

## ***Biomass of freshwater algae as raw material for the industry and agriculture***

# **Biomasa alg słodkowodnych surowcem dla przemysłu i rolnictwa**

Please cite as: *Przem. Chem.* 2013, 92, 7, 1380.

**A review, with 46 refs., of biomass uses in fuel prodn. and agriculture and pharmaceutical and cosmetic industries.**

**Wykorzystując doniesienia literaturowe oraz wyniki badań własnych, przedstawiono występowanie, budowę chemiczną i morfologiczną alg słodkowodnych występujących także na terenie Polski oraz zastosowanie ich biomasy jako cennego surowca dla różnych gałęzi przemysłu i rolnictwa. Z powodu braku w Polsce systemu wykorzystywania biomasy alg do celów przemysłowych i rolniczych, zagospodarowanie tych surowców powstających na dużą skalę w zbiornikach wodnych stanowi duże wyzwanie i jest istotnym elementem gospodarki zrównoważonego rozwoju.**

Wypracowanie dróg zagospodarowania makroglonów wynika z właściwości ich biomasy, która wydajnie akumuluje pierwiastki biogenne i metale lekkie. Sztuczne wzbogacanie plech makroglonów w mikroelementy otwiera nowe możliwości w dalszym przetwarzaniu biomasy w różnych gałęziach gospodarki i rolnictwa. Makrohodowle w warunkach ultrasterylnych mogą dostarczać ekstraktów glonowych, które można stosować w kosmetologii i farmaceutyce. Ważnym argumentem przemawiającym za stałym rozwijaniem badań nad makroglonami jest łatwość ich separacji z medium, w którym prowadzi

się ich hodowlę lub ze środowiska, w którym występują. Makroglony rozwijają się w większości przypadków w formie wyróżnialnych mat, które unoszą się na powierzchni wody lub płożą się na dnie. Oddzielenie biomasy od medium ogranicza się tym samym do działań związanych ze zgrabieniem przy użyciu prostych narzędzi lub sprzętu mechanicznego. W przypadku mikroglonów oddzielenie ich komórek od medium jest procesem kosztownym i mało wydajnym, w związku z koniecznością zagęszczenia mikroglonów ze znacznych objętości (wirowanie). Próby wykorzystania filtracji czy swobodnej sedimentacji mikroglonów również okazały się procesami czasochłonnymi.

Masowy rozwój biomasy makroglonów w wodach śródlądowych szczególnie często jest obserwowany w systemach wykorzystywanych gospodarczo i rekreacyjnie. Duże ładunki biogenów występujące w zbiornikach hodowli ryb zapewniają systematyczne pojawianie się zakwitów makroglonów w postaci mat (*green tides*)<sup>1-4</sup>. Maty makroglonowe w siedliskach przeżyźnionych budowane są przede wszystkim przez gatunki zielenic (*Chlorophyta*) z rodzajów: skrętnica (*Spirogyra*), gałęzotka (*Cladophora*) i mużocja (*Mougeotia*). Masowe zakwity makroglonów notuje się również w zbiornikach wykorzystywanych jako kąpieliska oraz w nowych, sztucznie zbudowanych zbiornikach wodnych zaraz w pierwszym roku od napełnienia ich wodą. W związku z wejściem w życie rozporządzenia<sup>5</sup> woda w miejscach wykorzystywanych rekreacyjnie nie powinna zawierać masowych ilości makroalg. Tym samym wszelkie próby przywrócenia kąpieliska do stanu funkcjonalności zgodnej z prawem wymaga przeciwdziałania zakwitom makroglonów lub też likwidacji ich biomasy. W związku z obawą wystąpienia w ekosystemie wodnym nieprzewidzianych skutków zdrowotnych i ekologicznych wynikających ze stosowania



Prof. zw. dr hab. Grzegorz M. SCHROEDER w roku 1973 ukończył studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii, kierunek chemia, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Kieruje Zakładem Chemii Supramolekularnej na Wydziale Chemii UAM. Specjalność – synteza związków biologicznie aktywnych, chemia supramolekularna, nanotechnologia, chemia i ochrona środowiska, spektroskopia NMR, FTIR, spektrometria mas (ESI, MALDI), kinetyka w roztworach oraz procesy przemysłowe.

\* Autor do korespondencji:

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, tel.: (61) 829-15-65, fax: (61) 829-15-55, e-mail: schroede@amu.edu.pl



Dr Beata MESSYASZ w roku 1991 ukończyła studia na Wydziale Biologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na kierunku biologia środowiska. Od 1999 r. pracuje jako adiunkt w Zakładzie Hydrobiologii na Wydziale Biologii UAM w Poznaniu. Specjalność – biologia i ekologia glonów planktonowych i bentosowych.

środków chemicznych w walce z zakwitami makroglonów, najbardziej bezpiecznym zakresem działań jest mechaniczne/ręczne zebranie biomasy z powierzchni zbiornika oraz utylizacja biomasy przez kompostowanie lub jej dalsze efektywne zagospodarowanie.

## Biomasa alg w przemyśle paliwowym

W dobie kryzysu ekonomicznego, wzrostu cen paliw oraz globalnego ocieplenia wskutek wzrostu stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze poszukiwane są nowe technologie uzyskiwania energii odnawialnej w formie biopaliw. Terminem biopaliwa określane są paliwa stałe, ciekłe lub gazowe powstałe z przetwórstwa biomasy<sup>6)</sup>. Biomasa alg słodkowodnych stanowi jedno z najbardziej obiecujących alternatywnych źródeł do produkcji biodiesla i innych biopaliw ze względu na szybki przebieg procesu fotosyntezy, szybki przyrost biomasy, wydajną akumulację lipidów (do 77% suchej masy komórek) i innych związków organicznych wskutek konwersji CO<sub>2</sub> w biomasę oraz stosunkowo małe wymagania pokarmowe (woda, światło, CO<sub>2</sub>, N, P, K)<sup>7)</sup>. Ze względu na dużą zawartość lipidów, białek, węglowodanów i innych metabolitów, algi stanowią cenny surowiec w wielu gałęziach przemysłu, również w produkcji bioenergii.

W krajach wykorzystujących biomasę alg do produkcji biopaliw najpierw prowadzi się jej konwersję. Rozróżnia się dwa główne typy konwersji biomasy: konwersję termochemiczną i biochemiczną. Najpowszechniejsza jest konwersja termochemiczna, wykorzystująca procesy spalania, gazyfikacji i pirolizy. Konwersja biochemiczna polega na zastosowaniu transestryfikacji, fermentacji anaerobowej lub alkoholowej, które prowadzą do powstania biodiesla i bioetanolu, jak również biogazu<sup>8)</sup>. W zależności od użytych składników komórkowych z glonów można otrzymać biodiesel (z oleju pozyskanego z alg), bioetanolu (z węglowodanów i białek w procesie fermentacji) lub biometanu (produkowany w warunkach beztlenowych)<sup>9)</sup>. W przemyśle paliwowym najczęściej wykorzystywana jest biomasa mikroalg, również większość prac naukowych skupia się na produkcji biopaliw z mikroalg<sup>7-9)</sup>. Światowym liderem w produkcji biopaliw z alg są Stany Zjednoczone. Ich udział w światowym rynku wynosi 78%. W Europie znajduje się niewiele zakładów produkujących tego typu paliwa (Nestle Oil w Finlandii, Ingrepo w Holandii, Biofuel Systems w Hiszpanii), wskutek czego udział Europy w produkcji biopaliw z alg wynosi zaledwie 13%<sup>9)</sup>.

Biodieslem nazywa się estry metylowe długołańcuchowych kwasów tłuszczowych otrzymywane z odnawialnych surowców, takich jak oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce<sup>10)</sup>. Produkcja biodiesla z alg jest procesem wieloetapowym. Pierwszym etapem jest hodowla alg, która może być prowadzona zarówno w systemach wewnętrznych (fotobioreaktory), jak i zewnętrznych (stawy hodowlane lub fotobioreaktory). Stawy hodowlane są najprostszą i najbardziej ekonomiczną formą prowadzenia hodowli alg. Pomimo znacznie większych nakładów finansowych, hodowla alg w fotobioreaktorach wydaje się być korzystniejsza ze względu na ściśle kontrolowane warunki hodowli oraz lepszą ochronę hodowanej biomasy przed patogenami i inwazją innych lokalnych gatunków glonów. W celu zapewnienia odpowiednich warunków wzrostu hodowli dostarczany jest CO<sub>2</sub> oraz azot, fosfor i żelazo<sup>11)</sup>. Kolejnym etapem jest odwadnianie biomasy (w celu jej zateżenia) za pomocą filtracji, flokulacji lub wirowania. Etap obróbki biomasy ma

na celu jej przygotowanie do ekstrakcji i obejmuje rozbijanie komórek, suszenie oraz zmniejszenie rozmiaru cząstek<sup>7)</sup>. Następnym etapem jest ekstrakcja lipidów z wcześniej przygotowanej biomasy. Można ją prowadzić na trzy sposoby: stosując rozpuszczalniki organiczne, płyny w stanie nadkrytycznym lub ultradźwięki<sup>12)</sup>.

Zasadniczym procesem otrzymywania biodiesla jest transestryfikacja, która polega na reakcji tri-, di- i monoacylogliceroli z alkoholem (najczęściej metanolem) wobec katalizatora zasadowego (KOH, NaOH) lub kwasowego (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>7)</sup>. Reakcja prowadzi do estrów metylowych kwasów tłuszczowych (biodiesel) oraz glicerolu jako produktu ubocznego (rys. 1). Otrzymany w ten sposób biodiesel należy poddać

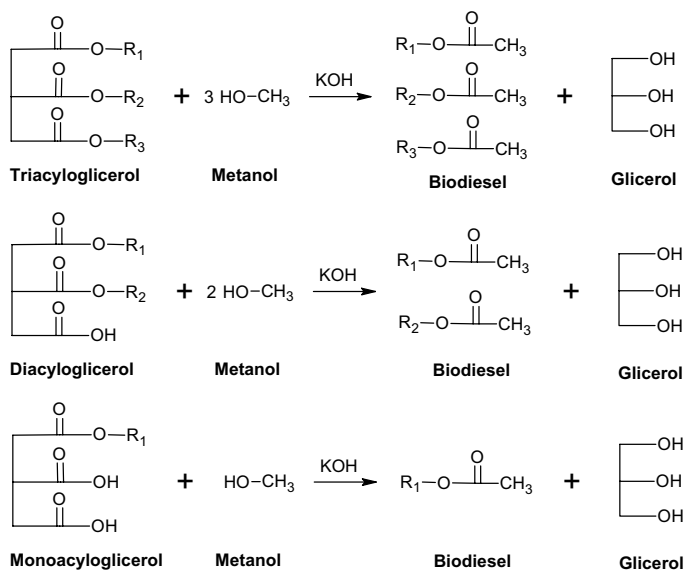


Fig. 1. Transesterification of acyloglycerols

### Rys. 1. Możliwe reakcje transestryfikacji acylogliceroli

dotychczasowej obróbce polegającej m.in. na usunięciu pozostałości komórek, oczyszczeniu paliwa z glicerolu, wolnych kwasów tłuszczowych, katalizatora, nadmiaru metanolu i innych pozostałości oraz produktów ubocznych<sup>7)</sup>. Uproszczony schemat obrazujący etapy produkcji biodiesla z biomasy alg przedstawia rys. 2. W reakcji otrzymywania biodiesla bierze udział frakcja olejowa uzyskiwana z biomasy alg, a ściślej acyloglicerole (głównie triacyloglicerole, należące do tzw. lipidów właściwych). Jednak frakcja lipidowa alg oprócz lipidów właściwych zawiera także lipidy złożone i pochodne lipidów o charakterze niepolarnym (fosfolipidy, kwasy tłuszczowe, sterole, ketony, karotenoidy, chlorofile). Wszystkie substancje lipidowe, niebędące tłuszczami właściwymi (triacyloglicerole) stanowią zanieczyszczenie w reakcji transestryfikacji, gdyż mogą prowadzić do wielu reakcji ubocznych. Z tego powodu konieczne jest usunięcie tych związków z frakcji lipidowej biomasy alg przed przystąpieniem do transestryfikacji<sup>13)</sup>. Istotny jest zatem dobór odpowiednich gatunków alg o dużej zawartości triacylogliceroli. Większość gatunków alg słodkowodnych zawiera głównie lipidy obojętne o niskim stopniu nienasylenia<sup>9)</sup>. W tabeli 1 przedstawiono zawartość oleju w suchej masie przykładowych gatunków słodkowodnych mikroalg.



Dr hab. Bogustawa ŁĘSKA w roku 1991 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracuje w Zakładzie Chemii Supramolekularnej na Wydziale Chemii UAM na stanowisku profesora nadzwyczajnego. Specjalność – związki podanodowe, chemia supramolekularna, nanotechnologia, chemia i ochrona środowiska.



Joanna FABROWSKA w roku 2011 ukończyła studia licencjackie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii-Curie Skłodowskiej w Lublinie. Obecnie jest magistrantką w Zakładzie Chemii Supramolekularnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Specjalność – chemia kosmetyczna.



Fig. 2. Production of biodiesel from algae

Rys. 2. Schemat produkcji biodiesla z biomasy alg

Table 1. Oil content in the dry mass of freshwater microalgae<sup>(1)</sup>

Tabela 1. Zawartość oleju w suchej masie słodkowodnych mikroalg<sup>(1)</sup>

Gatunek	Zawartość oleju, % suchej masy
<i>Chlorella</i> sp.	28–32
<i>Botryococcus braunii</i>	25–75
<i>Nannochloropsis</i> sp.	31–68
<i>Neochloris oleobundans</i>	35–54
<i>Schizochytrium</i> sp.	50–77

Niektóre gatunki mikroalg mogą produkować ok. 10 razy więcej biooleju niż typowe rośliny oleiste. Oleje z alg można otrzymać średnio w ciągu 3–5 dni, podczas gdy rośliny oleiste potrzebują na wyprodukowanie oleju od 3 miesięcy do 3 lat<sup>(7,9)</sup>. Za pomocą hodowli alg w porównaniu z uprawą roślin oleistych można zatem wyprodukować więcej biooleju (i co za tym idzie biodiesla) w krótszym czasie. Według pewnych szacowań z niektórych mikroalg można otrzymać 10–20 razy więcej biodiesla niż np. z oleju rzepakowego<sup>(9)</sup>. W tabeli 2 przedstawiono porównanie wydajności otrzymywania olei ze źródeł roślinnych.

Table 2. Yield of biooils from plant sources<sup>(9, 11)</sup>

Tabela 2. Wydajność otrzymywania bioolei ze źródeł roślinnych<sup>(9, 11)</sup>

Źródło biooleju	Wydajność oleju, L/ha
Mikroalgi (zawartość oleju – 70% s.m.)	136,9
Mikroalgi (zawartość oleju – 30% s.m.)	58,7
Rzepak	1,2
Palma kokosowa	2,7
Palma olejowa	6,0
Kukurydza	172,0
Soja	446,0

Biomasa alg można również wykorzystać do produkcji bioetanolu i biogazu. Bioetanol jest otrzymywany w procesach biochemicznych, tj. poprzez fermentację węglowodanów i białek zawartych w algach, lub termochemicznych poprzez zgazowanie. Fermentacja biomasy zachodzi z udziałem mikroorganizmów i prowadzi do powstania

etanolu jako produktu głównego oraz wody i ditlenku węgla jako produktów ubocznych. Powstały CO<sub>2</sub> można zawrócić do procesu i wykorzystać w hodowli alg jako źródło pokarmu. Po odpowiedniej obróbce i oczyszczeniu otrzymanego bioetanolu może on posłużyć jako biopaliwo. Istnieje możliwość wykorzystania pozostałości biomasy po fermentacji do produkcji biometanu przez fermentację anaerobową. Tak otrzymany biometan może

posłużyć jako paliwo gazowe do wytwarzania energii elektrycznej<sup>(9, 14)</sup>.

Algi mają duży potencjał jako bardzo obiecujące źródło energii odnawialnej, jednak istnieją pewne ograniczenia w zakresie komercyjnego ich wykorzystania do produkcji biopaliw. Bariery te wynikają głównie z wysokich kosztów produkcji biopaliw. Hodowla biomasy alg w fotobioreaktorach, dostarczanie znacznych ilości azotu, fosforu i żelaza do hodowli, jak również wieloetapowy proces produkcji biopaliw (suszenie, ekstrakcja, oczyszczanie) wymagają znacznych nakładów finansowych. Kolejnym ograniczającym czynnikiem w przypadku produkcji biodiesla są różnice w zawartości frakcji lipidowej u poszczególnych gatunków alg<sup>(9)</sup>. Istotne jest zatem poszukiwanie optymalnych rozwiązań mających na celu poprawę ekonomii produkcji. Obecnie opracowywane są tzw. zintegrowane technologie produkcji biopaliw z alg, wykorzystujące wody odpadowe (m.in. ścieki rolnicze) jako źródło azotu i fosforu w hodowli alg<sup>(15)</sup>. Innym aspektem jest dążenie do zmniejszenia liczby operacji jednostkowych w procesie otrzymywania biopaliw z alg<sup>(9)</sup>. Równie ważną kwestią jest identyfikacja gatunków alg o dużej zawartości triacylogliceroli we frakcji lipidowej. Wiele prac jest poświęconych wykorzystaniu technik inżynierii genetycznej i metabolicznej w celu ekspresji genów, względnie enzymów odpowiedzialnych za syntezę ściśle określonych lipidów w komórkach alg, niezbędnych w produkcji biodiesla<sup>(16, 17)</sup>. Zabiegi tego typu mogą poprawić wydajność syntezy biopaliw z biomasy alg, a w połączeniu z obniżeniem kosztów przyczynić się do zwiększenia skali produkcji biopaliw.

## Biomasa alg w rolnictwie

Obserwowany obecnie trend dotyczący propagowania idei ekologicznych i coraz większej tendencji konsumentów do sięgania po zdrową żywność stymuluje ciągły rozwój rolnictwa ekologicznego. Jedną z głównych zasad takiego rolnictwa jest wyeliminowanie syntetycznych środków ochrony roślin oraz nawozów sztucznych. Okazuje się, że biomasa alg słodkowodnych może być z powodzeniem wykorzystywana jako naturalna pasza dla zwierząt, jako nawóz, biostymulator i środek ochrony roślin<sup>(18)</sup>.

Zdolność alg do kumulowania mikro- i makroelementów sprawia, że na ich bazie są produkowane wartościowe pasze dla zwierząt. Takie mikroelementy, jak Zn, Cu, I, Fe, Mg i Mn występują w algach w postaci związków metaloorganicznych, dlatego też są łatwiej przyswajalne przez organizm zwierzęcy niż w formie nieorganicznej<sup>(18)</sup>. Podobną zależność obserwuje się w przypadku



Mgr Marta PIKOSZ w roku 2012 ukończyła studia na Wydziale Biologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na kierunku ochrona środowiska, specjalność hydrobiologia i ochrona wód. Jest doktorantką w Zakładzie Hydrobiologii na Wydziale Biologii UAM w Poznaniu. Specjalność – ekologia zielonik nitkowatych tworzących maty.



Mgr Andrzej RYBAK w roku 2007 ukończył studia na Wydziale Biologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na kierunku biologia, a w 2009 r. na kierunku ochrona środowiska. Jest doktorantem i pracuje jako starszy technik w Zakładzie Hydrobiologii na Wydziale Biologii UAM w Poznaniu. Specjalność – biologia i ekologia makroglonów.

makroelementów (N, P, K, Na)<sup>19</sup>. Niektóre gatunki słodkowodnych makroalg, np. z rodzaju *Ulva* i *Cladophora*, są zdolne do akumulacji dużych ilości metali ziemii alkalicznych, takich jak wapń i magnez. Jest to spowodowane inkrustacją węglanu wapnia na powierzchni plech jako efektu przebiegu fotosyntezy w wodach zasadowych<sup>20</sup>. Dlatego też biomasa tych alg może być wykorzystywana w suplementacji pasz związkami wapnia i magnezu. Algi mogą dostarczać także wielu innych składników odżywczych, jak białka, niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT), witaminy czy antyoksydanty. Glony stanowią zatem doskonały materiał do suplementacji. Można je również dodatkowo wzbogacać w składniki odżywcze, np. w selen i jod, na zasadzie sorpcji<sup>21</sup>. Przeprowadzono wiele badań potwierdzających korzystny wpływ dodatku alg do paszy na wartości odżywcze zwierząt hodowlanych. Przykładowo, zastosowanie mikroalgi *Nannochloropsis oculata* w paszy dla kur niosek zaowocowało wzrostem zawartości karotenoidów i NNKT w żółtkach jaj<sup>22</sup>. Z kolei dodatek do paszy makrozielenicy *Cladophora glomerata* w hodowli tilapii spowodował wzrost zawartości białka ogólnego w mięsie ryb<sup>23</sup>, zaś u pstrąga tęczowego wzrost zawartości karotenoidów (luteiny i zeaksantyny)<sup>24</sup>.

Algi znajdują też wiele zastosowań w różnego typu preparatach stosowanych w celu ochrony i stymulowania wzrostu roślin. Na bazie alg powstają<sup>18</sup> (i) nawozy (stymulują kiełkowanie nasion, wzrost i rozwój roślin, zwiększają odporność na patogeny), (ii) fizjoaktywatory (aktywują odżywianie mineralne, fotosyntezę, przyrost biomasy), (iii) biostymulatory (stymulują wzrost, a tym samym plonowanie roślin, zwiększają rozbudowę systemu korzeniowego) oraz (iv) środki ochrony roślin (nadają odporność na patogeny, stymulują mechanizmy odpornościowe, zwiększają ilość plonu i jego jakość).

Nawożenie biomasą alg wpływa pozytywnie na strukturę gleby. Nawożenie gleby kompostem z dodatkiem glonów poprawia jej żyzność. Biomasa alg pozytywnie wpływa na stan gleby poprzez poprawę zdolności zatrzymywania wilgoci<sup>25</sup>, jak również przez wspomaganie wzrostu pożytecznych mikroorganizmów glebowych<sup>26</sup>. Algi są także źródłem łatwo przyswajalnych mikro- i makroelementów (np. fosforu), które nie tylko wzbogacają glebę, ale również są łatwiej pobierane i przyswajane przez rośliny<sup>27</sup>. Ponadto podjęto próby zastosowania glonów w technologii bioremediacji, polegającej na usuwaniu zanieczyszczeń, np. metali ciężkich, z gleby i wód podziemnych poprzez ich przekształcenie w formy mniej szkodliwe<sup>15</sup>.

Biomasa alg stanowi zatem cenny surowiec dla rolnictwa ekologicznego. Mogą być one wykorzystywane zarówno w postaci biomasy, jak i ekstraktów, z których powstają odpowiednie preparaty. Obserwując dynamiczny rozwój ekorolnictwa oraz wzrost zainteresowania żywnością ekologiczną, można przypuszczać, że zastosowanie alg w tej dziedzinie będzie coraz większe.

## Biomasa alg w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym

Algi są źródłem wielu związków biologicznie czynnych, m.in. takich jak mukopolisacharydy, NNKT, witaminy, polifenole, karotenoidy i chlorofile. Z tego względu glony są szeroko wykorzystywane do pozyskiwania *fine chemicals*, użytecznych w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym.

Produkty farmaceutyczne zawierające algi mają różnorakie zastosowanie. Ich głównym zadaniem jest stymulacja układu immunologicznego ze względu na dużą zawartość witamin i peptydów. Algi wykazują działanie przeciwbakteryjne<sup>28</sup>, a także przeciwwirusowe, obejmujące wirusy grypy, opryszczki, odry i w pewnym stopniu HIV<sup>29</sup>. Co więcej, algi są źródłem kwasów z grupy NNKT, które obniżają poziom cholesterolu we krwi, a przez to zapobiegają rozwojowi chorób układu sercowo-naczyniowego. Wśród NNKT pozyskiwanych z glonów warto wymienić kwas eikozapentaenowy (EPA) stosowany w leczeniu astmy, artretyzmu i migreny oraz kwas

dokozaheksaenowy (DHA) wykorzystywany w leczeniu chorób układu krążenia, nowotworów, a także AIDS. Ostatnie badania dowodzą, że szczególne znaczenie w procesie obniżania poziomu cholesterolu mają pozyskiwane z zielenicy z rodzaju *Ulva* anionowe polisacharydy – ulwany. Związki te obniżają poziom „złego cholesterolu” (frakcja LDL), jednocześnie podwyższając poziom „dobrego cholesterolu” (frakcja HDL)<sup>30, 31</sup>. Ponadto z alg produkowane są leki służące do odtruwania organizmu z metali ciężkich, działające na zasadzie chelatowania<sup>29, 32</sup>. Wiele badań potwierdziło także przeciwnowotworowe właściwości alg<sup>28, 33, 34</sup>, związane z obecnością w nich dużej ilości antyoksydantów (m.in. chlorofili), które poprzez zmiatanie wolnych rodników ograniczają rozwój chorób nowotworowych. Stwierdzono efektywność alg przeciwko wybranym liniom komórek nowotworowych, np. przeciwko nowotworom wątroby i jelita grubego<sup>28</sup>.

W przemyśle kosmetycznym algi są wykorzystywane z uwagi na zawartość wielu substancji bioaktywnych, a tym samym na wielokierunkowe działanie na skórę. Obecny w algach kwas alginowy i hialuronowy nawilżają skórę, aminokwasy stymulują barierę ochronną i elastyczność skóry, NNKT działają okluzyjnie i łagodzą podrażnienia, a witaminy, karotenoidy i chlorofile działają antyoksydacyjnie<sup>35</sup>. Wiele gatunków alg słodkowodnych znajduje zastosowanie w kosmetyce. Makrozielenice z rodzaju *Ulva* są wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym ze względu na obecność ulwanów (działanie nawilżające i ochronne), witamin z grupy B, A, C, E (działanie antyoksydacyjne) lub makro- i mikroelementów<sup>36, 37</sup>. Z kolei słodkowodna makroalga *Cladophora glomerata* ma właściwości antyoksydacyjne i przeciwbakteryjne. Wysoka aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z *Cladophora glomerata* wynika z dużej zawartości związków fenolowych i polifenolowych. Stwierdzono także aktywność przeciw szczepom bakterii *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* oraz *Proteus mirabilis*<sup>33</sup>.

Warto zwrócić uwagę na właściwości alg słodkowodnych, które, obok gatunków morskich, również są źródłem wielu substancji biologicznie czynnych. Obecnie przemysł farmaceutyczny i kosmetyczny jest zdominowany przez surowce pochodzące z alg morskich. Jednak wzrost zanieczyszczenia środowisk morskich może doprowadzić do zwiększenia zainteresowania algami słodkowodnymi jako surowcami o wysokiej jakości i aktywności biologicznej.

## Surowce algowe z polskich zbiorników wodnych

Obiektem badań są kosmopolityczne rodzaje makroglonów słodkowodnych występujących w wodach śródlądowych Polski, tworzące w sprzyjających warunkach siedliskowych zakwity<sup>1, 2</sup>. Zwrócono szczególną uwagę na rodzaje zielenicy, które w krótkim czasie osiągają dużą masę, a ich separacja jest łatwa do wykonania w warunkach naturalnego występowania (np. w rzece, stawie i jeziorze), jak i w makrohodowlach<sup>38-40</sup>. Taksony tworzące zakwity w wodach śródlądowych należą do rodzajów: skrętnica (*Spirogyra*), gałęzatką (*Cladophora*), mużocją (*Mougeotia*), błonica (*Ulva*), ryzoklonium (*Rhizoclonium*), uwikło (*Oedogonium*), stigeoklonium (*Stigeoclonium*) i mikrospora (*Microspora*). Plechy *Rhizoclonium* sp. występują w wodach stojących lub płynących, przytwierdzone są do dna lub unoszą się pod powierzchnią<sup>41</sup>. Rodzaj *Oedogonium* należy do glonów nitkowatych o plechach nierozgałęzionych, pospolicie występuje w Polsce, do tej pory zbadano aż 465 gatunków<sup>42</sup>. W przypadku makroglona *Stigeoclonium* sp. plecha jest nitkowata, o bardzo dużej zmienności morfologicznej. Przedstawiciele tego rodzaju można spotkać na terenie całego kraju, głównie w wodach stojących lub płynących, w miejscach gdzie mogą przytwierdzić się do podłoża (wszelkie zanurzone w wodzie przedmioty, takie jak rumosz drzewny, umocnienia i kamienie). Występują w szerokim zakresie typów siedlisk, również w wodach słonawych. Gatunki z rodzaju *Microspora* tworzące pojedyncze nici zamieszkują prawie wyłącznie wody słodkie i występują w najrozmaitszych siedliskach<sup>43</sup>.

Na terenie Polski wybrane grupy makroglonów mogą znaleźć zastosowanie jako surowiec dla przemysłu i rolnictwa. Do tej grupy alg zaliczyć można błonicę (syn.: ulwa, watka; *Ulva*) i gałęzatkę (*Cladophora*), które najczęściej tworzą dużą biomasę w zbiornikach słodkowodnych.

*Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* (błonica oszczepowata) jest jedno-roczną zielenicą plechową, powszechnie występującą w wodach morskich. Jako gatunek euryhalinowy zdolna jest również do rozwoju w ekosystemach słonawych (estuaria) i słodkowodnych (jeziora, stawy i rzeki). Morskie populacje mają plechy długości do 1 m, za młodu są skąpo rozgałęzione, lecz z licznymi proliferacjami. Gatunek ten przechodzi regularną izomorficzną przemianę pokoleń. Plechy populacji słodkowodnych osiągają długość 15–41 cm i szerokość w 1–4 cm. Plechy błonicy oszczepowatej mają formę pustych w środku rurek w zarysie taśmoksztalnych<sup>38, 39, 44</sup>.

Nitkowata plecha *Cladophora glomerata* (gałęzátka kłębiasta) charakteryzuje się barwą od jasnozielonej, poprzez ciemnozieloną, do niebieskozielonej. Gdy jest zanurzona w wodzie, przyjmuje postać puszystych kłębków. Pojedyncze nici osiągają długość do 120 cm (zwykle krótsza) i szerokość do 15 mm. Nici gałęzátki kłębiastej mają plechy o grubości tylko jednej komórki. Plecha może unosić się swobodnie w wodzie lub być przyczepiona do podłoża za pomocą ryzoidów. Najczęściej porasta gruboziarniste podłoże (kamieniste i żwirowe) w wodach o wartkim nurcie. Przytwierdza się również do innych roślin występujących w wodzie. Rodzaj ten występuje szczególnie często w miejscach silnie przekształconych morfologicznie i zeutrofizowanych<sup>45, 46</sup>.

## Podsumowanie

Z powodu braku systemu wykorzystywania biomasy alg do celów przemysłowych i rolniczych w Polsce, zagospodarowanie tych surowców powstających na dużą skalę w zbiornikach wodnych stanowi duże wyzwanie i jest istotnym elementem zrównoważonego rozwoju.

## Podziękowania

Praca sfinansowana ze środków grantu PBS 1/A1/2/2012: „Innowacyjna technologia ekstraktów glonowych – komponentów nawozów, pasz i kosmetyków” przyznanej przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Otrzymano: 17-06-2013

## LITERATURA

1. A. Kirchhoff, S. Pflugmacher, *Mar. Environ. Res.* 2002, **1–5**, 2.
2. J. Marés, E. Leskinen, M. Sitkowska, O. Skácelová, J. Blomster, *J. Phycol.* 2011, **47**, 1177.
3. K. Sato, Y. Ueno, R. Egashira, *J. Chem. Eng. Japan* 2006, **39**, 1128.
4. I. Cohen, A. Neori, *Bot. Mar.* 1991, **34**, 475.
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 r. w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykonywanym do kąpeli, *Dz.U.* 2011, nr 11, poz. 86, poz. 478.
6. M.F. Demirbas, *Appl. Energy* 2009, **86**, 151.
7. R. Halim, M.K. Danquah, P.A. Webley, *Biotechnol. Adv.* 2012, **30**, 709.
8. M.F. Demirbas, *Appl. Energy* 2011, **88**, 3473.
9. J. Singh, S. Gu, *Renew. Sust. Energy. Rev.* 2010, **14**, 2596.
10. L.C. Mether, S.D. Vidya, S.N. Naik, *Renew. Sust. Energy. Rev.* 2006, **10**, 248.
11. Y. Chisti, *Biotechnol. Adv.* 2007, **25**, 294.
12. R. Harun, M. Singh, M.G. Forde, M.K. Danquah, *Renew. Sust. Energy. Rev.* 2010, **14**, 1037.
13. A.R. Medina, E.M. Grima, A.G. Grimenez, M.J. Ibanez, *Biotechnol. Adv.* 1998, **16**, 517.
14. J.B. Holm-Nielsen, T. Al Seadi, P. Oleskovicz-Popiel, *Bioresour. Technol.* 2009, **100**, 5478.
15. G. Sivakumar, J. Xu, R. W. Thompson, Y. Yang, P. Randol-Smith, P.J. Weathers, *Bioresour. Technol.* 2012, **107**, 1.
16. Q. Hu, M. Sommerfeld, E. Jarvis, M. Ghirardi, M. Posewitz, M. Seibert, *Plant. J.* 2008, **54**, 621.
17. R. Radakovits, R.E. Jinkerson, A. Darzins, M.C. Posewitz, *Eucaryot. Cell* 2010, **9**, 486.
18. K. Chojnacka, A. Saeid, I. Michalak, *Chemik* 2012, **66**, 1235.
19. M. Caiozzi, P. Peirano, E. Rauch, H. Zunino, *Agron. J.* 1968, **60**, 324.
20. A. Rybak, B. Messyasz, B. Łęska, *Chemosphere* 2012, **89**, 1066.
21. L.M. Mosulishvili, E.I. Kirkeasali, A.I. Belokobylsky, A.I. Khizanishvili, M.V. Frontasyeva, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2002, **30**, 87.
22. S. Fredriksson, K. Elwinger, J. Pickova, *Food Chem.* 2006, **99**, 530.
23. H. N. Appler, K. Jauncey, *Aquaculture* 1983, **30**, 21.
24. C. Welker, P. De Negro, M. Sarti, *Aquacult. Int.* 2001, **9**, 87.
25. K. K. Moore, *BioCycle* 2004, **45**, 43.
26. W. Khan, U.P. Rayirath, S. Subramanian, M.N. Jithesh, P. Rayorath, D.M. Hodges, A.T. Critchley, J.S. Craigie, J. Norrie, B. Prithiviraj, *J. Plant. Growth Regul.* 2009, **28**, 386.
27. M. Caiozzi, P. Peirano, E. Rauch, H. Zunino, *Agron. J.* 1968, **60**, 324.
28. V. Ordog, *J. Appl. Physiol.* 2004, **16**, 309.
29. <http://www.spirulina.pl/>, dostęp 15 marca 2013 r.
30. P. Yu, N. Li, X. Liu, G. Zhou, Q. Zhang, P. Li, *Pharmacol. Res.* 2003, **48**, 543.
31. H. Qi, X. Liuc, J. Zhang, Y. Duana, X. Wanga, Q. Zhang, *Int. J. Biol. Macromol.* 2012, **50**, 270.
32. J. Fabrowska, B. Łęska, [w:] *From molecules to functional architecture. Supramolecular interactions*, East Publisher House, Donetsk 2012 r., 495.
33. S. Soltani, S. Saadatmand, R. Khavarinejad, T. Nejadstari, *Afr. J. Biotechnol.* 2011, **10**, 7684.
34. D.H. Ngo, I. Wijesekara, T.S. Vo, Q.V. Ta, S.K. Kim, *Food Res. Int.* 2011, **44**, 523.
35. M. Molski, *Chemia piękna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010 r.
36. E. Lamer-Zarawska, *Postępy Kosmetologii* 2012, **1**, 33.
37. R. Czerpak, A. Jabłońska-Trypuć, *Roślinne surowce kosmetyczne*, MedPharm Polska, Wrocław 2008 r.
38. A. Rybak, B. Messyasz, *Bad. Fizjogr. Pol. Zach. Ser. B* 2009, **58**, 127.
39. B. Messyasz, A. Rybak, *Aquat. Ecol.* 2011, **45**, 75.
40. B. Messyasz, A. Rybak, *Oceanolog. Hydrobiol. Studies* 2009, **38**, 121.
41. C. Kuo-Ping, C. Chung-Sing, E. Wang, S. Yu-Chang, *J. App. Phycol.* 2005, **17**, 67.
42. T. Mrozińska, *Flora Polski: Zielenice (Chlorophyta) Edogoniowce (Oedogoniales)*, PWN, Warszawa 1984 r.
43. K. Starmach, *Flora słodkowodna Polski: Filamentous green algae: Ultrichales, Ulvales, Prasiolales, Sphareroaleales, Cladophorales, Chaetophorales, Trentepohliales, Siphonales, Dichotomosiphonales*, t. 10, PWN, Warszawa 1972 r.
44. M. Sitkowska, *Fragmenta Floristica et Geobotanica* 1999, Seria Polonica **6**, 301.
45. H. Chudyba, *Cladophora glomerata i glony towarzyszące w rzece Skawie. Rozmieszczenie i warunki występowania*, praca doktorska, Wyższa Szkoła Rolnicza w Olsztynie, Olsztyn 1965 r.
46. W.K. Dodds, D.A. Gudder, *J. Phycol.* 1992, **28**, 415.

www.przemchem.pl