

RAPORT Z WYKONANIA EKSPERYMENTÓW W ZAKRESIE NEUTRALIZACJI ZŁOTEJ ALGI W ŚLUZACH KANALU GLIWICKIEGO



IOŚ-PIB

Institut Ochrony Środowiska
Państwowy Instytut Badawczy

Redakcja:

Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy:

dr inż. Krystian Szczepański

mgr inż. Piotr Zacharski

mgr Wanda Nowakowska

Autorstwo poszczególnych rozdziałów:

I. Zespół wykonujący badania:

dr hab. inż. Jolanta Grochowska, prof. UWM

dr hab. inż. Renata Augustyniak – Tunowska, prof. UWM

dr hab. inż. Renata Tandyrak

dr inż. Michał Łopata

mgr inż. Marzena Karpienia

mgr inż. Agnieszka Grzegorzczak

II. Wykonujący badania laboratoryjne i nadzór merytoryczny:

prof. dr hab. Iwona Jasser

mgr Robin Thoo

mgr. Tumer Orhun Aykut

Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska, Wydział Biologii, Uniwersytet Warszawski

III. Zespół wykonujący badania:

prof. dr hab. inż. Tomasz Heese

dr inż. Katarzyna Pikuła

dr inż. Andrzej Staniszewski

Szczególne podziękowania za prace i wkład dla ekspertów z zespołu naukowców wykonujących badania pod kierownictwem:

dr inż. Michała Łopaty

prof. dr hab. inż. Tomasza Heese

prof. dr hab. Hanny Mazur – Marzec

dr hab. inż. Agnieszki Napiórkowskiej – Krzebietke

dr hab. Iwony Jasser

oraz firmy KEMIPOL za udostępniony bezpłatnie preparat do badań.

Podziękowania za zaangażowanie podczas realizacji eksperymentu dla:

Służb Wojewody Opolskiego i Śląskiego

Państwowej Straży Pożarnej

Wojska Polskiego

Przedstawicieli Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Gliwicach

Wód Polskich

GIOŚ, WIOŚ i GDOŚ

Warszawa, dn. 30 czerwca 2023 r.

Spis treści

Wprowadzenie	5
I. Możliwości zastosowania chlorku żelaza – badania laboratoryjne i terenowe wykonane przez Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie	8
II. Przeprowadzenie eksperymentu z użyciem nadtlenu wodoru – badania laboratoryjne i terenowe wykonane przez Uniwersytet Warszawski	14
III. Badanie wpływu zastosowania glinki bentonitowej wzbogaconej lantanem w ramach eksperymentu typu „Mesokosmosu” – badania terenowe realizowane przez BIOPRO Sp. z o.o. ..	21
Podsumowanie i rekomendacje	26



WPROWADZENIE

Wprowadzenie

Walka z toksycznym gatunkiem *Prymnesium parvum* jest niezwykle trudna, a jego toksyczność potencjalnie bardzo wysoka dla zwierząt skrzelodysznych (ryb, ślimaków, małży czy nawet larwy płazów). Miksotroficzny sposób odżywiania sprawia, że organizmy te są doskonale przystosowane do warunków środowiska generowanego przez człowieka i jego działalności gospodarczej. Czynniki abiotyczne, takie jak temperatura, zawartość biogenów, zasolenie czy światło, mają bardzo istotny wpływ na produkcję toksyn i miksotrofię.

W wielu regionach świata toksyczne zakwity *Prymnesium parvum* powodują ogromne zagrożenie ekonomiczne i ekologiczne. Masowe śnięcia ryb, a wraz z nimi i innych gatunków zwierząt skrzelodysznych, przyczyniają się do degradacji ekosystemów na olbrzymią skalę. Z takim doświadczeniem mieliśmy do czynienia także w Polsce w rzece Odrze, gdzie zjawisko masowych śnięć miało wymiar katastrofy.

W okresie od 24 marca do 30 czerwca 2023 r. na zlecenie Ministerstwa Klimatu i Środowiska w ramach projektu realizowanego przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, pt. „Opracowania naukowobadawcze na rzece Odrze”, finansowanego przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w ramach programu priorytetowego 8.1.1. Wsparcie Ministra Klimatu i Środowiska w zakresie realizacji polityki klimatycznej i środowiskowej Część 1) Ekspertyzy, opracowania, realizacja zobowiązań międzynarodowych, przeprowadzone zostały badania, których celem było przedstawienie rekomendacji/sposobów dot. neutralizacji złotej algi.

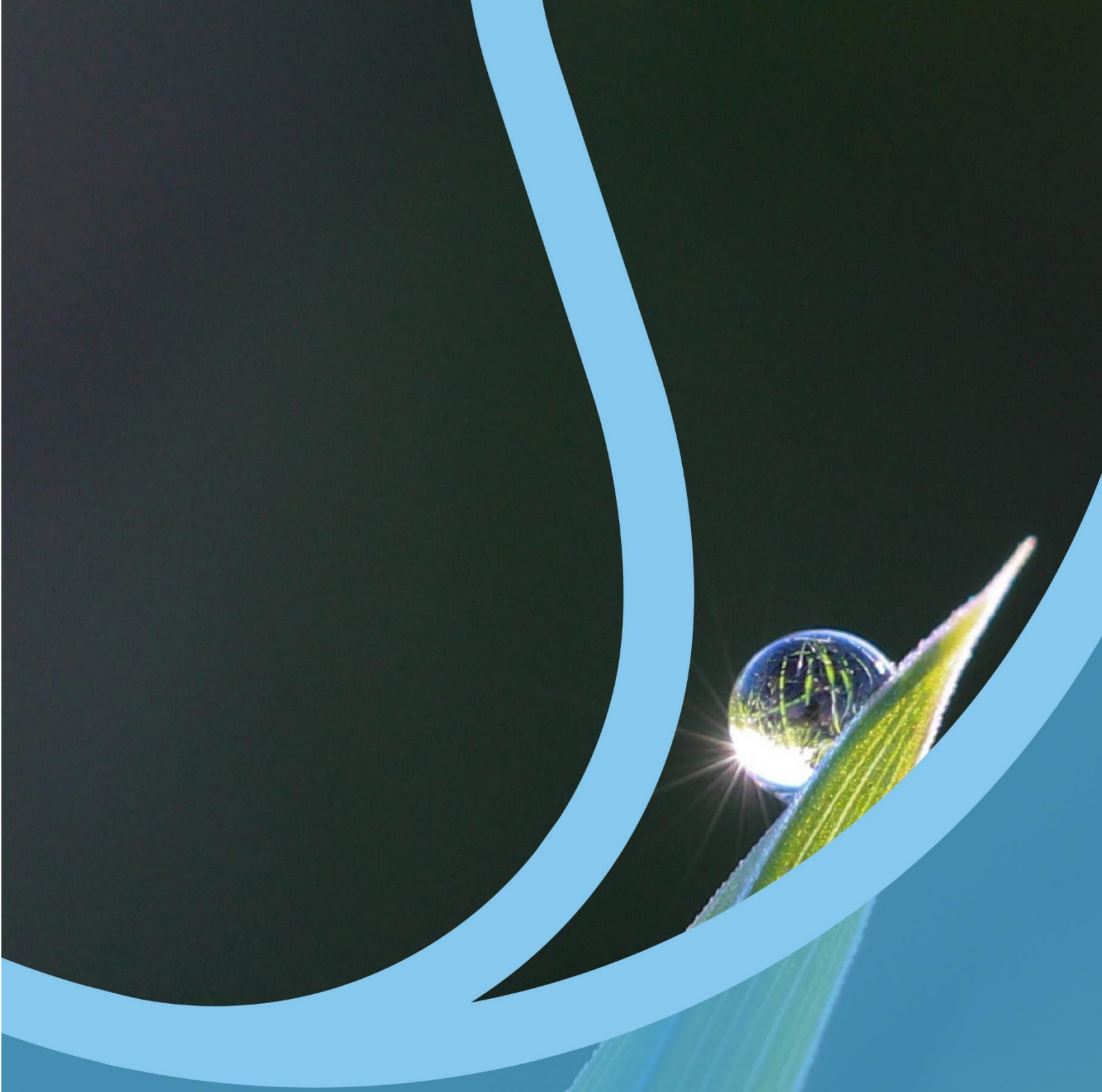
Działania zaradcze związane ze zwalczaniem *Prymnesium parvum* tzw. „złotej algi” na Kanale Gliwickim przeprowadzone zostały przez multidyscyplinarny zespół ekspertów i naukowców. Przy przedsięwzięciu pracowali przedstawiciele Generalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska, Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska oraz naukowcy z Instytutu Ochrony Środowiska - Państwowego Instytutu Badawczego, Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Uniwersytetu Gdańskiego, Instytutu Rybactwa Śródlądowego w Olsztynie i Uniwersytetu Warszawskiego. Całość przedsięwzięcia była realizowana w ściśle kontrolowanych warunkach, przy udziale Wód Polskich, Wojska Polskiego, Państwowej Straży Pożarnej i służb Wojewody Opolskiego oraz Śląskiego.

Całość prac została poprzedzona wnikliwą analizą literatury. Na jej podstawie oraz mając na uwadze doświadczenia z innych krajów, wytypowano kilka atestowanych preparatów, które były już wielokrotnie stosowane w krajach europejskich, jak również w Polsce na zbiornikach wodnych. Po przeprowadzeniu testów w warunkach laboratoryjnych, w wyniku których dobrano optymalne i bezpieczne dawki, przystąpiono do fazy eksperymentalnej, polegającej na aplikacji preparatów. Należy podkreślić, iż w trakcie realizacji poszczególnych eksperymentów w każdej fazie zadania prowadzone były badania fizykochemiczne pobieranych próbek wody i fitoplanktonu.

Wnioski z już zakończonych eksperymentalnych aplikacji preparatów oraz przeprowadzonych działań, przekazane przez naukowców, zostały zestawione w niniejszym dokumencie.

Dodatkowo aktualnie trwają prace nad nowo rozpoczętym eksperymentem bazującym na zastosowaniu bioinhibitora jęczmiennego, który polega na rozłożeniu i zanurzeniu worków ze słomą jęczmienną. Po zakończeniu eksperymentu jego wyniki będą przedstawione w oddzielnym dokumencie.

Wszystkie prace wykonywane były pod nadzorem właściwych służb z zachowaniem środków ostrożności.



**I. MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA CHLORKU
ŻELAZA – BADANIA LABORATORYJNE
I TERENOWE WYKONANE PRZEZ
UNIwersytet WARMIŃSKO-MAZURSKI
W OLSZTYNIE**

I. Możliwości zastosowania chlorku żelaza – badania laboratoryjne i terenowe wykonane przez Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Badanie laboratoryjne

Przed przystąpieniem do realizacji badań w warunkach terenowych zostały wykonane testy w warunkach laboratoryjnych, podczas których analizowana była skuteczność i odpowiednie dawkowanie dla czterech poniższych atestowanych preparatów:

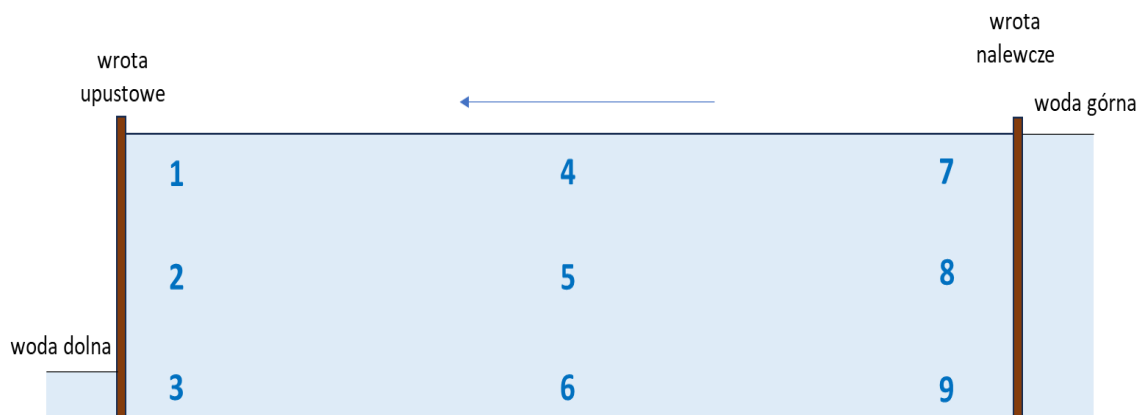
- chlorek żelaza PIX 111
- siarczan żelaza PIX 112
- chlorek poliglinu PAX-XL 19H
- chlorek poliglinu PAX-XL 1911.

Analiza uzyskanych wyników badań pozwoliła stwierdzić, że wszystkie testowane preparaty do oczyszczania wody spowodowały znaczną redukcję materii organicznej zawieszanej w wodzie w warunkach laboratoryjnych. Wszystkie preparaty w znaczącym stopniu ograniczyły kluczowe dla jakości środowiska wodnego wartości parametrów, jakimi są: zawartość chlorofilu a, mętność wody oraz stężenia fosforu ogólnego, azotu całkowitego i ogólnego węgla organicznego.

Tylko w przypadku koagulantu PIX 111 uzyskano redukcję fosforanów do wartości niewykrywanych analitycznie zarówno po 24 h, jak i 60 h trwania eksperymentu. Ze względu na najkorzystniejsze wyniki pod kątem oczyszczenia wody do dalszych badań naukowych w warunkach terenowych wytypowano preparat PIX 111.

Badania terenowe

Eksperyment naukowy polegający na aplikacji koagulantu żelazowego PIX 111 w celu oczyszczenia wody i ograniczenia rozwoju *Prymnesium parvum* przeprowadzono na kontrolowanym obiekcie hydrotechnicznym zlokalizowanym na Kanale Gliwickim – na Śluzie Nowa Wieś w dniu 30.05.2023 r. Środek PIX 111 jest atestowanym środkiem, który już wcześniej był stosowany w rekultywacji jezior. Dzięki uprzejmości firmy KEMIPOL preparat na potrzeby



Rys. 2. Punkty poboru próbek wody ze śluzu

Wyniki

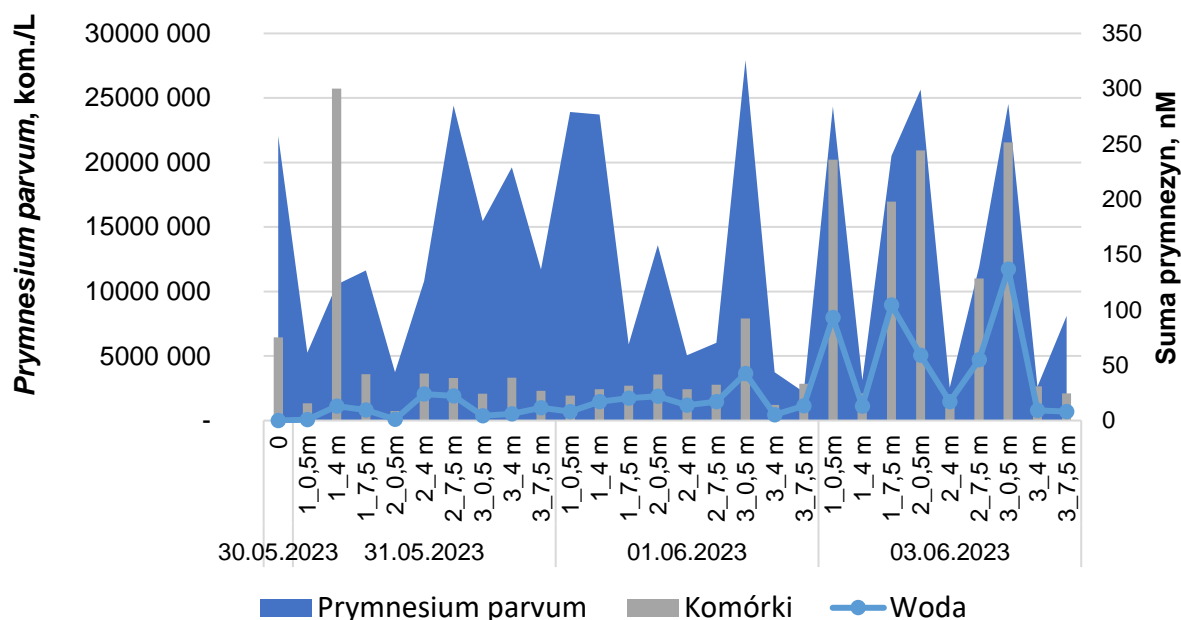
Analiza uzyskanych wyników badań pozwala stwierdzić, że aplikacja koagulantu żelazowego wpłynęła na poprawę jakości wody w śluzie. Dzięki zastosowanej metodzie uzyskano znaczący spadek koncentracji fosforu mineralnego, formy przyswajalnej przez glony w procesie produkcji pierwotnej. Spadek fosforanów w powierzchniowej warstwie wód śluzu po 24 h od aplikacji wynosił praktycznie 100%.

W warstwach wód położonych głębiej spadek tej formy fosforu nastąpił z opóźnieniem wynikającym z tempa sedymentacji kłaczków w wodzie o podwyższonej gęstości. W badaniach wykonanych w 48 i 96 h trwania eksperymentu zauważono pojawiające się wyższe stężenia fosforanów, co może mieć związek z możliwością napływu pewnej ilości wód spoza śluzu, oraz przyspieszoną mineralizacją fosforu organicznego. Podobne tendencje zmian zaobserwowano w przypadku fosforu organicznego i ogólnego.

Podczas badań zauważono także trend spadkowy w stężeniach azotu całkowitego. Co prawda, metoda inaktywacji fosforu nie działa bezpośrednio na związki azotowe, ale spadek ilości azotu wiąże się z procesem sedymentacji zawiesiny organicznej, w tym organizmów fitoplanktonowych, na powstałych kłaczkach koagulantu.

W pierwszej dobie eksperymentu wyraźnej poprawie uległy również parametry określające ilość materii organicznej w wodzie, zawiesiny oraz wskazujące na wielkość produkcji pierwotnej. Największy stopień zmniejszenia liczebności *P. parvum* był zaobserwowany po pierwszej dobie (po 24 h, od 11 do 83%). Obserwowano efekt zmniejszania się liczebności wraz ze wzrostem głębokości od 0,5 do 7,5 m. Po 48 h nastąpił gwałtowny wzrost liczebności w warstwie 0,5 m, przy utrzymującej się mniejszej liczebności w warstwach głębszych. Po 96 h największą

liczebność odnotowano w warstwie na głębokości 0,5 m, a najmniejszą na głębokości 4,0 m. Dość duża liczebność utrzymywała się na głębokości 7,5 m w dniu 03.06.2023 r. na stanowiskach 1 i 2. Zestawienie liczebności *Prymnesium parvum* (kom./L) oraz zawartości sumy prymnezyń (nM) w komórkach i w wodzie przedstawia Rys. 3.



Rys. 3. Zestawienie liczebności *Prymnesium parvum* (kom./L) oraz zawartości sumy prymnezyń (nM) w komórkach i w wodzie

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu sformułowano następujące wnioski:

1. Eksperyment przeprowadzony w warunkach terenowych potwierdził prawidłowość proponowanych rozwiązań technologicznych. Dawka koagulantu została dobrana optymalnie, na co wskazuje prawidłowo postępujący proces hydrolizy chlorku żelaza, właściwe i efektywne formowanie się kłaczków oraz postępujący spadek stężeń żelaza rozpuszczonego.
2. W wyniku zastosowania chlorku żelaza w proponowanej dawce nie nastąpiły negatywne zmiany chemizmu wody, nie doszło do zakwaszenia środowiska ani pogorszenia natlenienia wody.
3. Obserwacje behawioralne ryb pozostających w służbie podczas całego eksperymentu wskazywały na brak negatywnego oddziaływania preparatu na ichtiofaunę.

4. Po zastosowaniu chlorku żelaza największy stopień redukcji liczebności *P. parvum* zaobserwowano po pierwszej dobie i postępujący wraz ze wzrostem głębokości od 0,5 m do 7,5 m. Po 48 h nastąpił gwałtowny wzrost liczebności w warstwie 0,5 m, jednocześnie przy utrzymujących się mniejszych liczebnościach w warstwach głębszych. Dość duża liczebność utrzymywała się na głębokości 7,5 m w dniu 03.06.2023 r.
5. W pierwszych dniach eksperymentu odnotowano spadek stężenia całkowitego prymnezyn (PRM) w badanym materiale (komórki i woda). Natomiast pomiędzy 01.06.2023 r. a 03.06.2023 r. nastąpił ponad trzykrotny wzrost PRM.



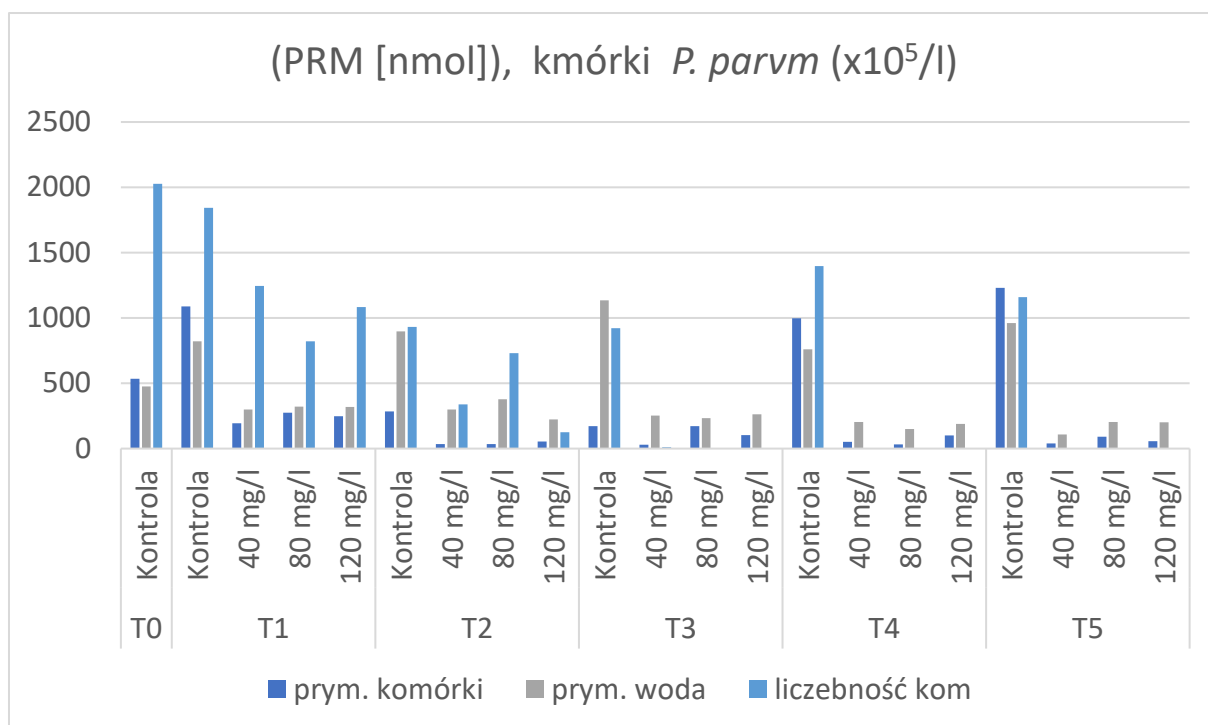
**II. PRZEPROWADZENIE EKSPERYMENTU
Z UŻYCIEM NADTLENKU WODORU – BADANIA
LABORATORYJNE I TERENOWE WYKONANE
PRZEZ UNIWERSYTET WARSZAWSKI**

II. Przeprowadzenie eksperymentu z użyciem nadtlenu wodoru – badania laboratoryjne i terenowe wykonane przez Uniwersytet Warszawski

Badania laboratoryjne

Celem drugiego eksperymentu było sprawdzenie działania nadtlenu wodoru na liczebność algi produkującej toksyny *Prymnesium parvum*. Dane literaturowe oraz liczne wyniki badań nad mitygacją zakwitów sinicowych przy użyciu nadtlenu wodoru, oraz innych związków uwalniających reaktywne formy tlenu stanowiły podstawę naukową do realizacji eksperymentu.

Przed przystąpieniem do badań terenowych zrealizowano badania laboratoryjne, które miały na celu dobór właściwego stężenia nadtlenu wodoru (H_2O_2). W badaniach zastosowano wariant kontrolny z wodą bez żadnych dodatków oraz 3 warianty eksperymentalne z różnym stężeniem H_2O_2 , tj. 40, 80 i 120 mg/l nadtlenu wodoru 35%. W trakcie eksperymentu analizowano skład, liczebność i strukturę fitoplanktonu. Ponadto monitorowano parametry fizycznochemiczne wody *in situ*, analizując zmiany przewodności elektrycznej, zasolenia, pH i temperatury oraz stężenia tlenu i procent nasycenia wody tlenem, a także zbadano (w laboratorium prof. dr hab. Hanny Mazur-Marzec) stężenie prymnezyny w komórkach i w wodzie.



Rys. 4. Stężenie prymezyn w komórkach i w wodzie oraz liczebność komórek *P. parvum*

Analiza laboratoryjna wykazała, że nadtlenek wodoru nie tylko skutecznie ograniczył zakwit *Prymnesium parvum*, ale może być dobrym środkiem do usunięcia *Prymnesium parvum* z wody. Zaproponowano zastosowanie nadtlenu wodoru w śluzie Sławęcice na Kanale Gliwickim. Pozytywnym aspektem stosowania nadtlenu wodoru jest fakt, że po rozpadzie na tlen i wodę nie zostają w środowisku żadne szkodliwe związki, które mogłyby akumulować się w wodzie lub w osadach dennych i wpływać po czasie na inne organizmy.

Wskazano, żeby aplikacja nadtlenu wodoru była prowadzona w sposób tożsamy do eksperymentu z chlorkiem żelaza, czyli po uprzednim rozcieńczeniu 206 L nadtlenu wodoru w 1 m³ wody, żeby aplikować z węża z otworami na głębokości ok. 0,5 do 1 m, przechodząc kilkakrotnie wzdłuż śluzy. Po dodaniu nadtlenu wodoru wodę w śluzie należy wymieszać (np. pływając motorówką).

Badania terenowe

Celem tej części badań było sprawdzenie, jaki wpływ będzie miał nadtlenek wodoru na zespół fitoplanktonu oraz na inne organizmy wodne po jego zastosowaniu w eksperymencie w większej skali. Badania w zbiornikach o warunkach zbliżonych do naturalnych pozwalają zweryfikować wyniki eksperymentów laboratoryjnych, które są podatne na zmiany wynikające

z małej objętości. W tym przypadku istotnym było sprawdzenie, czy zastosowanie nadtlenu wodoru spowoduje efekt zaobserwowany w drugiej części eksperymentu laboratoryjnego, a mianowicie, czy dojdzie do wzrostu liczebności i biomasy lub wręcz zakwitu *Prymnesium parvum*, lub innych glonów eukariotycznych.

Badanie zostało przeprowadzone w Śluzie Sławięcice. Do badań wybrano najmniejsze stężenie związku z eksperymentu laboratoryjnego, tj. 40 mg/l 35% H₂O₂. W warunkach laboratoryjnych to stężenie skutecznie ograniczyło rozwój *Prymnesium parvum* oraz spowodowało rozłożenie się komórek haptofita i uwolnienie związków biogenych do wody, co było korzystne dla wzrostu nowego *inoculum* fitoplanktonu. W trakcie badań analizowano parametry fizykochemiczne wody in situ: temperaturę, przewodność elektrolityczną, zasolenie, stężenie tlenu i nasycenie tlenem oraz stężenie H₂O₂. Ponadto analizowano stężenie chlorofilu a, skład i biomasę fitoplanktonu oraz badano obecność i stężenie prymnezyn w komórkach i w wodzie na początku i pod koniec eksperymentu. Dodatkowo po dwóch tygodniach od zaaplikowania nadtlenu wodoru przebadano ryby ze śluzi, aby stwierdzić czy nadtlenek wodoru nie był dla nich szkodliwy.

Podsumowanie

Analiza stężenia H₂O₂ w wodzie wykazała, że po 1 i po 4 h od zaaplikowania nadtlenu wodoru stężenie jego było w granicach 10 mg/l jednak już po 12 h spadło do ok. 3 mg/l i na takim poziomie utrzymywało się do 48 h po aplikacji. 72 h po aplikacji H₂O₂ nie było już wykrywane w wodzie lub było na granicy wykrywalności. Badania stężenia chlorofilu a potwierdziły wcześniejsze badania eksperymentu laboratoryjnego, że nadtlenek wodoru zadziałał hamująco na wzrost fitoplanktonu a biomasa fitoplanktonu spadła w ciągu 24 h z 3,1 µg/l do poniżej 2 µg/l chlorofilu a. Jednak po 48 h fitoplankton się odbudował, co wskazuje, że zastosowanie nadtlenu wodoru nie było w dłuższym czasie szkodliwe dla organizmów fitoplanktonowych.

Pięć dni po zastosowaniu nadtlenu wodoru w śluzie zanotowano obecność niewielkich liczebności *Prymnesium parvum* na głębokości 0,2-1 m oraz 2-3 m. Odpowiadało to zwiększeniu stężenia chlorofilu a. Po kolejnych dwóch dniach liczebność *Prymnesium parvum* znacznie spadała - haptofit nie był już notowany w śluzie. Wyniki te wskazują, że zastosowanie nadtlenu wodoru i spadek biomasy fitoplanktonu nie stworzyły warunków korzystnych do rozwoju *Prymnesium parvum*, co chciano zweryfikować na podstawie wyników drugiej części

eksperymentu laboratoryjnego, nie stwierdzono również zakwitu ani długotrwałego zwiększenia biomasy innych glonów.

Po 14 dniach od zaaplikowania nadtlenu wodoru wyłowiono ze śluzy 8 sztuk ryb i dostarczono do laboratorium, aby stwierdzić, czy badana substancja hamująca zakwity glonowe wywołuje jakieś efekty patologiczne u ryb. Analiza wykazała, że ryby były żywotne i nie stwierdzono u nich zmian patologicznych, które mogłyby wskazywać na szkodliwość zastosowanego stężenia nadtlenu wodoru. Należy jednak zaznaczyć, że analizie był poddany tylko jeden gatunek ryb i w przypadku stosowania nadtlenu wodoru w warunkach naturalnych należałoby przebadać też inne gatunki dziko żyjących ryb.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów sformułowano następujące wnioski:

1. Nadtlenek wodoru skutecznie zahamował zakwit *Prymnesium* we wszystkich wariantach eksperymentalnych i już po 16 h od dodania do wody spowodował zabicie i rozkład komórek haptofita.
2. Nadtlenek wodoru wykazał również negatywny wpływ na inne glony fitoplanktonowe i sinice jednak, jednak ich reakcja nie była tak dramatyczna jak *Prymnesium*.
3. Całkowita biomasa fitoplanktonu oraz stężenie chlorofilu, a również znacznie spadło po zastosowaniu nadtlenu wodoru, najbardziej w wariacie z największym stężeniem nadtlenu wodoru a najmniej w wariacie o najniższym stężeniu H₂O₂.
4. Po dodaniu świeżej wody z kanału nadal zdominowanej przez haptofita liczebność *P. parvum* zaczęła rosnąć w wariantach eksperymentalnych, nawet przekraczając w wariacie o najmniejszym stężeniu liczebność z początku eksperymentu. W wariacie z największym stężeniem H₂O₂ oraz w kontroli wzrost liczebności był niewielki, po czym liczebność zaczęła spadać.
5. *Prymnesium parvum* dominowało w biomacie fitoplanktonu na początku eksperymentu oraz przez cały czas eksperymentu w kontroli. Udział *P. parvum* w łącznej biomacie fitoplanktonu we wszystkich wariantach eksperymentalnych po zastosowaniu nadtlenu wodoru spadł do 0.

6. Bezpośrednio po dodaniu świeżej wody z kanału udział *P. parvum* wzrósł do około 55% w wariantach eksperymentalnych, a następnie powoli wzrastał kolejno w wariantach 1, 2 i 3 aż do 98, 99 i 87% w ostatnim dniu eksperymentu.
7. Interesujące jest, że w kontroli w pierwszej części eksperymentu udział *P. parvum* wzrósł z 70 do 90%, po czym bezpośrednio po dodaniu świeżej wody spadł do ok. 60%, aby znowu wzrosnąć do 93% pod koniec eksperymentu. Wynik ten wskazuje, że w warunkach eksperymentalnych *Prymnesium* zaczyna niepodzielnie dominować w zespole fitoplanktonu.
8. Stężenie prymnezyn w kontroli utrzymywało się na podobnym poziomie w pierwszej części eksperymentu i pod koniec eksperymentu. Stężenie prymnezyn w wariantach eksperymentalnych spadło znacznie po dodaniu nadtlenu wodoru i większość z mierzonych prymnezyn była w wodzie. Niestety pod koniec eksperymentu stężenie prymnezyn było wysokie, przekraczając nawet trzykrotnie stężenie z początku eksperymentu. Pod koniec eksperymentu wszędzie dominowały prymnezyny w komórkach. Stężenie prymnezyn było mniej więcej proporcjonalne do liczebności komórek *Prymnesium*.
9. Analiza związków biogennych po 6 i 12 dniach eksperymentu wykazała wyższe stężenia mineralnych form tj. azotu amonowego i azotynowego oraz fosforu fosforanowego w akwariach eksperymentalnych niż w kontroli. Wiąże się to zapewne z obumarciem i degradacją komórek *Prymnesium* oraz innych glonów fitoplanktonowych i sinic. Wskazuje to również na duży potencjał dla fitoplanktonu do rozwoju. Po dodaniu świeżego fitoplanktonu zdominowanego przez *P. parvum* zaowocowało to wzrostem liczebności i biomasy haptofita.
10. Nadtlenek wodoru zniknął z wody w szybkim tempie, w wariantach z najmniejszym stężeniem H_2O_2 już w drugiej dobie nie był notowany, a w akwariach z wyższymi stężeniami w trzeciej i czwartej dobie notowano śladowe ilości.
11. Obumieraniu haptofita i innych glonów fitoplanktonowych towarzyszył spadek stężenia tlenu i nasycenia tlenem.
12. Woda użyta do eksperymentu charakteryzowała się wysoką przewodnością elektrolityczną (3,5-4 mS/cm) oraz zasoleniem 1,79-2,11 psu) i miała odczyn zasadowy. Zmiany przewodności i pH w trakcie trwania eksperymentu były nieznaczne.

13. Temperatura wody wzrosła istotnie z 16°C na początku do 22-23°C w T1 i między 23 a 25°C w kolejnych dniach. Możliwe, że wysoka temperatura wody przyczyniła się do wzrostu liczebności *P. parvum* w drugiej części eksperymentu.
14. W badaniach w śluzie Sławięcice stwierdzono, że w ciągu 12 h stężenie wody utlenionej znacznie spadło, a po 72 h nie była już wykrywalna.
15. Stężenie prymnezyny spadło w wodzie w ciągu 24 h podobnie jak biomasa fitoplanktonu
16. W ciągu 14 dni nie stwierdzono zakwitów *Prymnesium parvum* ani innych glonów eukariotycznych, choć zanotowano istotny, ale krótkotrwały wzrost biomasy fitoplanktonu po 96 h (bez *P. parvum*)
17. Ryby ze śluzu nie wykazywały cech patologicznych po zastosowaniu nadtlenu wodoru.



III. BADANIE WPŁYWU ZASTOSOWANIA PREPARATU PHOSLOCK W RAMACH EKSPERYMENTU TYPU „MESOKOSMOSU”

III. Badanie wpływu zastosowania glinki bentonitowej wzbogaconej lantanem w ramach eksperymentu typu „Mesokosmosu” – badania terenowe realizowane przez BIOPRO Sp. z o.o.

W niniejszym eksperymencie, ze względu na liczne dane literaturowe oraz doświadczenie partnera badawczego – BIOPRO Sp. z o.o., pomięto fazę doboru dawek w warunkach laboratoryjnych. Preparat glinki bentonitowej wzbogaconej lantanem (Phoslock) jest powszechnie stosowany do rekultywacji jezior i zbiorników na całym świecie, w tym również w Polsce. Phoslock ma pozytywne opinie dotyczące toksyczności. W wielu pracach badawczych udowodniono brak negatywnego wpływu tego preparatu, stosowanego w technologii wody, na organizmy. Skuteczność potwierdzona jest wówczas, gdy zostanie podany w postaci zawiesiny z wodą, w warunkach znacznych objętości skażonej wody poddanej warunkom naturalnym - na co również zdecydowano się w prowadzonym eksperymencie w warunkach terenowych.

Badania terenowe

Na podstawie rekomendacji ekspertów podjęto decyzję o przeprowadzenie eksperymentu w jednej z komór Śluzy Łabędy. Do eksperymentu przeznaczono preparat Phoslock w ilości 2100 kg. Zaplanowano aplikację w dwóch etapach. Pierwszy etap to zastosowanie dawki docelowej 0,30 g/L podanej w 6 dawkach po 300 kg, co daje dawkę jednostkową 0,05 g/L. Preparat w postaci glinki bentonitowej jest w formie granulatu z niewielką ilością frakcji pylistej, co daje możliwość łatwego aplikowania do pojemników, następnie rozprowadzenia i zadania pompą szlamową na powierzchnię zbiornika w postaci wodnego roztworu. Proporcja wody do masy preparatu to 150 kg glinki na ok. 500 L wody. W efekcie powstaje zawiesina łatwa do aplikacji. Ciężar właściwy glinki jest nieco większy od wody, co zapewnia powolną sedymentację. Preparat w większości sedymentuje w czasie ok. 1 h. W trakcie sedymentacji następuje sorpcja fosforu fosforanowego (PO_4) rozpuszczonego w wodzie poprzez znajdujący się w warstwach minerału glinki bentonitowej lantan. Lantan tworzy z fosforem nierozpuszczalny bardzo trwały minerał zwany rabdofanem (La).

Pierwszą fazę aplikacji rozłożono na 6 dawek w dniach 24 i 25 marca 2023 r. W efekcie podano 1800 kg, co dało dawkę 0,30 g/L wody zgromadzonej w Śluzie Łabędy.

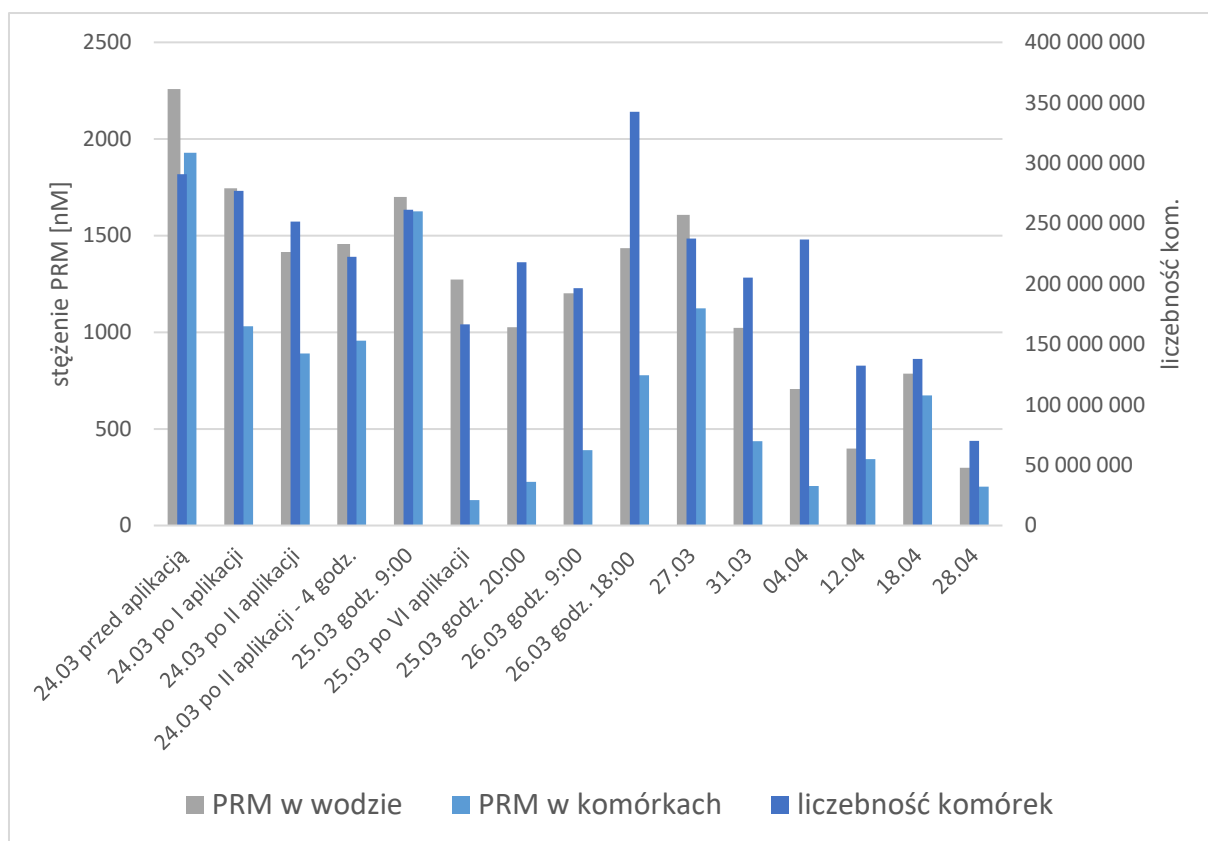
Drugim etapem aplikacji było testowanie w dniach 13-15 kwietnia 2023 r. dawki 0,05 g/L rozłożonej na 4 aplikacje, jednorazowo na powierzchnię śluzy rozprowadzono po 75 kg preparatu.

Każdorazowo po aplikacji trwającej ok. 10 min. oczekiwano do 1 h, aby preparat sedymentował. Po tym okresie prowadzono analizy fizykochemiczne z wykorzystaniem sondy wieloparametrycznej YSI, w tym oceniano zawartość rozpuszczonego tlenu, potencjał redox, pH czy przewodność elektrolityczną właściwą. Prowadzono również poszerzone analizy fizykochemiczne wody w warunkach laboratoryjnych, w tym oznaczano liczebność *Prymnesium parvum* w celu zobrazowania tendencji zmian zawartości sumy prymnezyn w komórkach i w wodzie wraz z obserwowanymi zmianami liczebności *Prymnesium parvum*.

Wyniki

28 kwietnia 2023 r. po pobraniu ostatnich próbek do badań na zawartość toksyn i liczebności *Prymnesium parvum* zakończono eksperyment. Woda wykorzystana w eksperymencie nie różniła się najważniejszymi parametrami od stanu wyjściowego wody, a w niektórych przypadkach jakość się poprawiła.

W naszej części Europy *Prymnesium parvum* wytwarza prymnezyny typu B. W Śluzie Łabędy prowadzono oznaczanie liczebności *Prymnesium parvum* w pobranych próbkach w ramach realizowanego eksperymentu z użyciem Phoslocku, celem mitygacji „złotej algi”. Na Rys. 4 przedstawiono tendencję zmian zawartości sumy prymnezyn w komórkach i w wodzie wraz z obserwowanymi zmianami liczebności *Prymnesium parvum*. Na sumę prymnezyn składają się trzy jej odmiany o różnej masie jednostkowej. W czasie trwania eksperymentu wśród toksyn typu B dominował wariant o najmniejszym ciężarze jednostkowym.



Rys. 5. Zmiany sumarycznego stężenia trzech prymezyn we frakcji wodnej i komórkowej w okresie dwóch serii aplikacji Phoslocku

Z analizy danych zaprezentowanych na Rys. 4. wynika stała tendencja spadkowa zarówno dla stężenia całkowitego prymezyny w wodzie, jak i w komórkach. Widoczny jest również spadek liczebności komórek, przy czym w tym przypadku występuje największe zróżnicowanie. Należy zauważyć, iż w trzecim dniu po pierwszej aplikacji preparatu zanotowano bardzo znaczący wzrost liczebności *Prymnesium parvum*, osiągający maksymalne wartości w skali eksperymentu. Prawdopodobnie jest to reakcja namnażania się algi w wyniku stresu wywołanego nagłą zmianą środowiska i presją na spadek liczebności. Mimo tego odnotowanego nagłego wzrostu w następnych dniach eksperymentu obserwowano spadek liczebności *Prymnesium parvum*. W konsekwencji po drugiej aplikacji bardzo małych dawek preparatu w dniach 14-15 kwietnia 2023 r. uzyskano najniższe wartości zarówno prymezyn w komórkach, w wodzie, jak i spadek liczebności *Prymnesium parvum*.

Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zastosowanie glinki bentonitowej wzbogaconej lantanem w okresie jednego miesiąca prowadzenia eksperymentu typu „Meesokosmosu” spowodowało znaczne obniżenie liczebności *P. parvum* w granicach do 20% stanu początkowego.
2. Najskuteczniej preparat oddziaływał na prymnezyne typu B zawartą w komórkach *Prymnesium parvum*.
3. Skuteczność preparatu na usuwanie (rozkład) prymnezyny typu B w wodzie jest ograniczona, mimo to w okresie trwania eksperymentu zaobserwowano wyraźne trendy spadkowe dla zawartości sumy prymnezyn typu B zarówno w komórkach, jak i w wodzie.
4. Obserwacje ryb w obszarze zbiornika wody poddanemu zabiegowi remediacji wskazują, że preparat wyraźnie łagodził skutki negatywnego oddziaływania toksyn wydzielanych przez *P. parvum*.
5. Lepsze właściwości preparatu można uzyskać w połączeniu z węglanem disodu (komponent z nadtlakiem wodoru), co może stanowić alternatywę do stosowania nadtlaku wodoru (H_2O_2). Wymaga to przeprowadzenia dodatkowych badań mających na celu dobór optymalnych dawek obu komponentów.
6. Pozytywnym efektem ubocznym zastosowania preparatu jest redukcja zawartości fosforanów rozpuszczonych, najłatwiej dostępnego źródła fosforu dla fitoplanktonu, w trakcie eksperymentu obserwowano jego redukcję praktycznie o 50%.



PODSUMOWANIE I REKOMENDACJE

Podsumowanie i rekomendacje

Wnioski z przeprowadzonych eksperymentów nie pozwalają wskazać substancji (utrudnia to również duża dynamika w zakresie liczebności *Prymnesium parvum* w Kanale Gliwickim), która mogłaby być stosowana na dużą skalę w celu neutralizacji złotej algi w wodach rzeki Odry. Zastosowane w eksperymentach substancje wydają się być skuteczne do hamowania zakwitów *Prymnesium parvum* lub wręcz pozbycia się go ze środowiska, szczególnie bezpośrednio po aplikacji, jednak stosowanie omawianych preparatów jest możliwe w ściśle określonych warunkach, a ponadto niesie za sobą szereg zagrożeń.

1. Po zastosowaniu Chlorku żelaza (PIX 111) możemy stwierdzić, że spowodował on znaczną redukcję materii organicznej zawieszanej w wodzie w warunkach laboratoryjnych, w mniejszym stopniu w warunkach terenowych. W znaczącym stopniu ograniczył kluczowe dla jakości środowiska wodnego wartości parametrów, jakimi są: zawartość chlorofilu a, mętność wody oraz stężenia fosforu ogólnego, azotu całkowitego i ogólnego węgla organicznego. Ponadto uzyskano redukcję fosforanów - głównej pożywki dla alg do wartości niewykrywanych analitycznie. Należy podkreślić, że stosowanie tej metody oczyszczania wody jest ograniczone wyłącznie do wód stojących, ewentualnie zbiorników przepływowych, lecz charakteryzujących się długim czasem retencji. Dodatkowo badania oraz dotychczasowe doświadczenia wskazują, że zastosowanie tego środka limituje także nasycenie wód tlenem. Ze względu na brak możliwości stosowania preparatu w warunkach silnego natlenienia wody, ale także obserwowane zmiany liczebności *Prymnesium parvum* oraz zawartości ichtiotoksyn w wodzie po jego zastosowaniu, może być on potencjalnie stosowany w zbiornikach zagrożonych zakwitem celem powstrzymania tego procesu.
2. Nadtlenek wodoru (Woda utleniona) wydaje się być skutecznym środkiem do hamowania zakwitu. Jednak ze względu na fakt, że po zastosowaniu nadtlenu wodoru i obumarciu oraz degradacji komórek fitoplanktonowych do środowiska uwalania się dużo biogenów, które zapewniają szybki wzrost nowemu *inoculum* glonów należy ostrożnie podchodzić do zastosowania H₂O₂ w środowisku, szczególnie jeśli możliwy jest dopływ nowego *inoculum* *Prymnesium*. Można przyjąć, że nadtlenek wodoru mógłby być potencjalnie stosowany miejscowo w małych, zamkniętych zbiornikach, do czyszczenia jednostek pływających i urządzeń technicznych, gdzie może się rozwijać *inoculum* *haptofita* zagrażające

przedostaniem się do wód Odry i innych akwenów. Takie awaryjne stosowanie nadtlenu wodoru może nie dopuścić do rozprzestrzeniania się toksycznego gatunku.

3. Glinka bentonitowa wzbogacona lantanem najskuteczniej oddziaływała na prymnezyne typu B zawartą w komórkach *Prymnesium parvum*, pomimo że według danych literaturowych podaje się, że skuteczność w przypadku tej prymezyny, jest ograniczona. Tak jak dla pozostałych użytych preparatów, w trakcie eksperymentu o 50%, zredukowano zawartość fosforanów - dostępnego źródła fosforu dla fitoplanktonu. Skuteczność glinki bentonitowej wzbogaconej lantanem można zwiększyć stosując ją w połączeniu z węglanem disodu, jednak wymaga to dalszych analiz.
4. Wykorzystując doświadczenia z przeprowadzonych eksperymentów, można sformułować następujące rekomendacje:
 - A. Zastosowanie preparatów ilastych oraz koagulantów może być rozważane tylko w wodach stojących o niewielkim przepływie m.in. starorzecza, rozlewiska, które identyfikuje się jako potencjalne miejsca zakwitu „złotej algi”, po uprzednim ograniczeniu możliwości wymiany wody. Cieki oraz kanały o znacznym przepływie nie są predysponowane do zastosowania tego typu preparatów z uwagi na stałą wymianę wód i brak możliwości odpowiedniej reakcji preparatów z niesionymi przez wodę płynącą zanieczyszczeniami. Woda utleniona może być rozważana do zastosowania wyłącznie w zamkniętych zbiornikach, z których komórki alg mogą przedostawać się do środowiska. Należy rozważyć poszerzenie badań kontrolnych również o wpływ stosowanych środków na toksyczność osadów.
 - B. Zalecaną metodą aplikacji dla wszystkich środków jest ich dozowanie w postaci mieszanin substancji bezpośrednio do toni wodnej za pomocą systemu dozowania, jaki został wykorzystany m.in. w eksperymencie z chlorkiem żelaza.
 - C. Zastosowanie i dobór środków w środowisku naturalnym powinno być poprzedzone wnikliwą analizą konkretnego zbiornika oraz badaniami jakościowymi wody.
 - D. Prowadzenie tego typu aplikacji wymaga stałych badań kontrolnych i nadzoru doświadczanego limnologa.
 - E. Na podstawie wiedzy uzyskanej z prowadzonego monitoringu rzeki oraz wyników przeprowadzonych badań eksperymentalnych rekomenduje się także:
 - ograniczenie zrzucanych ładunków,

- podejmowanie działań optymalizujących monitoring w celu jak najszybszej identyfikacji miejsc zakwitu,
- odizolowanie/ograniczenie miejsc zakwitowych od koryta rzeki Odry,
- wdrożenie inteligentnego systemu gospodarowania wodami zlewni rzeki Odry opartego na modelu numerycznym ilościowym i jakościowym całej zlewni.