

Procesy degradacji glifosatu w oczyszczalniach ścieków

Behavior of Glyphosate in Wastewater Treatment Plants

Klaudia Kwiatkowska^{*}

Słowa kluczowe: *glifosat, herbicydy, adsorpcja, oczyszczalnie ścieków, ścieki, zagrożenie ekologiczne*

Streszczenie

Glifosat jest jednym z najpowszechniej stosowanych herbicydów na świecie, ze względu na szerokie spektrum działania. Z powodu intensywnego stosowania i dużych zdolności akumulacyjnych, glifosat obecnie wykrywany jest we wszystkich środowiskach. Związki herbicydowe, przedostające się do czyszczalni ścieków mogą zakłócać procesy oczyszczania, zwłaszcza oddziałując na mikroorganizmy osadu czynnego. Podwyższone stężenia w ściekach oczyszczonych sugerują, że ścieki komunalne są ważnym źródłem glifosatu w wodach powierzchniowych. Dzieje się to ze względu na ograniczone procesy degradacji, a w połączeniu z silną adsorpcją dochodzi do znacznego wzbogacenia glifosatem oraz jego metabolitami, głównie w osadzie czynnym. Wzbogacenie oraz wiek osadu czynnego (kilkanaście dni w porównaniu do kilku godzin w przypadku samych ścieków), nadaje wysokich zdolności akumulacji glifosatu oraz jego metabolitów w komórkach organizmów biorących udział podczas biologicznego oczyszczania ścieków. Biodegradacja glifosatu jest bowiem możliwa poprzez konwersję glifosatu do AMPA i kwasu glioksalowego przy udziale glioksydoreduktazy fosforanowej. Zakłócenia tej ścieżki degradacji i brak aktywności enzymu spowodowały jest nadmierną aklimatyzacją osadu czynnego oraz wykorzystaniem glifosatu jako źródła łatwo przyswajalnego węgla.

Keywords: *glyphosate, herbicides, absorption, sewage treatment plants, wastewater, environmental risk*

Abstract

Glyphosate is one of the most widely used herbicides in the world due to its broad spectrum of action. Because of its intensive use and high accumulation capacity, glyphosate is currently detected in all environments. Herbicide compounds entering wastewater treatment plants can interfere with treatment processes, especially by affecting activated sludge microorganisms. Elevated concentrations in treated wastewater suggest that municipal wastewater is an important source of glyphosate in post-surface water. This is due to limited degradation processes, and combined with strong adsorption, there is significant enrichment with glyphosate and its metabolites, mainly in activated sludge. The enrichment and the age of the activated sludge (several days compared to a few hours in the case of wastewater alone), imparts high accumulation capacities of glyphosate and its metabolites in the cells of organisms involved during biological treatment of wastewater. Indeed, the biodegradation of glyphosate is possible through the conversion of glyphosate to AMPA and glyoxylic acid with the participation of phosphate glyoxydoreductase. Disruption of the degradation pathway and lack of enzyme activity, is caused by excessive acclimatization of activated sludge and the use of glyphosate as a source of the only carbon.

Wstęp

W ostatnich latach obserwowanych jako okres zwiększonej świadomości ekologicznej, wiele społeczności, w tym organizacje rządowe i pozarządowe poszerzyły swoją troskę nad opracowywaniem odpowiednich systemów umożliwiających wykrywanie i kontrolowanie wielu negatywnych czynników środowiskowych, które przedostają się do środowiska naturalnego. W głównej mierze ekspansywne, antropogeniczne działanie człowieka doprowadziło do nadmiernej chemizacji gleb ogromną ilością pestycydów. Za główną przyczynę można podać fakt stale wzrastającej populacji ludzkiej, a w konsekwencji zmaksymalizowaną działalność rolniczą, w tym także postępujące uprzemysłowienie i urbanizację. Użytkowanie agrochemikaliów, głównie herbicydów na bazie glifosatu przyczynia się do degradacji wielu ekosystemów [13].

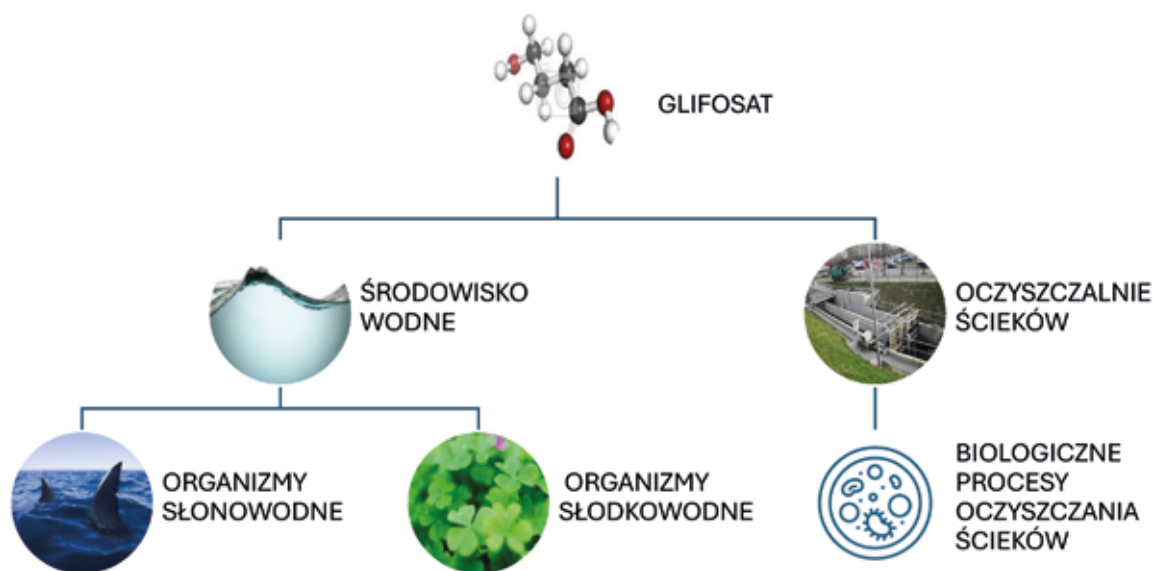
Powszechne użytkowanie środków ochrony roślin niesie ze sobą ryzyko przedostawania się substancji aktywnych nie tylko

do wód powierzchniowych, ale także do oczyszczalni ścieków. Występowanie tych związków dokonuje się w sposób bezpośredni, poprzez celowe i zamierzone wprowadzanie, ale również w sposób, który ciężko jest jednoznacznie zmierzyć, głównie poprzez spływy powierzchniowe z terenów rolniczych. W ten sposób zanieczyszczenie może oddziaływać ze specyficzną florą i fauną, zarówno wód powierzchniowych jak również zagrażać efektywności biologicznemu oczyszczaniu ścieków [20]. Zobrazowanie schematyczne tego zjawiska zostało przedstawione na rysunku 1.

2. Glifosat

Na szczególne omówienie zasługują preparaty na bazie glifosatu. Herbicydy zawierające ten związek są obecnie stosowane na skale światową, a ich zużycie systematycznie rośnie [8]. Szacuje

^{*} Klaudia Kwiatkowska, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii Środowiskowych, klaudia.kwiatkowska@pk.edu.pl, ORCID 0000-0002-7479-7732



Rysunek 1. Oddziaływanie glifosatu ze względu na drogi wymywania. [Schemat autorki]

Figure 1. Glyphosate impact routes based on leaching routes. [Author's diagram].

się, że w Polsce w sprzedaży dostępnych jest niemal sto herbicydów, które posiadają w swoim składzie glifosatu. Biorąc pod uwagę wszystkie kraje należące do Unii Europejskiej w produkcji krajowej wykorzystuje się około 14% całkowitej liczby stosowanych herbicydów [22]. Na całym świecie do zwalczania chwastów stosuje się ponad 2000 komercyjnych herbicydów na bazie glifosatu. Popularność stosowania środków ochrony roślin na bazie glifosatu wynika z ich efektywności oraz szerokiego spektrum do zwalczania niepożądanych roślin. Bardzo często stanowi również uzupełnienie mechanicznych działań pielęgnacyjnych [4].

Największe obawy związane z użytkowaniem herbicydów budzi fakt ich wpływu na organizmy inne niż docelowe. Narażenie środowiskowe jest spowodowane przez oddziaływanie złożonych preparatów pestycydowych w układach biocenotycznych. Z tego względu prowadzone są różnorodne badania, które mają na celu określenie i scharakteryzowanie wpływu na zdrowie ludzi i zwierząt oraz środowisko naturalne [6].

Na podstawie wyników badań uzyskanych dla różnych organizmów wodnych, roślin i zwierząt można określić, że stres oksydacyjny, powstający w wyniku oddziaływania glifosatu, może, wpływać na integralność DNA i inne funkcje biochemiczne. Wynika to z budowy chemicznej tego związku. Glifosatu należy bowiem do inhibitorów syntazy 5-enolopirogronianoszykimo-3-fosforanu, enzymu, który bierze udział w biosyntezie aminokwasów aromatycznych wielu roślin i mikroorganizmów [16]. Jego główne metabolity, czyli kwas aminometylofosfonowy (AMPA) i kwas metylofosfonowy (MPA), również przyjmują mierzalne wartości i są wykrywane w wielu próbkach środowiskowych oraz w żywności. Glifosatu oraz jego metabolity są bardzo często wykrywane w wodach powierzchniowych, szczególnie w okresach wiosenno-letnich [2]. Dowody naukowe wskazują, że stężenia pestycydów, w tym glifosatu, występujące w środowisku, negatywnie wpływają na jakość wody oraz narażają ekosystemy wodne na ryzyko kontaminacji i bezpośrednio oddziałują na biocenozę [21].

3. Glifosatu w procesach oczyszczania ścieków

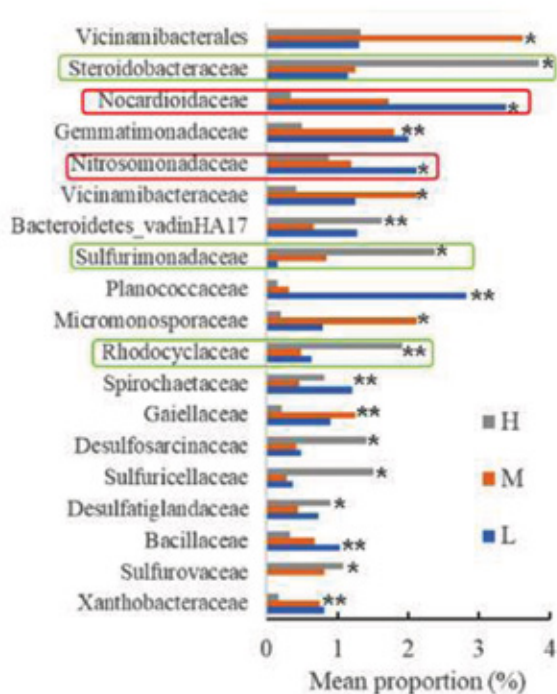
Chociaż los glifosatu w glebach rolniczych był szeroko badany [9], ścieżki pochodzenia i transformacji, zarówno glifosatu, jak i AMPA w kontekście miejskim nadal nie są dobrze opisane. Jest to ważny aspekt pozwalający opracowanie skutecznych norm umożliwiających efektywne zarządzanie, co do stosowania pestycydów, które przyczyniają się do eutrofizacji w wyniku de-

gradacji abiotycznej [3]. Wiadomo, że opady deszczu zwiększają intensywność transportu glifosatu poprzez spływ z powierzchni betonowych i asfaltowych, co ułatwia jego przedostawanie się do kanałów ściekowych [10]. Wpływ tego zanieczyszczenia jest szczególnie istotny w przypadku oczyszczalni wyposażonych w systemy kanalizacji ogólnospławnej, co potwierdza, że ścieki z oczyszczalni są głównym miejskim źródłem zanieczyszczenia glifosatem wód powierzchniowych [1].

Zwiększone oddziaływanie substancji chemicznych zawartych w preparatach herbicydowych, które w sposób niekontrolowany będą dopływać do oczyszczalni ścieków i tym samym niekorzystnie wpływać na procesy oczyszczania, szczególnie metodą osadu czynnego, stwarzają duże zagrożenie dla ekosystemów wodnych [5]. Stosowanie pestycydów uważane jest za główną przyczynę zagrażającą bioróżnorodności środowiska naturalnego [14]. Ekosystemy wodne są w szczególności wrażliwe na zmiany spowodowane działalnością człowieka, bowiem już niewielkie stężenia rzędu kilku ng/dm^3 przyczyniają się do zaburzenia wielu procesów metabolicznych licznie występujących gatunków fauny i flory wodnej. Niebezpieczne są zarówno związki czynne jak i końcowe produkty przemiany materii. Istotnym aspektem środowiskowym, jest fakt, że mikrozanieczyszczenia zależą nie tylko od samego stężenia danego związku, ale również od jego trwałości w środowisku, czasu ekspozycji czy zdolności do bioakumulacji [7]. Cechy fizykochemiczne glifosatu oraz jego metabolitów w postaci wysokiej polarności i rozpuszczalności w wodzie, również są ważnymi parametrami, wpływającymi na określenie stężenia tych produktów w oczyszczalniach ścieków.

Bezwzględny i jednocześnie podstawowym zadaniem oczyszczalni ścieków jest ochrona ekosystemów wodnych. W biologicznych metodach oczyszczania ścieków usuwane są związki organiczne oraz związki biogenne. Dostające się do ekosystemów wodnych związki pochodzenia antropogenicznego występujące między innymi w szeroko stosowanych środkach ochrony roślin również mogą wpływać zaburzająco na prawidłowe działanie oczyszczalni ścieków. Mikrofauna osadu czynnego charakteryzuje się wysoką zdolnością do pochłaniania, co sprzyja pobieraniu i kumulacji przez organizmy żywe wielu związków wewnątrzkomórkowo [12]. Dlatego istotnym elementem kontroli pracy oczyszczalni ścieków jest nie tylko bieżąca analiza wykonywanych badań próbek ścieków surowych i oczyszczonych, które w ten sposób pozwalają na określenie efektywności usuwania zanieczyszczeń, ale również prowadzenie regularnych badań toksykologicznych [24].

Podczas biologicznego oczyszczania ścieków dochodzi do mineralizacji substancji organicznych, usuwania substancji biogenych i eliminowania drobnoustrojów chorobotwórczych. W metodzie osadu czynnego drobnoustroje mają postać kłaczkowatej zawiesiny. Zanieczyszczenia są przetwarzane na energię chemiczną, ponieważ w procesie oczyszczania biologicznego metodą osadu czynnego zachodzi całkowita mineralizacja materii organicznej do H_2O i CO_2 , zatem do produktów zupełnie nieszkodliwych dla środowiska [11]. Oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego jest podstawowym elementem umożliwiającym mineralizację organicznych zanieczyszczeń, które są obecne w ściekach. Jest to możliwe dzięki obecności wielu różnych grup mikroorganizmów, które w ten sposób pozyskują energię do prowadzenia wszystkich procesów życiowych i utrzymywania homeostazy. Do mikroorganizmów wchodzących w skład osadu czynnego można zaliczyć głównie bakterie z rodzaju: *Pseudomonas*, *Acinetobacterium*, *Aeromonas*, *Zooglea*, *Enterobacteriaceae*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Micrococcus*. To właśnie bakterie dla większości gatunków mikrofauny osadu czynnego są źródłem pokarmu, przez co stabilizują ich ilość w osadzie czynnym. Istotnym aspektem jest ścisła zależność wiążąca właściwości kłaczków osadu czynnego z właściwościami samego osadu czynnego [15]. Powinowactwo poszczególnych grup mikroorganizmów charakterystycznych dla procesu oczyszczania ścieków zostało uwzględnione na rysunku 2.



Rysunek 2. Wpływ glifosatu na różnorodność zbiorowisk bakteryjnych zgrupowanych w trzy zespoły filogenetyczne (H, M, L) przy użyciu testu Kruskala Wallisa (linia zielonej ramki wskazywała wyższą liczebność w osadach silnie wzbogaconych w glifosatu; czerwona linia wskazywała większą zawartość w osadach słabo wzbogaconych w glifosatu). Gwiazdka* i podwójna gwiazdka** wskazywały istotną różnicę ($p < 0,05$) i odpowiednio niezwykle istotną różnicę ($p < 0,01$) [24].

Figure 2. The effect of glyphosate on the diversity of bacterial communities grouped into three phylogenetic groups (H, M, L), using the Kruskal Wallis H test (the green box line indicated a higher abundance in sediments highly enriched in glyphosate; the red line indicated a higher content in sediments poorly enriched in enriched with glyphosate). An asterisk* and a double asterisk** indicated a significant difference ($p < 0.05$) and an extremely significant difference ($p < 0.01$) [24].

Część mikroorganizmów jest w stanie wykorzystać glifosatu jako źródło węgla, azotu i fosforu, w ten sposób zapewniając sobie niezbędne warunki do wzrostu i rozwoju [17]. Jednak dostępne

badania literaturowe skupiają się przede wszystkim na samej biodegradowalności glifosatu, nie prezentując procesów aklimatyzacyjnych, które są niezwykle ważne, ponieważ pozwalają na zaobserwowanie odpowiedzi ze strony mikroorganizmów w procesach modyfikacyjnych, zarówno tych zachodzących w samej strukturze mikroorganizmów jak i procesach enzymatycznych zachodzących na drodze biochemicznej [20]. Stąd istnieje duże zapotrzebowanie na badania ekotoksikologiczne, które pozwolą na lepsze poznanie i zrozumienie oddziaływania wpływu herbicydów glifosatowych na procesy oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego.

Z drugiej strony obecność związków herbicydowych w osadzie czynnym może powodować rozbijanie skupisk mikroorganizmów i tworzyć tzw. kłaczków o niewielkich porach, które będą wykazywać słabą opadalność. Uzyskanie kłaczków o odpowiednich właściwościach jest istotne ze względu na konieczność zapewnienia im odpowiedniej flokulacji, co wpływa na przebieg oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego [25]. W stosunku do właściwości kłaczków oraz samego osadu czynnego to mikroorganizmy odgrywają kluczową rolę w budowie kłaczków. Jest to spowodowane ich możliwościami do tworzenia mikrokolonii czy tworzenia struktur nitkowatych. Odpowiadają również za produkcję EPS (ang. extracellular polymeric substances), a tym samym wpływają na ich ilość i skład, co również ma istotny wpływ na właściwości osadu czynnego. Aby wielocząsteczkowe polimery obecne w osadzie czynnym mogły zostać rozłożone muszą występować odpowiednie proporcje związane z wielkością [19]. Ma to niebagatelne znaczenie, ponieważ przy zachowaniu odpowiednich stosunków wielkościowych zwiększany jest proces hydrolyzy związków, a w konsekwencji sam proces oczyszczania ścieków. Nadmierny wzrost ciężaru cząsteczkowego powoduje zmniejszenie zdolności do dyfuzji tychże cząsteczek, co wpływa na spowolnienie ich transportu do komórek, a tym samym spowolnienie procesu rozkładu tych polimerów. Powstałe produkty rozkładu są łatwo przyswajalne przez mikroorganizmy, a pozostała część – nie ulegająca rozkładowi – zwiększa pulę trudno rozkładalnych substancji, które pozostają w osadzie [22].

Oddziaływanie glifosatu może mieć bezpośredni wpływ na proces hydrolyzy związków wielocząsteczkowych i ich przyswajalność przez drobnoustroje, powodując zakłócenia procesu rozkładu. Dodatkowo bardzo ważnym parametrem decydującym o odpowiednim przebiegu procesu oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego jest dostępność tlenu [23]. Tlen jest wykorzystywany w oddychaniu substratowym oraz oddychaniu podstawowym przez mikroorganizmy. W wyniku oddychania substratowego część zanieczyszczeń organicznych ulega utlenianiu, a powstała energia jest zużywana na budowę komórek mikroorganizmów. Oddychanie podstawowe wykorzystuje wcześniej utworzoną substancję komórkową, która jest utleniana, a następnie trawiona przez bakterie. W tlenowym procesie oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego tlen jest ważnym składnikiem wykorzystywanym do wzrostu, utrzymania oraz zachodzenia niektórych szlaków metabolicznych u wielu gatunków bakterii. Również z tego powodu należy zbadać wpływ oddziaływania glifosatu, ponieważ udowodniono, że negatywnie oddziałuje na wiele szlaków oddychania tlenowego [18].

4. Podsumowanie

Pomimo istnienia badań toksykologicznych mających na celu określenie wpływu różnych substancji zanieczyszczających oraz wszechstronnego zrozumienia mechanizmów działania, istnieje ogromna potrzeba dalszej wiedzy na temat wpływu różnych herbicydów na ekosystemy wodne i lądowe. W tym także oddziaływania na poziomie procesów oczyszczania ścieków. Ze

względu na istnienie różnic gatunkowych, dokładna znajomość oddziaływania na poszczególne grupy organizmów jest kluczowym aspektem środowiskowym, który pokazuje, jak różne grupy herbicydów oddziałują na siebie. W ciągu ostatnich 25 lat spoczywanie glifosatu wzrosło prawie dziesięciokrotnie w odniesieniu ogólnosiwiatowym. Jest to niebezpieczne zjawisko, ponieważ dyspersja i degradacja związków aktywnych przebiega znacznie wolniej niż pierwotnie przewidywano, powodując gromadzenie się pozostałości glifosatu w zbiornikach wodnych. Dlatego najlepszym, a jednocześnie bardzo trudnym do osiągnięcia sposobem ograniczenia niebezpieczeństwa wystąpienia tych niepożądanych skutków związanych ze stosowaniem glifosatu jest zapobieganie przedostawaniu się herbicydu na niezamierzone obszary. Szerokie stosowanie herbicydów na bazie glifosatu i związane z tym zagrożenia dla środowiska wymagają dalszych intensywnych badań w celu złagodzenia, uniknięcia lub wyeliminowania problemów wynikających z ich zastosowania. Selektywne usuwanie glifosatu ze środowisk wodnych ma kluczowe znaczenie dla zrównoważonego rozwoju środowiska. Powinowactwo komórek mikroorganizmów osadu czynnego do glifosatu, który może stanowić źródło węgla i fosforu, wysoka trwałość i toksyczność, może wpływać na parametry oczyszczania ścieków z wykorzystaniem metod biologicznych. Dlatego monitorowanie procesów asymilacyjnych oraz opracowywanie skutecznych metod degradacji glifosatu i jego metabolitów, na poziomie oczyszczalniach ścieków są niezbędnym aspektem, zapewniającym ochronę wód powierzchniowych.

LITERATURA

- [1] Brinchuk M. 1989. "Ecological and legal problems of agrochemicalization". *Pace Environmental Law Review* 7: 171 – 178
- [2] Castrejón-Godínez M.L., Tovar-Sánchez E., Leticia Valencia-Cuevas L., Rosas-Ramírez M.E., Rodríguez A., Mussali-Galante P. 2021. "Glyphosate Pollution Treatment and Microbial Degradation Alternatives, a Review". *Microorganisms*. 9:2322
- [3] Donley N.2019. "The USA lags other agricultural nations in banning harmful pesticides". *Environmental Health*. 18:44
- [4] Gill J.P.K., Sethi N., Mohan. A., Datta S. 2018. "Glyphosate toxicity for animals". *Environmental Chemistry Letters* 16:401-426
- [5] Gillezeau C., van Gerwen M., Shaffer R.M., Rana I., Zhang L., Lianne Sheppard L., Taioli E. 2019. "The evidence of human exposure to glyphosate: a review". *Environmental Health*. 18:2
- [6] Jürgens M.D., Crosse J., Hamilton P.B., Johnson A.C., Jones K.C. 2016. "The long shadow of our chemical past – High DDT concentrations in fish near a former agrochemicals factory in England". *Chemosphere*. 162: 333-344.
- [7] Kanissery R., Gairhe R., Kadyampakeni D., Batuman O., Alferez F. 2019. "Glyphosate: Its environmental persistence and impact on crop health and nutrition". *Plants (Basel)* 8: 499-509
- [8] Kowalska G., Kowalski R. 2020, Pestycydy – zakres i ryzyko stosowania, korzyści i zagrożenia-praca przeglądowa". *Annales Horticulturae*, 29: 5-25.
- [9] Kudelek E., Dudziak M. 2017., Wpływ wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych na ekosystemy wodne". *Journal of Ecological Engineering*. 18: 83-90
- [10] Kwiatkowska M., Jarosiewicz P., Bukowska B. 2013. "Glifosat i jego preparaty – toksyczność, narażenie zawodowe i środowiskowe", *Medycyna Pracy*. 5: 717-729.
- [11] Mahmood I., Imadi S.R., Shazadi K., Gul A., Hakeem K.R. 2015. "Implications in Crop: Effects of Pesticides on Environment" *Plant, Soil and Microbes* 20: 253-266.
- [12] Marin-Morales M.A., de Campos Ventura – Camargo B., Hoshina M.M. 2021. "Herbicides: Toxicity of Herbicides: Impact on Aquatic and Soil Biota and Human". *IntechOpen*,
- [13] Marques M.N., Passos E.A., da Silva M.T.S., Correial F.O., Santos A.M.O., Gomes S.S., Alves J.P.H.2009. "Determination of Glyphosate in Water Samples by IC". *Journal of Chromatographic Science* 47:822-824
- [14] Peillex C., Pelletier M. 2020. "The impact and toxicity of glyphosate and glyphosate-based herbicides on health and immunity". *Journal of Immunotoxicology* 17:163-174
- [15] Pérez G.L., Vera M.S., Miranda L.A. 2011. "Herbicides and Environment: Effects of Herbicide Glyphosate and Glyphosate-Based Formulations on Aquatic Ecosystems". *IntechOpen*
- [16] Płatkowski M., Telesiński A. 2015., Ocena oddziaływania glifosatu na aktywność wybranych enzymów biorących udział w przemianach związków fosforu w glebie lekkiej". *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 49:79-89
- [17] Samsel A., Seneffl S. 2015. "Glyphosate, pathways to modern diseases III: Manganese, neurological diseases, and associated pathologies". *Surgical Neurology International* 6: 22 – 45
- [18] Sharma A., Kumar V., Shahzad B., Tanveer M., Sidhu G.P.S., Handa N., Kohli S.K, Yadav P., Bali A.S., Parihar R.D. 2019. "Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem" *Springer Nature Switzerland* 1:1446
- [19] Silva L.C.M., Moreira R.A., Pinto T.J.S., Vanderlei M.R., Athayde D.B., Lopes L.F.P., Ogura A.P., Yoshii M.P.C., Freitas J.S., Montagner C.C. 2021. "Lethal and sublethal toxicity of pesticides and vinasse used in sugarcane cultivation to *Ceriodaphnia silvestrii*". *Aquatic Toxicology* 241:106017
- [20] Sinhorin V.D.G., Sinhorin A.P., dos Santos Teixeira J.M., Miléski K.M.L., Hansen P.C., Moreira P.S.A., Kawashita N.H., Baviera A.M., Loro V.L. 2014. "Effects of the acute exposure to glyphosate-based herbicide on oxidative stress parameters and antioxidant responses in a hybrid Amazon fish surubim (*Pseudoplatystoma* sp)". *Ecotoxicology and Environmental Safety* 106: 181-187
- [21] Sylwestrzak Z., Zgrundo A., Latała A. 2016 *Polscy doktorzy i doktoranci w rozwoju światowej myśli naukowej: Wpływ Roundupu® w tym glifosatu na okrzemkę *Navicula perminuta* (Grunow) hodowaną w mieszanej kulturze glonów i naturalnym zbiorowisku mikrofitobentosu. Monografia*
- [22] van Bruggen A.H.C., Finckh M.R., He M., Ritsema C.J., Harkes P., Knuth D., and Geissen V. 202. "Indirect Effects of the Herbicide Glyphosate on Plant, Animal and Human Health Through its Effects on Microbial Communities". *Frontiers in Environmental Science* 9:763917
- [23] Włodarczyk-Makula M. 2019. Charakterystyka substancji priorytetowych dla środowiska wodnego, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania 20: 24-30
- [24] Xiao R., Kuang B., Hu Y, Wang Y., Bai J., Zhang L. 2023. " Ecological risk assessment of glyphosate and its possible effect on bacterial community in surface sediments". *Ecotoxicology and Environmental Safety* 249:11445
- [25] Xie L., Irwin M A., Thrippleton K., Siemering G. 2005. "Evaluation of estrogenic activities of aquatic herbicides and surfactants using a rainbow trout vitellogenin assay". *Toxicological Sciences* 87: 391-408