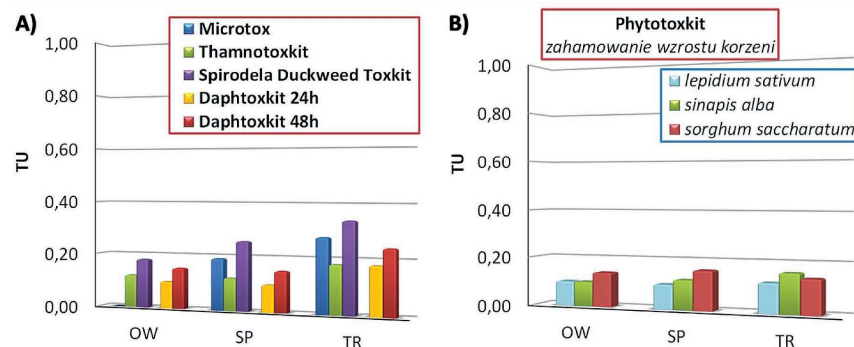


Fig. 6. Results of toxicity tests of biochar obtained after pyrolysis at 650°C

Rys. 6. Wyniki testów toksyczności węgla uzyskanych po pirolizie w temp. 650°C

traktów z odpadów surowych (rys. 4A), a dla testu Phytotoxkit odnotowano nieznaczne obniżenie działania szkodliwego (rys. 4B). Test kiełkowania jedynie dla skorup orzechów włoskich wykazał 10-proc. zahamowanie dla gorczycy i sorgo. W przypadku trocin dla wszystkich testów stwierdzono brak toksyczności.

### Badania toksyczności węgla uzyskanych po pirolizie bioodpadów

W procesie pirolizy bioodpadów uzyskiwano produkty ciekłe i gazowe, które mogą zostać wykorzystane jako paliwo energetyczne oraz węgiel pirolityczny stanowiący odpad. W związku z koniecznością zagospodarowania odpadów po pirolizie przeprowadzono badania toksyczności w celu stwierdzenia, czy uzyskany węgiel może stworzyć poważne zagrożenie dla organizmów żywych.

Badania pirolizy bioodpadów prowadzone były w różnych temperaturach w celu zmaksymalizowania uzysku frakcji ciekłej. Do badań toksyczności wybrano węgle pirolityczne otrzymane w temp. 500°C i 650°C.

Węgla po pirolizie skorup orzechów i trocin przeprowadzonej w temp. 500°C (rys. 5) charakteryzowały się podwyższonymi właściwościami toksycznymi, w porównaniu z próbkami odpadów surowych. Było to szczególnie widoczne dla testu Phytotoxkit (rys. 5B), w którym zaobserwowano kilkakrotny wzrost toksyczności. Badanie parametru zahamowania kiełkowania roślin wskazuje jedynie na niewielki toksyczny wpływ ekstraktu z węgla po pirolizie skorup orzechów, gdzie dla rzeżuchy i gorczycy uzyskano efekt testowy (brak kiełkowania nasion) na poziomie 10%, a dla sorgo 20%. Dla pozostałych próbek węgla pirolitycznych parametr kiełkowania roślin wynosił 100%. Najwyższe właściwości toksyczne stwierdzono dla węgla ze skorup orzechów włoskich, dla poszczególnych testów obliczone jednostki toksyczności wynosiły od TU = 3,95 (Daphtoxkit, 24 h) do TU = 7,93 (Spirodela).

Najniższe właściwości toksyczne wykazywał węgiel uzyskany po pirolizie słomy w temp. 500°C. W tym przypadku toksyczność stwierdzona w poszczególnych testach kształtowała się na poziomie nieznacznie niższym niż dla słomy surowej (maks. TU = 1,61 dla rzeżuchy wodnej, a min. TU = 0,40 dla dafni; inkubacja 24 h).

Wyniki badań toksyczności dla pirolizy bioodpadów w temp. 650°C wskazują na brak toksyczności uzyskiwanych węgla pirolitycznych (rys. 6). Jedynie dla węgla po pirolizie trocin (testy Microtox, Spirodela Duckweed Toxkit i Daphtoxkit, 48 h) oraz



słomy (w teście Spirodela Duckweed Toxkit) stwierdzono nieznaczny efekt toksyczny (negatywne działanie na rozwój organizmów) (rys. 6A).

Porównując wyniki uzyskane z badań węgla po pirolizie w temp. 500°C i 650°C, nasuwa się wniosek, że wyższa temperatura procesu znacząco wpływa na obniżenie właściwości toksycznych uzyskiwanych odpadów (węgla).

## Podsumowanie

Wykonane badania toksyczności bioodpadów surowych wskazują, że mogą one niekorzystnie oddziaływać na organizmy żywe. Substancje wypłukiwane z bioodpadów przez wodę (np. wodę deszczową) mogą powodować ograniczenie wzrostu roślin i zaburzenia w procesach życiowych organizmów wodnych. Jak wynika z przeprowadzonych obserwacji, wymywane pyły i drobne cząstki bioodpadów mogą dodatkowo tworzyć trudno przepuszczalną dla wody warstwę na powierzchni gleby i przyczyniać się do ograniczenia naturalnego nawodnienia terenu. Z tego względu składowiska bioodpadów powinny być odpowiednio skonstruowane i zabezpieczone w celu uniemożliwienia przedostawania się odcieków do wód powierzchniowych i gleby.

Przeprowadzenie mikrobiologicznej obróbki surowców do pirolizy w niewielkim stopniu wpływa na zmianę potencjalnego negatywnego wpływu na środowisko. Zauważono obniżenie szkodliwego wpływu w przypadku trocin, natomiast dla pozostałych surowców obróbka nie przyniosła zasadniczych zmian. Zauważono natomiast istotny wpływ doboru zespołu mikroorganizmów na proces biodegradacji poszczególnych typów bioodpadów, odnotowano ponad 2-krotny wzrost szybkości biodegradacji skorup orzechów po zastosowaniu mieszaniny nr II (bakteryjno-grzybowej). Wskazuje to na konieczność lepszego doboru zespołu mikroorganizmów, być może wyizolowania mikroorganizmów autochtonicznych, zdolnych do degradacji danego typu bioodpadu, w celu uzyskania wysokiej efektywności rozkładu mikrobiologicznego.

Odnotowano wysoki wpływ parametrów prowadzenia procesu pirolizy na toksyczne oddziaływanie odpadowych biowęgli. Niska temperatura procesu (500°C) powoduje znaczący wzrost toksyczności dla węgla ze skorup orzechów i trocin, a dla pozostałości po pirolizie słomy toksyczność jest na poziomie bioodpadów surowych. Podniesienie temperatury pirolizy do 650°C powoduje znaczące obniżenie oddziaływań toksycznych dla wszystkich testów. Pozwala to uznać, że taki węgiel jest praktycznie nieszkodliwy dla organizmów żywych (lub jego szkodliwość kształtuje się na bardzo niskim poziomie).

*Praca wykonana w ramach projektu „Opracowanie technologii pirolizy biomasy odpadowej ukierunkowanej na pozyskanie produktów ciekłych” finansowanego ze środków MEiN (Komunikat MEiN z dnia 06.05.2022 r.).*

Otrzymano: 20-11-2024

Zrecenzowano: 26-11-2024

Zaakceptowano: 19-12-2024

Opublikowano: 20-02-2025

## LITERATURA

- [1] W.D. Huang, Y.H.P. Zhang, *PLoS One* 2011, **6**, nr 7, e22113, doi: 10.1371/journal.pone.0022113.
- [2] W.H. Chen, C.W. Wang, H.C. Ong, P.L. Show, T.H. Hsieh, *Fuel* 2019, **258**, 116168, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116168.
- [3] A. Demirbaş, G. Arin, *Energy Sources* 2002, **24**, nr 5, 471, doi: 10.1080/00908310252889979.
- [4] A. Domínguez, Y. Fernández, B. Fidalgo, J.J. Pis, J.A. Menéndez, *Chemosphere* 2008, **70**, nr 3, 397, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.06.075.
- [5] A.V. Bridgwater, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1999, **51**, nr 1, 3, doi: 10.1016/S0165-2370(99)00005-4.
- [6] R. Tabakaev, I. Shanenkov, A. Kazakov, A. Zavorin, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2017, **124**, 94, doi: 10.1016/j.jaap.2017.02.016.
- [7] N. Wang, A. Tahmasebi, J. Yu, J. Xu, F. Huang, A. Mamaeva, *Bioresour. Technol.* 2015, **190**, 89, doi: 10.1016/j.biortech.2015.04.038.
- [8] M.A. Hossain, J. Jewaratnam, P. Ganesan, J.N. Sahu, S. Ramesh, S.C. Poh, *Energy Convers. Manag.* 2016, **115**, 232, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.058.
- [9] Y.F. Huang, W.H. Kuan, C.Y. Chang, *Energy* 2018, **143**, 696, doi: 10.1016/j.energy.2017.11.022.
- [10] Z.E. Zadeh, A. Abdulkhali, O. Aboelazayem, B. Saha, *Processes* 2020, **8**, nr 7, 799, doi: 10.3390/PR8070799.
- [11] J. Zhang, L. Wang, H. Ni, Q. Shi, X. Zhang, H. Yu, F. Ma, *Fuel Process. Technol.* 2021, **215**, 106749, doi: 10.1016/J.FUPROC.2021.106749.
- [12] S. Ghosh, S. Das, R. Chowdhury, *Energy Convers. Manag.* 2019, **195**, 114, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2019.04.094.
- [13] K. Robak, M. Balcerk, *Acta Agrophys.* 2017, **24**, 301.
- [14] S.F. Ahmed, M. Mofijur, S.N. Chowdhury, M. Nahrin, N. Rafa, A.T. Chowdhury, S. Nuzhat, H.C. Ong, *Fuel* 2022, **318**, 123618, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.123618.
- [15] N. Nadir, N.L. Ismail, A.S. Hussain, *Biomass for bioenergy – recent trends and future challenges*, IntechOpen, London 2019.
- [16] W. Qiao, H. Liu, Y. Zhang, J. Miao, T. Tang, Q. Yang, *J. Biobased Mater. Bioenergy* 2019, **13**, nr 2, 188, doi: 10.1166/JBMB.2019.1831.
- [17] F. Krebs, *GI T Edition Umweltnalytik-Umweltschutz* 1988, **1**, 57.
- [18] C.J. Roghair, J. Struijs, D. De Zwart, Measurement of toxic potency in freshwaters in the Netherlands, Part A. Methods, RIVM Report 607504 004, National Institute of Public Health and Environment, The Netherlands, 1997.
- [19] M. Bombardier, N. Bermingham, *Environ. Toxicol. Chem.* 1999, **18**, 685.
- [20] M.D. Centeno, G. Persoone, M. Goyvaerts, *Environ. Toxicol. Water Qual.* 1995, **10**, 275.
- [21] B. Chial, G. Persoone, *Environ. Toxicol.* 2002, **17**, 520.
- [22] L. Pöllumaa, A. Kahru, L. Manusadzianas, *J. Soils Sediments* 2004, **4**, 1.
- [23] M. Matejczyk, G.A. Płaza, G. Nałcz-Jawecki, K. Ulfig, A. Markowska-Szczupak, *Chemosphere* 2011, **82**, nr 7, 1017, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2010.10.066.
- [24] I. Blinova, J. Niskanen, P. Kajankari, L. Kanarbiik, A. Käkinen, H. Tenhu, O.P. Penttinen, A. Kahru, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, **20**, nr 5, 3456, doi: 10.1007/S11356-012-1290-5.
- [25] P. Jakubowicz, T. Steliga, D. Kluk, *Nafta-Gaz* 2013, nr 5, 409.
- [26] G. Persone, Mat. Konf. 3<sup>rd</sup> International Symposium on Green Chemistry for Environment, Health and Development, Skiathos Island, Greece, October 3–5, 2012.
- [27] T. Stelia, P. Jakubowicz, K. Wojtowicz, D. Kluk, *Nafta-Gaz* 2018, nr 9, 684, doi: 10.18668/NG.2018.09.07.
- [28] PN-EN ISO 11348, *Jakość wody. Oznaczanie inhibicyjnego działania próbek wody na emisję światła przez Vibriofischeri (badanie na bakteriach luminescencyjnych)*.
- [29] E. Mendonça, A. Picado, S.M. Paixão, M.A. Cunha, S. Leitão, I. Moura, C. Cortez, F. Brito, *J. Hazard. Mater.* 2009, **163**, nr 2–3, 665, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.012>.
- [30] Y. Foucault, M.J. Durand, K. Tack, E. Schreck, F. Geret, T. Leveque, P. Pradère, S. Goix, C. Dumat, *J. Hazard. Mater.* 2013, **246–247**, 291, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.042>.
- [31] PN-EN ISO 6341:2002, *Jakość wody. Określanie ograniczania ruchliwości Daphnia magna Straus (Cladocera: Crustacea). Test toksyczności ostrej*.
- [32] V. Ribé, E. Nehrenheim, M. Odlare, L. Gustavsson, R. Berglind, Å. Forsberg, *Waste Manag.* 2012, **32**, nr 10, 1886, doi: 10.1016/J.WASMAN.2012.05.011.
- [33] L. Anil, S. Rajathy, *J. Environ. Anal. Toxicol.* 2013, **3**, nr 4, 1, doi: 10.4172/2161-0525.1000180.
- [34] R. Baudo, M. Foudoulakis, G. Arapis, K. Perdaen, W. Lanneau, A.-C.M. Paxinou, S. Kouvdou, G. Persoone, *Knowl. Manag. Aquat. Ecosyst.* 2015, **416**, 23, doi: 10.1051/KMAE/2015019.
- [35] K. Gondek, A. Baran, M. Kopeć, *Chemosphere* 2014, **117**, nr 1, 33, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.05.032.
- [36] W.F. Kucaj, K. Rygielski, K. Cybulska, *Pol. J. Soil Sci.* 2019, **LII**, 1, doi: 10.17951/pjss.2019.52.1.153.
- [37] G. Persoone, B. Marsalek, I. Blinova, A. Törökne, D. Zarina, L. Manusadzianas, G. Nałcz-Jawecki, L. Tofan, N. Spepanova, L. Tothova, B. Kolar, *Environ. Toxicol.* 2003, **18**, nr 6, 395.
- [38] U.J. Strotmann, H. Schwarz, U. Pagga, *Chemosphere* 1995, **30**, nr 3, 525, doi: 10.1016/0045-6535(94)00415-Q.
- [39] T. Steliga, M. Uliasz, *Miner. Resour. Manag.* 2014, **30**, nr 2, 135.
- [40] D.M. Brown, Ch.B. Hughes, M. Spence, M. Bonte, G. Whale, *Chemosphere* 2018, **195**, 381.