

TOWARZYSTWO CHEMII I INŻYNIERII EKOLOGICZNEJ

**Chemia**  
**Dydaktyka**  
**Ekologia**  
**Metrologia**

**R. 14, NR 1-2**

**Opole 2009**

## **KOMITET REDAKCYJNY**

*Maria Waclawek* (Uniwersytet Opolski) - Redaktor Naczelna

*Karel Kolař* (Uniwersytet w Hradec Králové, CZ)

*Milan Kraitr* (Uniwersytet Zachodnioczeski, Plzeň, CZ)

*Wanda Śliwa* (Akademia im. Jana Długosza, Częstochowa)

*Witold Waclawek* (Uniwersytet Opolski)

*Agnieszka Dothańczuk-Śródka* - Sekretarz

*Małgorzata Rajfur* - Sekretarz

## **SEKRETARIAT REDAKCJI**

Uniwersytet Opolski

ul. kard. B. Kominka 4

tel. 77 455 91 49

tel. 77 401 60 42

fax 77 401 60 51

email: [Maria.Waclawek@uni.opole.pl](mailto:Maria.Waclawek@uni.opole.pl)

email: [mrjfur@o2.pl](mailto:mrjfur@o2.pl)

## **REDAKCJA**

*Zdzisława Tasarz*

*Lucyna Żyła*

## **SKŁAD KOMPUTEROWY**

*Aleksander Zaremba*

## **PROJEKT OKŁADKI**

*Marian Wojewoda*

Copyright © by

Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej

**Wydawnictwo dofinansowane ze środków  
Komitetu Chemii Analitycznej PAN w Warszawie  
oraz Uniwersytetu Opolskiego**

**ISSN 1640-9019**

Druk: „Drukarnia Smolarski”, Józef Smolarski, ul. Sandomierska 1, 45-326 Opole

**CONTENTS**

Maria WACŁAWEK Złoty Jubileusz pracy naukowej Profesora Witolda Waclawka w Złatych Horach .....	7
Andrzej KULIG Environmental impact assessment procedures and Nature 2000 areas in Poland .....	15
Gorzysław POLESZCZUK, Anna BUCIOR, Tadeusz ŁUKASZUK and Beata DRASZAWKA-BOŁŻAN Monitoring of sea coastal maritime waters quality in Poland - what to investigate, how to investigate and how to estimate? .....	37
Marcin PIŁOWSKI Pollution preservation in selected international sea conventions .....	43
Andrzej KŁOS Application of enrichment factor ( <i>EF</i> ) for interpretation of the results of biomonitoring studies .....	49
Marko BROMA, Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS, Katarzyna DUCZMAL and Maria WACŁAWEK Use of earthworms to assess soil contamination with heavy metals .....	57
Monika SPOREK and Kazimierz SPOREK Introduction of the marsh orchid <i>Dactylorhiza majalis</i> (Rchb.) P.F.Hunt & Summerh. in the landscape park Góry Opawskie .....	65
Adam KACZOR and Justyna ZUZAŃSKA Importance of sulphur in agriculture .....	69
Ewa RADZIEMSKA, Witold LEWANDOWSKI, Ewa SZUKALSKA, Maria TYNEK, Andrzej PUSTELNIK and Krzysztof CIUNEL Rapeseed biofuel. Preparation of raw material for biodiesel production in agricultural household conditions. Pilot methanolysis processes .....	79
Roman ZARZYCKI, Zofia MODRZEJEWSKA, Katarzyna NAWROTEK and Agata SKWARCZYŃSKA Adsorption processes in forming of hybrid structures for controlled release of pharmaceuticals .....	85
Iwona MACIEJOWSKA Writing essays as a teaching method of environmental protection students .....	95
Krzysztof BARBUSIŃSKI Henry John Horstman Fenton - short biography and brief history of Fenton reagent discovery .....	101
<b>REVIEW</b>	
Piotr KONIECZKA and Jacek NAMIEŚNIK Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory. A practical approach reviewed by Jerzy Siepak .....	109
<b>VARIA</b>	
15th International Conference on heavy metals in the environment .....	113
Invitation for ECOpole' 10 Conference .....	114
Guide for Authors on submission of manuscripts .....	115
Important information .....	116
Zaproszenie na Konferencję ECOpole' 10 .....	117
Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów .....	118
Ważne informacje .....	119



**SPIS TREŚCI**

Maria WACŁAWEK	
Złoty Jubileusz pracy naukowej Profesora Witolda Waclawka w Złatych Horach .....	7
Andrzej KULIG	
Procedury ocen oddziaływania na środowisko a obszary Natura 2000 w Polsce .....	15
Gorzysław POLESZCZUK, Anna BUCIOR, Tadeusz ŁUKASZUK i Beata DRASZAWKA-BOŁZAN	
Monitoring jakości morskich wód przybrzeżnych w Polsce - co badać, jak badać i jak oceniać? .....	37
Marcin PIGŁOWSKI	
Zapobieganie zanieczyszczeniom w wybranych międzynarodowych konwencjach morskich .....	43
Andrzej KŁOS	
Zastosowanie współczynnika wzbogacenia ( <i>EF</i> ) do interpretacji wyników badań biomonitoringowych .....	49
Marko BROMA, Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS, Katarzyna DUCZMAL i Maria WACŁAWEK	
Wykorzystanie dżdżownic do oceny zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi .....	57
Monika SPOREK i Kazimierz SPOREK	
Introdukcja kukułki szerokolistnej <i>Dactylorhiza majalis</i> (Rchb.) P.F.Hunt & Summerh. w parku krajobrazowym	
Góry Opawskie .....	65
Adam KACZOR i Justyna ZUZAŃSKA	
Znaczenie siarki w rolnictwie .....	69
Ewa RADZIEMSKA, Witold LEWANDOWSKI, Ewa SZUKALSKA, Maria TYNEK, Andrzej PUSTELNIK	
i Krzysztof CIUNEL	
Biopaliwa z rzepaku. Przygotowanie surowca do otrzymywania biodiesla w warunkach gospodarstwa rolnego	
oraz pilotowe metanolizy .....	79
Roman ZARZYCKI, Zofia MODRZEJEWSKA, Katarzyna NAWROTEK i Agata SKWARCZYŃSKA	
Procesy adsorpcyjne w tworzeniu hybrydowych układów do kontrolowanego uwalniania preparatów	
farmaceutycznych .....	85
Iwona MACIEJOWSKA	
Pisanie esejów jako metoda kształcenia studentów ochrony środowiska .....	95
Krzysztof BARBUSIŃSKI	
Henry John Horstman Fenton - krótka biografia i historia odkrycia odczynnika Fentona .....	101

**RECENZJE**

Piotr KONIECZKA i Jacek NAMIEŚNIK	
Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory. A practical approach	
recenzent Jerzy Siepak .....	109

**VARIA**

15th International Conference on heavy metals in the environment .....	113
Invitation for ECOpole' 10 Conference .....	114
Guide for Authors on submission of manuscripts .....	115
Important information .....	116
Zaproszenie na Konferencję ECOpole' 10 .....	117
Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów .....	118
Ważne informacje .....	119



## Złoty Jubileusz pracy naukowej Profesora Witolda Waćławka w Złatych Horach

W dniu 12 czerwca 2009 roku w ośrodku Bohema w Złatych Horach (CZ) odbyła się czternasta z rzędu konferencja **Metrologia-Ekologia-Dydaktyka (MED'09)**, zorganizowana przez Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej w Opolu. Wzięły w niej udział 43 osoby.

Referat inauguracyjny pod tytułem: *Analityka pozostałości farmaceutyków w próbkach środowiskowych* wygłosił prof. Jacek NAMIEŚNIK (Politechnika Gdańska). Ponadto referaty plenarne przygotowali: prof. Andrzej KULIG (Politechnika Warszawska): *Procedury ocen oddziaływania na środowisko a obszary Natura 2000*; prof. Bogusław BUSZEWSKI i dr Monika MICHEL (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu - referat wygłosiła dr Monika Michel): *Odpowiedzialność za jakość wyników w monitoringu biologicznym i chemicznym*; prof. Stefan LIS (UAM, Poznań): *Znaczenie spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej jonów lantanowców w badaniach chemii koordynacyjnej i analitycznej*; prof. Michał MAŁACHOWSKI (Politechnika Radomska): *Działanie i zastosowania organicznej diody emitującej światło* oraz prof. Kazimierz DZILIŃSKI (Politechnika Częstochowska): *Metaloporfiryny - istotny element fundamentalnych procesów biologicznych*. Program konferencji obejmował również 6 komunikatów oraz 11 posterów.

Centralnym jej punktem był **Jubileusz 50-lecia pracy naukowej Profesora Witolda WACŁAWKA**. Krótki życiorys Jubilata przedstawił doktorant (dziesiąty w kolejności chronologicznej) dr Andrzej KŁOS (jest on obecnie tuż przed habilitacją). Jego prezentacja była bogato ilustrowana zdjęciami. W pierwszej części wystąpienia przedstawił on kalendarium kariery naukowej Jubilata.

Witold Waćławek urodził się 21 stycznia 1938 roku w Warszawie. Wcześniej niż większość rówieśników zaczął pobierać nauki. Dzięki temu już w 1959 roku, będąc jeszcze studentem V roku Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, rozpoczął pracę naukową w warszawskim Instytucie Chemii Organicznej. Tytuł **magistra inżyniera** uzyskał w 1960 roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej; promotorem pracy był profesor Stefan CHWALIŃSKI. Pięć lat później (1965 r.) na tym Wydziale uzyskał stopień **doktora**; promotorem jego rozprawy był profesor Józef HURWIC. Rozprawa doktorska została wyróżniona Nagrodą PTChem III stopnia.



Profesor Józef Hurwic (od lewej) z Witoldem Waćławkiem w czasie zjazdu PTChem. w 1985 r.

Po 8 latach (1973 r.) też na tym samym Wydziale obronił **rozprawę habilitacyjną**. Tytuł **profesora nadzwyczajnego** nauk chemicznych otrzymał w 1985 roku, będąc pracownikiem Wyższej Szkoły Pedagogicznej im. Powstańców Śląskich w Opolu, a **profesorem zwyczajnym** został na tej samej Uczelni w 1991 roku.



Profesor Witold Waclawek tuż po uzyskaniu nominacji profesorskiej z rąk profesora Henryka Jabłońskiego w Belwederze. Fot. Maria Waclawek

Po prezentacji kariery naukowej Profesora dr A. Kłós przedstawił Jego zainteresowania naukowe.

Początkowo, a sporadycznie i później Profesor W. Waclawek zajmował się syntezą organiczną - aminotrihydroksymetylometanem oraz pochodnymi azaaromatycznymi, zwłaszcza solami pikrylopyrydynowymi. Potem i nadal w sposób ciągły prowadzi z różnym natężeniem najpierw badania kompleksów molekularnych z wiązaniem wodorowym, później też z przeniesieniem ładunku, CT (*charge transfer*) oraz kompleksów koordynacyjnych. Początkowo badania te realizował, stosując pomiary dipolometryczne oraz spektralne w podczerwieni, IR, co **umożliwiało ustalenie zarówno struktury powstającego kompleksu, stopnia przeniesienia ładunku spowodowanego jego powstaniem, jak i jego termodynamicznej trwałości** (stałej kompleksacji). Później (od końcowych lat 60.) badania te uzupełniał pomiarami widm NMR, a w przypadku kompleksów CT i koordynacyjnych pomiarami widm elektronowych, UV-Vis. Ważną rolę spełniały badania dielektryczne, prowadzone z różnym natężeniem przez wiele następných lat.

Stosowanie kilku technik pomiarowych w badaniach tego samego **układu** umożliwiało **ilościowe i wszechstronne scharakteryzowanie badanych układów**. Wyniki tych badań były prezentowane na wielu konferencjach krajowych (przede wszystkim Zjazdach PTChem) oraz międzynarodowych, m.in. w 1972 r., w czasie *1st UPAC Conference on Organic Physical Chemistry* w Crans-sur-Sierre, Szwajcaria; było to jedyne ustne wystąpienie przedstawiciela z krajów ówczesnego bloku wschodniego. Wywołało ono przychylną dyskusję zarówno po wykładzie, jak i w rozmowach kularowych. Za badania z tej tematyki Profesor uzyskał oba stopnie naukowe, tj. doktora i doktora habilitowanego. W tym zakresie wykonano pod jego



kierunkiem 8 rozpraw doktorskich. Tu na szczególne podkreślenie zasługują badania kwasów oktakarboxyftalocyjanowych, w tym dysocjacji ich oligomerów, oraz **wykrycie dla diftalocyjanin lantanowców** (2006 r.) bardzo rzadko obserwowanych **procesów oscylacyjnych**.

Od początku lat siedemdziesiątych do połowy lat dziewięćdziesiątych zajmował się też badaniami właściwości elektrycznych i termoelektrycznych półprzewodników i przewodników molekularnych, zwłaszcza w aspekcie poszukiwania nowych materiałów na selektywne sensory gazów oraz o dużych współczynnikach konwersji termoelektrycznej. Przez rok (1975-1976) pracował na Uniwersytecie w Nottingham, UK w laboratorium Profesora **Daniela D. Eleya**, pioniera badań nad półprzewodnikami organicznymi. Nawiązał też współpracę z jego uczniami, m.in. z profesorem Geoffem Ashwellem, a także profesorem Hiroo Inokuchi, wybitnym japońskim fizykiem. Za badania m.in. w tym zakresie uzyskał tytuł naukowy profesora. Badania te zostały też rozszerzone na materiały kompozytowe, w których obserwowano zjawisko perkolacji. W ramach tej tematyki był promotorem 4 prac doktorskich.

Od początku lat dziewięćdziesiątych rozwija prace w obszarze **chemii (i inżynierii) środowiska**, przede wszystkim dotyczące obiegu metali ciężkich w biocenozach oraz procesów kwasowo-zasadowych w wodach odpadowych oraz w układach przyrodniczych.

Był współtwórcą i współkoordynatorem w latach 1998-2002 **grantu europejskiego Fertilia**, dotyczącego badania translokacji metali ciężkich z gleby do roślin.



Niektórzy uczestnicy spotkania sprawozdawczego grantu FERTILIA, po koncercie w Dworcu Chopina w Dusznikach Zdroju, w październiku 2000 r. Na pierwszym planie od lewej: prof. Witold Waclawek, prof. Nelson Marniroli (University of Parma, IT), z prawej prof. Andrzej Nowak (Akademia Rolnicza, Szczecin). Fot. Maria Waclawek

Z tej tematyki opiekował się 2 pracami doktorskimi.

Ponadto prowadzi badania dydaktyczne oraz z **zakresu historii chemii**. Ich efektem jest m.in. książka W. Waclawek i M. Waclawek: *110 europejskich twórców chemii*, TChIE, Opole 2002. Jej rozszerzona wersja została przetłumaczona (2007) na **język ukraiński**.

**Łącznie jest autorem lub współautorem około 190 publikacji.**

W podsumowaniu dr A. Kłós wymienił najważniejsze osiągnięcia Profesora:

- jest **On twórcą i redaktorem naczelnym** trzech czasopism naukowych:
  - **kwartalnika *Ecological Chemistry and Engineering S***, który od 2007 roku jest na **liście filadelfijskiej**;

- miesięcznika *Ecological Chemistry and Engineering A*; w obydwóch czasopismach Kolegium Redakcyjne liczy około 20 osób, w tym 8 z zagranicy;
- półrocznika *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* (od 2005 roku współredaktorem);
- jest **współredaktorem** półrocznika *Proceedings of ECOpole*;
- jest **twórcą** cyklu konferencji naukowych pod nazwą *Środkowoeuropejska Konferencja ECOpole*. W tym roku w październiku odbyła się osiemnasta z rzędu. Rokrocznie uczestniczy w nich 120-150 osób z kraju i zagranicy;
- jest **współtwórcą** cyklu konferencji naukowych pod nazwą *Metrologia-Ekologia-Dydaktyka*;
- jest **twórcą i prezesem** (od 1993 r.) Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej - wydawcy czterech wymienionych czasopism naukowych oraz kilku monografii. Towarzystwo jest organizatorem wyżej wymienionych konferencji;
- był w 1986 roku przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego 29. Zjazdu Naukowego PTChem w Opolu, który zgromadził 750 uczestników;
- był przewodniczącym Oddziału Opolskiego (1983-1995), przewodniczącym Sekcji Ochrony Środowiska Zarządu Głównego (1996-2006), a także przewodniczącym Głównej Komisji Rewizyjnej w Zarządzie Głównym (2006-2009) Polskiego Towarzystwa Chemicznego;
- jest **promotorem 14 obronionych rozpraw doktorskich**. Jego wychowankowie zdobywają kolejne awanse: habilitacje, profesurę oraz pełnią różne funkcje w swoich uczelniach. Jeden z nich piastował godność rektora.

Następnie dr A. Kłós wymienił osiągnięcia Jubilata na polu organizacyjnym. Przez dwie kadencje był on **dziekanem** (w WSP Częstochowa oraz w WSP Opole). Przez trzy kadencje pełnił funkcję **prorektora do spraw nauki** (jedną w WSP Częstochowa, a dwie w WSP Opole). Wówczas nastąpił duży rozwój badań oraz współpracy z zagranicą, zwłaszcza (w przypadku Opola) z czeskimi uczelniami.

Następnie do tego tematu nawiązali dr Lidmila HYŠPLEROVÁ i dziekan prof. Bohumil VYBÍRAL (Uniwersytet w Hradec Králové, CZ), którzy podzielili się swoimi refleksjami dotyczącymi **współpracy naukowej** pomiędzy Katedrą Chemii Uniwersytetu w Hradec Králové i Katedrą Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Opolskiego, kierowaną przez Profesora. **Ta współpraca trwa już 25 lat**. Przejawiała się ona między innymi wspólnym wielokrotnym organizowaniem konferencji naukowych i zaowocowała uzyskaniem kilku grantów, w tym dwóch finansowanych przez Unię Europejską. Czescy koledzy zakończyli swoje wystąpienie serdecznymi życzeniami dla Jubilata. Składali je także wszyscy zebrani, począwszy od prof. Pawła Kafarskiego, przewodniczącego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, prof. Stefana Lisa, wiceprzewodniczącego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, oraz prof. Piotra Wieczorka, prorektora ds. nauki i współpracy z zagranicą Uniwersytetu Opolskiego i sekretarza Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



Na sali obrad. Od lewej: prof. Stefan Lis, prof. Jacek Namieśnik, prof. Roman Zarzycki, dr Monika Michel. W drugim rzędzie: prof. Bohumil Vybíral i dr Lidmila Hyšplerová. Fot. Tomasz Ciesielczuk





Profesor Witold Waclawek przyjmuje życzenia od prof. Pawła Kafarskiego. Fot. Jerzy Mokrzycki



Życzenia prof. Witoldowi Waclawkowi składa prof. Piotr Wieczorek. Fot. Jerzy Mokrzycki



Od lewej prof. Roman Zarzycki, prof. Witold Waclawek i prof. Jacek Namieśnik (przewodniczący obradom). Fot. Grzegorz Kusza



Uczestnicy uroczystości Złotego Jubileuszu prof. Witolda Waclawka. Fot. Grzegorz Kusza

Odczytano także adresy gratulacyjne nadesłane m.in. przez prof. Czesławę Rosik-Dulewską, prof. Bogusława Buszewskiego oraz prof. Lucjana Pawłowskiego.

Wystąpienie wzruszonego Jubilata, dziękującego wszystkim za życzliwość i pamięć, zakończyło tę część spotkania. Ponadto liczne gratulacje i życzenia napłynęły do Jubilata z kraju i zagranicy telefonicznie, drogą mailową i pocztą.

Maria Waclawek  
Organizator konferencji Metrologia-Ekologia-Dydaktyka



**Lista wypromowanych doktorów**

1. **Maria Ząbkowska:** Politechnika Warszawska, Instytut Fizyki, Warszawa 1978.
2. **Czesław Madej:** Politechnika Krakowska, Wydział Chemiczny, Kraków 1979.
3. **Bernard Marciniak:** Politechnika Krakowska, Wydział Chemiczny, Kraków 1981.
4. **Krystyna Pobłocka:** Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Katowice 1982.
5. **Alina Domagała:** Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Wrocław 1984.
6. **Zofia Kopacka-Kozak:** Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Katowice 1987.
7. **Marek Kulesza:** Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego; Wydział Chemii i Fizyki Technicznej, Warszawa 1987.
8. **Halina Frej:** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Poznań 1988.
9. **Rudolf Słota:** Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Warszawa 1995.
10. **Andrzej Kłos:** Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Inżynierii, Chemii i Fizyki Technicznej, Warszawa 1998.
11. **Artur Suchan:** Uniwersytet Opolski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Opole 1998.
12. **Andrzej Kwak:** Instytut Warzywnictwa im. Emila Chroboczka, Skierniewice 2000.
13. **Joanna Nackiewicz:** Uniwersytet Opolski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Opole 2004.
14. **Gabriela Dyrda:** Uniwersytet Opolski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Opole 2006.



## Andrzej Kulig

Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska  
Wydział Inżynierii Środowiska  
Politechnika Warszawska  
ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa  
email: Andrzej.Kulig@is.pw.edu.pl

# PROCEDURY OCEN ODDZIAŁYWANIA NA ŚRODOWISKO A OBSZARY NATURA 2000 W POLSCE

## ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT PROCEDURES AND NATURE 2000 AREAS IN POLAND

**Abstrakt:** Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. *o ochronie przyrody* wprowadziła w Polsce dwie nowe formy ochrony przyrody: **obszary specjalnej ochrony ptaków (OSO)** oraz **specjalne obszary ochrony siedlisk (SOO)**, wyznaczone na podstawie tzw. dyrektyw ptasiej i siedliskowej, określane ogólnie jako **OBSZARY** objęte Europejską Siecią Ekologiczną **NATURA 2000**. Celem utworzenia Europejskiej Sieci Ekologicznej Natura 2000 jest ochrona różnorodności biologicznej ekosystemów na terytorium krajów członkowskich Unii Europejskiej. Wyznaczenie OSO i SOO nakłada na państwa członkowskie obowiązek zachowania wartości przyrodniczych, które były podstawą ich wytypowania. Dyrektywy nie narzucają ani form, ani metod ochrony gatunków i siedlisk. Ich wybór pozostaje w gestii krajów członkowskich UE. Ważny jest jednak efekt końcowy, czyli utrzymanie określonych typów siedlisk przyrodniczych i populacji gatunków w tzw. właściwym stanie ochrony. Podejmowane działania ochronne powinny przede wszystkim zapobiegać przekształceniom siedlisk i niekorzystnym zmianom w obrębie populacji roślin i zwierząt, a także przyczynić się do renaturyzacji biotopów i wspierać restytucję gatunków. Europejska Sieć Ekologiczna Natura 2000 jest tworzona w celu zachowania zagrożonych i najbardziej reprezentatywnych dla Europy siedlisk przyrodniczych, a także związanych z nimi gatunków flory i fauny. Obszary Natura 2000 mogą obejmować już istniejące tereny chronione (m.in. parki narodowe, parki krajobrazowe, rezerваты przyrody), całość obszarów i obiektów objętych pozostałymi formami ochrony przyrody oraz tereny dotychczas nieobjęte ochroną. Podstawowym kryterium uwzględnianym podczas wyznaczania obszaru jest obecność siedlisk przyrodniczych lub gatunków roślin i zwierząt, wyszczególnionych w wymienionych powyżej dyrektywach. Spośród obu typów obszarów Komisja Europejska wybrała Obszary o Znaczeniu Wspólnotowym (OZW). Użytkowanie terenu i działalność gospodarcza na obszarach Natura 2000 nie podlega specjalnym ograniczeniom, zabronione jest jednak (z pewnymi wyjątkami) podejmowanie działań, mogących w istotny sposób pogorszyć stan siedlisk przyrodniczych oraz stan siedlisk gatunków roślin i zwierząt, a także w istotny sposób wpłynąć negatywnie na gatunki chronione na tym terenie. Stawiane są więc pytania, czy ochrona przyrody w ramach Europejskiej Sieci Ekologicznej Natura 2000 stwarza bariery rozwoju kraju? W przypadku przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na obszary Natura 2000, należących jednocześnie do kategorii mogących (zawsze lub potencjalnie) znacząco oddziaływać na środowisko, ustalenie wpływu na obszar Natura 2000 może być elementem „klasycznego” *postępowania OOS* (z pewnymi wyjątkami w zakresie właściwości organów). W przypadkach gdy przedsięwzięcie nie należy ani do tzw. grupy I, ani tzw. grupy II wymagane jest przeprowadzenie oddzielnego postępowania w sprawie oceny wpływu projektu na obszar w sieci Natura 2000. Postępowania OOS dla przedsięwzięć z tzw. grupy III powinny być zasadniczo prowadzone podobnie jak dla przedsięwzięć mogących potencjalnie znacząco oddziaływać na środowisko, dla których obowiązek sporządzenia raportu może być ustalony. Podlegają one zatem procedurze *screeningu* oraz wymaganym uzgodnieniom, a w przypadku przesądzenia o konieczności sporządzenia raportu - także postępowaniu z udziałem społeczeństwa. W stosunku do przepisów obowiązujących w Polsce przed 15 listopada 2008 r. zmianie uległy zarówno kwestie proceduralne, jak i właściwość organów uzgadniających i opiniujących. W prezentacji przedstawiono ograniczenia w działalności gospodarczej na obszarach Natura 2000 oraz prawne odstępstwa zezwalające na realizację przedsięwzięć wynikających z nadrzędnego interesu publicznego przy zapewnieniu m.in. wykonania kompensacji przyrodniczej.

**Słowa kluczowe:** instrumenty ochrony środowiska, obszary Natura 2000, oceny oddziaływania na środowisko, przedsięwzięcia znacząco oddziałujące na środowisko, ustawa OOS


**Abstract:** The Nature Conservation Act of 16<sup>th</sup> April 2004 introduced in Poland two new forms of nature preservation: special protection areas (SPA) and special areas of conservation (SAC), appointed on the basis of so-called Birds and Habitat directive, called in general as **AREAS** covered by European Ecological Network **NATURA 2000**. The aim of creating European Ecological Network Nature 2000 is biological diversity protection of ecosystems on the territory of the EU Member States. Appointment of SPAs and SACs assigned the Member States the obligation to keep natural values, which were basis for their choose. Directives do not impose either forms or methods of species and habitats protection. Their selection is in UE Member States hands. Important is final effect, ie maintain of specific types of natural habitats and species population in so-called proper protection state. First of all, performed preservation activities should prevents of habitats transformations and unfavorable changes within plants and animals populations, as well as contribute to biotopes renaturization and support species restitution. European Ecological Network Nature 2000 is being made in the aim of maintenance of the endangered and the


most representative for Europe natural habitats, as well as connected with them flora and fauna species. Nature 2000 areas can contain existing protected areas (among others national parks, landscape parks, nature reserves), entirety of areas and objects contained by other forms of natural preservation, and also terrains do not protected yet. The main criterion taken into consideration during area determination is natural habitats presence or plants and animals species, specified in above-mentioned directives. From among both terrain types, European Commission chose Sites of Community Importance (SCI). Terrain usufruct and business activity on the Nature 2000 areas does not come under particular restrictions, however it is forbidden to (with certain exceptions) take actions, which could crucially make worse state of natural habitats as well as state of plants and animals habitats, also crucially affect adversely the species protected in this area. The questions are being asked, if natural preservation within the framework of European Ecological Network Nature 2000 makes country development barriers? In case of projects likely to have significant effects in the Nature 2000 areas, simultaneously belonged to categories which could have significant effects on the environment, establishing the influence in the Nature 2000 area could be the feature of the "classical" Environmental Impact Assessment procedure (with certain exceptions within the scope of organs property). In cases, when project does not belong to either so-called I group or so-called II group, separate proceeding in case of assessment of project impact to network Nature 2000 areas is required. Environmental Impact Assessments proceedings for projects belonging to so-called group III, in principle should be conducted like projects likely to have potentially significant effects on the environment, for which responsibility of report's prepare could be established. Therefore, they are subject to screening procedure and required agreements, also, in case of anticipation of report's preparation necessity, proceeding with community participation. With reference to rules in force in Poland before 15<sup>th</sup> November 2008, procedural matters as well as properties of agreeing and opining organs have been changed. The slides show present business activity limitations in Nature 2000 areas and legal deviation from the rule accepting projects of special public affair in case of nature compensation realization.

**Keywords:** environmental protection instruments, Nature 2000 areas, environmental impact assessments, projects likely to have significant effects on environment, EIA Act

ANDRZEJ KULIG  
Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska  
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
Politechnika Warszawska

**„PROCEDURY OCEN  
ODDZIAŁYWANIA NA ŚRODOWISKO  
A OBSZARY NATURA 2000  
W POLSCE”**





**Konferencja  
Metrologia - Ekologia - Dydaktyka „MED'09”  
11-13 czerwca 2009 w Złotyach Horach (CZ)**



## PYTANIE:

**Czy ochrona przyrody  
w ramach Europejskiej  
Sieci Ekologicznej  
Natura 2000 stwarza  
bariery rozwoju kraju?**



„MED'09”

## **Procedury OOŚ a obszary Natura 2000** - zakres prezentacji

- Instrumenty formalnoprawne i procedury ocen oddziaływania na środowisko (OOŚ).
- Filozofia, zasady i praktyka ochrony europejskiego dziedzictwa przyrodniczego w formie obszarów Natura 2000.
- Natura 2000 w Polsce → podstawy prawne, realizacja, źródła informacji.
- Zasady użytkowania gospodarczego na obszarach Natura 2000 i w ich sąsiedztwie → procedury OOŚ.



„MED'09”



### Główne instrumenty ochrony środowiska w planowaniu i działalności gospodarczej:

- Strategiczne oceny oddziaływania na środowisko planów i programów;
- Oceny oddziaływania na środowisko planowanych przedsięwzięć;
- Miejscowe plany zagospodarowania przestrzennego;
- Standardy emisyjne i standardy jakości środowiska;
- Pozwolenia na wprowadzanie substancji lub energii do środowiska oraz decyzje limitujące korzystanie ze środowiska (komponentowe pozwolenia emisyjne i pozwolenia zintegrowane);
- ... i inne.



„MED'09”

## PROCEDURA OOŚ

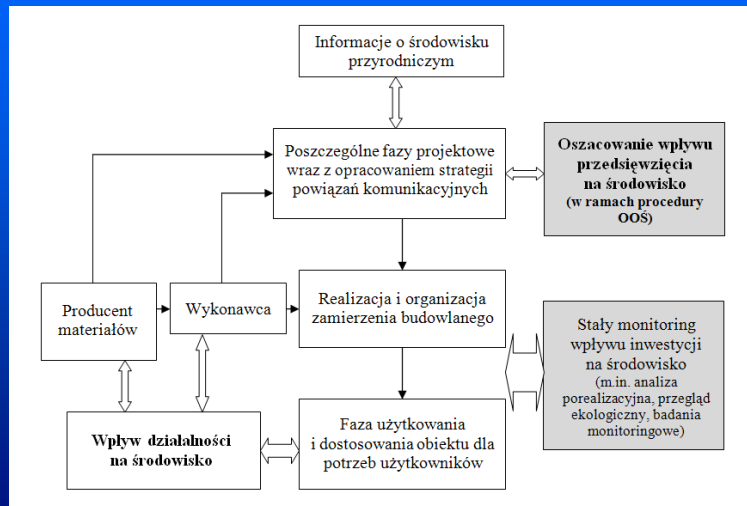
### JEDNYM Z GŁÓWNYCH INSTRUMENTÓW OCHRONY ŚRODOWISKA SĄ OCENY ODDZIAŁYWANIA NA ŚRODOWISKO

**Ustawa z dnia 3 października 2008 r. o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko (DzU Nr 199, poz. 1227), zwana dalej ustawą OOŚ**



„MED'09”

## Powiązania między środowiskiem przyrodniczym a poszczególnymi uczestnikami przedsięwzięcia inwestycyjnego w procesie jego realizacji



„MED'09”

## Główne etapy procedury oceny oddziaływania na środowisko (OOS)

ZŁOŻENIE WNIOSKU

SCREENING – ocena wstępna (gdy raport fakultatywny)

Określenie konieczności oceny (i ewentualnie zakresu raportu)

SCOPING - Określenie zakresu raportu

POSTĘPOWANIE W SPRAWIE ODDZIAŁYWANIA NA ŚRODOWISKO, W TYM:



• NA OBSZARY NATURA 2000 (gdy występuje)

• ODDZIAŁYWANIA TRANSGRANICZNEGO (gdy występuje)

PROCEDURA UDZIAŁU SPOŁECZEŃSTWA

(gdy raport jest sporządzany)

UZGODNIENIA przed wydaniem decyzji

ROZSTRZYGNIĘCIE KOŃCZĄCE PROCES DECYZYJNY

„MED'09”

## Natura 2000 - nowa filozofia ochrony dziedzictwa przyrodniczego Europy

- **Natura 2000** - narzędzie realizacji dyrektyw unijnych (także konwencja o różnorodności biologicznej z 1992 r.), **których celem jest zachowanie różnorodności przyrodniczej.**
- Obszary (ostoje) **Natura 2000** wyznaczone w celu ochrony siedlisk i gatunków ważnych z punktu widzenia ochrony różnorodności biologicznej krajów Unii Europejskiej (art. 2 Dyrektywy Siedliskowej).
- Sieć **Natura 2000** - zbiór obszarów wyznaczonych wg jednolitych dla Unii Europejskiej kryteriów.
- **Ma stanowić spójny funkcjonalnie system obszarów ochrony przyrody na całym terytorium UE.**



„MED'09”

## Sieć Natura 2000 – założenia (1)

- Celem utworzenia i zarządzania siecią Natura 2000 jest zapewnienie trwałego funkcjonowania około 200 najcenniejszych i zagrożonych wyginięciem siedlisk przyrodniczych i ponad 1000 rzadkich i zagrożonych gatunków ważnych z punktu widzenia ochrony różnorodności biologicznej krajów Unii Europejskiej.
- Tworzona jest ze względu na ochronę konkretnego siedliska lub kilku siedlisk oraz gatunku/gatunków roślin lub/i zwierząt.
- Podstawą skutecznej ochrony siedlisk przyrodniczych i gatunków jest znajomość ich wymagań - biologii gatunku, procesów przyrodniczych, warunków, w jakich bytują.



„MED'09”

## Sieć Natura 2000 – założenia (2)

- **Ochrona nie oznacza wyłączenia z użytkowania gospodarczego - muszą być określone zasady tego użytkowania** (art. 2 Dyrektywy Siedliskowej).
- **Natura 2000 może być impulsem do rozwoju obszaru - ukierunkowaniem na promocję zrównoważonego gospodarowania.**



„MED'09”

## Europejskie podstawy prawne funkcjonowania sieci Natura 2000

- Dyrektywa 79/409/EWG *o ochronie dziko żyjących ptaków* z dnia 2 kwietnia 1979 r., z późniejszymi zmianami  
– tzw. **Dyrektywa Ptasia.**
- Dyrektywa 92/43/EWG *o ochronie naturalnych siedlisk oraz dziko żyjącej fauny i flory* z dnia 21 maja 1992 r.  
– tzw. **Dyrektywa Siedliskowa.**
- Aby ich zapisy obowiązywały w poszczególnych krajach UE – muszą być przeniesione do prawa krajowego.



„MED'09”

## Dyrektywa Siedliskowa - regulacja, na podstawie której tworzone są obszary Natura 2000

- Dyrektywa Siedliskowa bezpośrednio wskazuje na konieczność wyznaczenia sieci obszarów chronionej przyrody **Natura 2000**.
- Każde państwo UE musi utworzyć sieć, zaplanować i realizować skuteczną ochronę tych elementów, dla ochrony których wyznaczono poszczególne obszary **Natura 2000**.
- **Wkład każdego kraju członkowskiego w budowę sieci powinien być proporcjonalny do krajowych zasobów typów siedlisk i gatunków wymienionych w załącznikach.**
- **Nakłada obowiązek zachowania przedmiotów ochrony (gatunki roślin i zwierząt oraz siedliska) we właściwym stanie.**



„MED'09”

## Natura 2000 w Europie - obszary siedliskowe (specjalne obszary ochrony siedlisk - SOO)

Czerwiec 2008 r.:

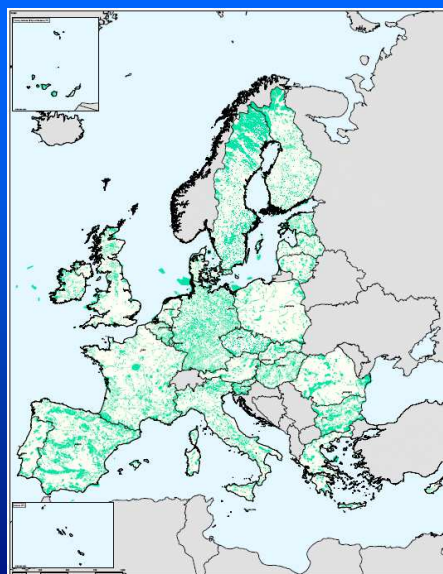
ok. 21,5 tys. obszarów;

ok. 648 tys. km<sup>2</sup>;

Średnio 13,2% terytorium



... lecz tylko w przypadku Belgii, Danii, Finlandii, Grecji, Holandii, Niemiec, Szwecji i Włoch można uznać, że sieć jest prawie kompletna



„MED'09”

## Natura 2000 w Europie - obszary ptasie (*obszary specjalnej ochrony ptaków - OSO*)

Czerwiec 2008 r.:

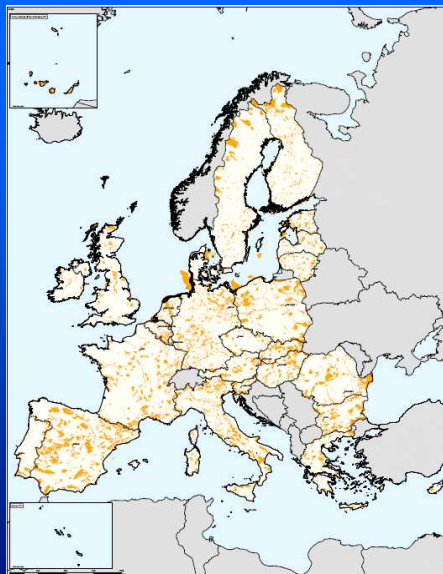
ok. 4,8 tys. obszarów;

ok. 501 tys. km<sup>2</sup>;

Średnio 10,3% terytorium



... lecz tylko w Belgii, Danii, Estonii, Francji,  
Holandii, Luksemburgu i Włoszech można  
uznać, że sieć jest prawie kompletna



„MED'09”

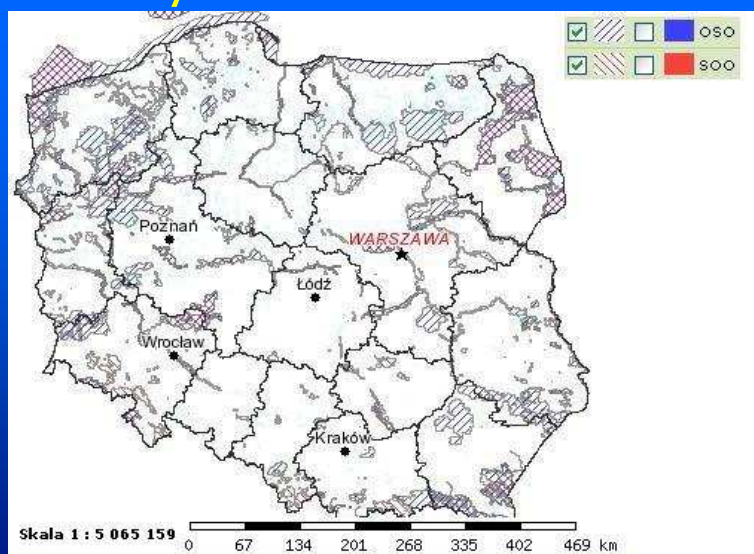
## Funkcjonowanie **Natura 2000** w Polsce

- Przełożenie prawa europejskiego (Dyrektyw Ptasiej i Siedliskowej) – **ustawa o ochronie przyrody** z 16 kwietnia 2004 r. (DzU Nr 92, poz. 880 z późn. zm.)
- **Wprowadzona nowa forma ochrony - obszary Natura 2000**; początek prac w 2001 roku.
- **Sieć jest nadal w trakcie tworzenia - 29.10.2009**
  - 823 specjalne obszary ochrony siedlisk – ok. 11%,
  - 142 obszary specjalnej ochrony ptaków – ok. 16% lądowej powierzchni kraju,
  - razem 965 obszarów, w tym 364 obszary mające znaczenie dla Wspólnoty, które zajmują ok. 8% lądowej powierzchni Polski,
  - 21÷24(?)% powierzchni Polski w programie **Natura 2000**,
  - <http://www.gdos.gov.pl/natura-2000/natura-2000-w-polsce>



„MED'09”

## Obszary Natura 2000 w Polsce



(wg <http://natura2000.mos.gov.pl/natura2000/pl/>)



„MED'09”

## Ochrona zasobów przyrody w obszarach Natura 2000

### Art. 36 ustawy o ochronie przyrody

- Ust. 1. Na obszarach Natura 2000, z zastrzeżeniem ust. 2, **nie podlega ograniczeniu działalność związana z utrzymaniem urządzeń i obiektów służących bezpieczeństwu przeciwpowodziowemu oraz działalność gospodarcza, rolna, leśna, łowiecka i rybacka, a także amatorski połów ryb, jeżeli nie oddziałuje znacząco negatywnie na cele ochrony obszaru Natura 2000.**
- Ust. 2. Prowadzenie działalności, o której mowa w ust. 1, na obszarach Natura 2000 wchodzących w skład parków narodowych i rezerwatów przyrody, jest dozwolone wyłącznie w zakresie, w jakim nie narusza to zakazów obowiązujących na tych obszarach.



„MED'09”



## Definicja oddziaływania na obszar Natura 2000

Ilekcioć w ustawie OOŚ jest mowa o (**art. 3 ust. 1 pkt 17 ustawy OOŚ**): znaczącym negatywnym oddziaływaniu na obszar Natura 2000 - rozumie się przez to oddziaływanie na cele ochrony obszaru Natura 2000, w szczególności działania mogące:

- a) pogorszyć stan siedlisk przyrodniczych lub siedlisk gatunków roślin, grzybów i zwierząt, dla których ochrony został wyznaczony obszar Natura 2000, lub
- b) wpłynąć negatywnie na gatunki, dla których ochrony został wyznaczony obszar Natura 2000, lub
- c) pogorszyć integralność obszaru Natura 2000 lub jego powiązania z innymi obszarami.



„MED'09”

## (1) Obowiązek oceny oddziaływania na obszary Natura 2000 obejmuje:

- strategiczne oceny oddziaływania na środowisko projektów (art. 46 ustawy OOŚ):
  - 1) koncepcji przestrzennego zagospodarowania kraju, studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego gminy, planów zagospodarowania przestrzennego oraz strategii rozwoju regionalnego (jeżeli dotyczy);
  - 2) polityk, strategii, planów lub programów w dziedzinie przemysłu, energetyki, transportu, telekomunikacji, gospodarki wodnej, gospodarki odpadami, leśnictwa, rolnictwa, rybołówstwa, turystyki i wykorzystywania terenu, opracowywanych lub przyjmowanych przez organy administracji, wyznaczających ramy dla późniejszej realizacji przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko (jeżeli dotyczy);
  - 3) **polityk, strategii, planów lub programów innych niż wymienione w pkt. 1 i 2, których realizacja może spowodować znaczące oddziaływanie na obszar Natura 2000, jeżeli nie są one bezpośrednio związane z ochroną obszaru Natura 2000 lub nie wynikają z tej ochrony.**



„MED'09”

## (2) Obowiązek oceny oddziaływania na obszary Natura 2000 obejmuje:

- przedsięwzięcia mogące znacząco oddziaływać na obszar **Natura 2000** należące do tzw. I lub II grupy przedsięwzięć, dla których wydawana jest decyzja środowiskowa (w związku z procesem inwestycyjnym dotyczącym tego przedsięwzięcia);
- **jakiegokolwiek** przedsięwzięcie, dla którego wydawana jest jakiegokolwiek decyzja administracyjna zezwalająca na jego realizację - ocena oddziaływania na obszar **Natura 2000** (ocena habitatowa) powinna być przeprowadzona w ramach wydawania tej właśnie decyzji - w formie uzgodnienia RDOŚ.

Przepis wymieniający te decyzje używa sformułowania „*w szczególności*”, co oznacza, że wymieniony w ustawie katalog nie jest katalogiem zamkniętym i ocena habitatowa powinna być – w razie potrzeby, tj. powstania podejrzenia, że przedsięwzięcie może znacząco oddziaływać na obszar **Natura 2000** – przeprowadzona także w ramach innych decyzji (np. pozwoleń emisyjnych).



„MED'09”

## Etapy procesu oceny oddziaływania na obszary Natura 2000

- **Etap I** - decyzja, czy przedsięwzięcie kwalifikuje się do wykonania OOŚ - indywidualnie lub w połączeniu z innymi przedsięwzięciami/planami.
- **Etap II** - Ocena oddziaływania - rozważenie wpływu przedsięwzięcia/planu pod kątem utrzymania celów ochrony, uwzględnienie integralności z systemem **Natura 2000**.
- **Etap III** - Ocena rozwiązań alternatywnych - analiza wariantów przedsięwzięcia/planu.
- **Etap IV** - Ocena w sytuacji, kiedy nie ma możliwości rozwiązania alternatywnego - środki kompensujące.



„MED'09”

## Podstawa prawna procedury OOŚ dla przedsięwzięć mogących znacząco negatywnie oddziaływać na obszar **Natura 2000**

**Dział V ustawy OOŚ**  
**„Ocena oddziaływania przedsięwzięcia na**  
**środowisko oraz na obszar **Natura 2000**”**  
**(rozdz. 1-5, art. 59-103)**

**Rozdział 5, art. 96-103**  
**„Ocena oddziaływania przedsięwzięcia na**  
**obszar **Natura 2000**”**



„MED'09”

## Sytuacja, kiedy mimo negatywnego wpływu jest możliwa realizacja przedsięwzięcia

### **Art. 34. ust. 1 ustawy o ochronie przyrody**

Jeżeli przemawiają za tym konieczne **wymogi nadrzędnego interesu publicznego**, w tym wymogi o charakterze społecznym lub gospodarczym, i **wobec braku rozwiązań alternatywnych**, właściwy miejscowo regionalny dyrektor ochrony środowiska, a na obszarach morskich – dyrektor właściwego urzędu morskigo, może zezwolić na realizację planu lub działań, **mogących znacząco negatywnie oddziaływać na cele ochrony obszaru **Natura 2000**** lub obszary znajdujące się na liście proponowanych przez MŚ obszarów mających znaczenie dla Wspólnoty (o której mowa w art. 27 ust. 3 pkt 1), **zapewniając wykonanie kompensacji przyrodniczej, niezbędnej do zapewnienia spójności** i właściwego funkcjonowania sieci obszarów **Natura 2000**.



„MED'09”

## Nadrzędny interes publiczny (nip)

- Zdrowie ludzkie.
- Bezpieczeństwo publiczne.
- Korzystne skutki o podstawowym znaczeniu dla środowiska.
- Inne powody społeczne i ekonomiczne o charakterze zasadniczym wynikające z nip, np.: przedsięwzięcia inicjowane przez sektor publiczny lub sektor komercyjny, wypełniający misję sektora publicznego - transport, energia, komunikacja.
- Zdrowie publiczne, **ochrona środowiska**, uzasadnione cele polityki społeczno-gospodarczej.
- **Do nip nie zalicza się interesu firm lub osób fizycznych.**



„MED'09”

## Rozwiązania alternatywne:

- Musi być rozważone kilka rozwiązań dla realizacji przedsięwzięcia.
- Może to być inna lokalizacja (np. szlaku komunikacyjnego), odmienna skala przedsięwzięcia bądź konstrukcja, alternatywne procesy lub zaniechanie działania.
- Przeprowadzenie niezbędnych zestawień rozwiązań alternatywnych spoczywa na inwestorze.



„MED'09”

## MINIMALIZACJA a KOMPENSACJA

- **Minimalizacja** - działania podjęte w celu zmniejszenia lub/i ograniczenia negatywnych oddziaływań (np. poprzez fragmentację środowiska), wynikających z wdrożenia planu lub projektu.
- **Kompensacja** przyrodnicza (zastępczość funkcji) - przejęcie funkcji utraconego/uszkodzonego siedliska przez inne utworzone specjalnie do tego celu.



„MED'09”

### Kompensacja przyrodnicza:

- Celem kompensacji przyrodniczej jest wyrównanie strat spowodowanych realizacją przedsięwzięcia (projektu lub planu). Może ona polegać na odtworzeniu utraconego siedliska w innym miejscu należącym do sieci lub wyznaczeniu zupełnie nowego obszaru o znaczeniu i funkcjach korespondujących precyzyjnie z negatywnym oddziaływaniem na gatunki lub siedliska, których dotyczy planowane przedsięwzięcie.
- **Kompensacja musi zapewnić spójność i właściwe funkcjonowanie sieci Natura 2000 - zdefiniowany cel i sposób wdrażania kompensacji.**
- **Stosuje się je wtedy, gdy inne zabezpieczenia, jakie daje Dyrektywa Siedliskowa, są nieskuteczne.**
- Należy je uważać za ostateczny sposób rozwiązania zaistniałej sytuacji.



„MED'09”

## Kompensacja przyrodnicza - cd.

- Powodzenie działań kompensujących oceniane jest w odniesieniu do ogólnej spójności sieci Natura 2000.
- Utracone lub uszkodzone siedlisko trzeba zastąpić siedliskiem identycznym, choć stosunek powierzchni nowego siedliska do istniejącego będzie większy niż 1:1.
- Zapewnienie pełnienia funkcji porównywalnych do tych, które współdecydowały o utworzeniu obszaru Natura 2000.
- Miejsce (obiekt), gdzie podejmowana jest kompensacja, powinno być jak najbliżej obiektu zniszczonego lub utraconego i obejmować ten sam region biogeograficzny.
- Działania kompensacyjne muszą być wykonane nie później niż w terminie rozpoczęcia działań powodujących negatywne oddziaływanie (art. 35 ustawy *o ochronie przyrody*).
- Monitoring musi być częścią pakietu działań kompensujących.



„MED'09”

## Przykłady minimalizacji czy kompensacji? (1)

Płotki naprowadzające płazy do przejścia pod drogą  
- Rztoczański Park Narodowy (fot. A. Kulig)



Kratki ograniczające  
możliwość wychodzenia  
na drogę – Rztoczański  
Park Narodowy  
(fot. A. Kulig)



„MED'09”



## Przykłady minimalizacji czy kompensacji? (2)

Przejście dla zwierząt wkomponowane w krajobraz - droga S5, obwodnica Świecia (fot. GDDKiA)



Przejście dolne dla zwierząt średnich zespolone z ciekim - autostrada A4, okolice Gliwic (fot. GDDKiA)



Przejście dla zwierząt (górne) - autostrada A2 w rejonie Konina (jeszcze bez nasadzeń zieleni) - szerokość ok. 100 m (fot. GDDKiA)

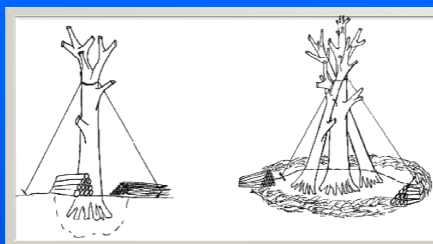


Przepusty dla małych zwierząt - droga krajowa A6, odc. Kołbaskowo-Radziszewo (fot. GDDKiA)



„MED'09”

## Przykłady minimalizacji czy kompensacji? (3)

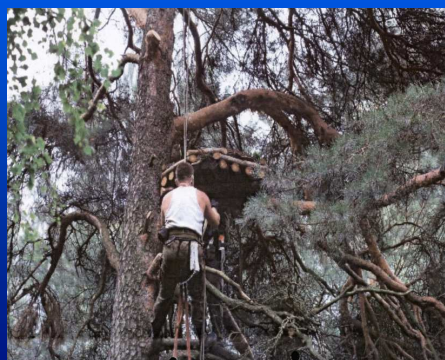


Przedmiotem ochrony są m.in. dwaj przedstawiciele entomofauny: pachnica dębowa (*Osmoderma eremita*) - gatunek jeszcze niedawno uznawany za niemalże wymarły na terenie Polski oraz kozioróg dębosz (*Cerambyx cerdo*). Obydwa gatunki znajdują się w załączniku nr 2 do dyrektywy siedliskowej oraz są chronione prawem polskim, zostały również umieszczone w Czerwonej Księdze Zwierząt. Ponadto pachnica jest gatunkiem priorytetowym dla Unii Europejskiej. Obszar Natura 2000 Las Pilczycki, miejsce przecięcia obszaru chronionego z autostradą A8 (K. Młynik, 2009)



„MED'09”

## Przykłady minimalizacji czy kompensacji? (4)

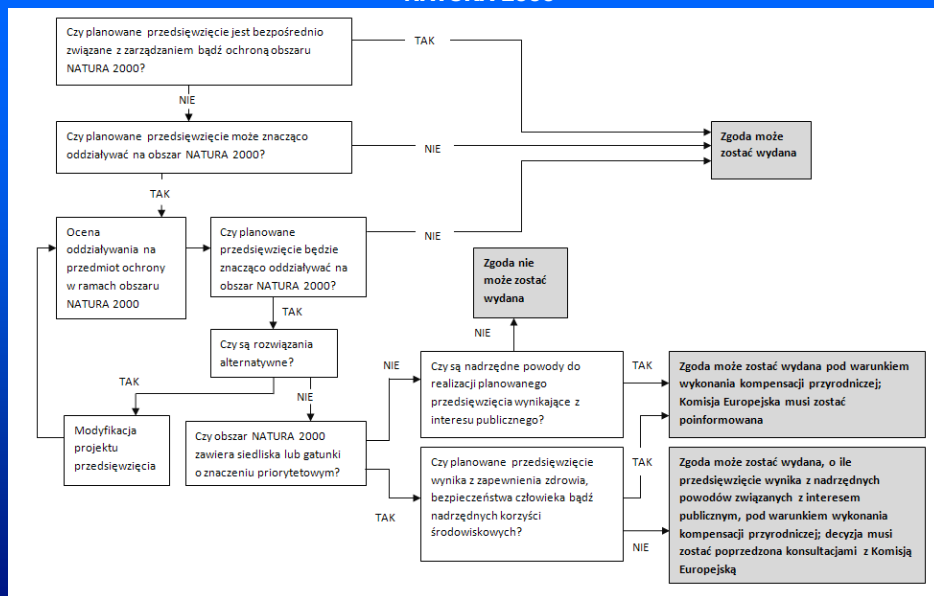


**Budowa i zawieszenie 10 platform gniazdowych - obszar Natura 2000 Bory Dolnośląskie (fot. GDDKiA)**



„MED'09”

## Schemat wydawania decyzji dla przedsięwzięć mogących oddziaływać na obszary NATURA 2000



„MED'09”



## PROCEDURA UZYSKIWANIA DECYZJI O ŚRODOWISKOWYCH UWARUNKOWANIACH REALIZACJI PRZEDSIĘWZIĘCIA (INWESTYCJI)

W ramach procedury OOŚ przeprowadzane są następujące rodzaje konsultacji przewidzianych przepisami ustawy OOŚ oraz dyrektyw (85/337/EWG i 2001/42/WE):

- konsultacje z organami ochrony środowiska (w tym m.in. RDOŚ),
- konsultacje społeczne (w tym m.in. z organizacjami ekologicznymi),
- konsultacje transgraniczne.



„MED'09”

## Rodzaje konfliktów związanych z oddziaływaniem przedsięwzięć w ramach procedury OOŚ

W procesie konsultacji społecznych, wynikających głównie z dążenia do rozszerzania zakresu udziału społeczeństwa w decyzjach dotyczących ochrony środowiska, występują różne rodzaje konfliktów (określanych niekiedy jako syndrom), związanych z oddziaływaniem przedsięwzięć:

- konflikt interesów - **NIMBY** (*Not in My Backyard, GB 1980*) - nie na moim podwórku, także **NIABY** (*Not In Anyone's Backyard*), np. w przypadku elektrowni jądrowej;
- konflikt społeczny - **LULU** (*Locally Unwanted/Unacceptable Land Use*) – niechciane przez społeczność zagospodarowanie terenu, np. Natura 2000?;
- konflikt ideologiczny - **BANANA** (*Build Absolutely Nothing Anywhere Near Anything or Anyone*) - nie buduj niczego i nigdzie;
- konflikt postaw - **CAVE People** (*Citizens Against Virtually Everything*) – obywatele przeciwni właściwie wszystkiemu.



„MED'09”

## ZAMIAST PODSUMOWANIA I WNIOSKÓW KOŃCOWYCH

- I. Procedura OOŚ jest kluczowym elementem planowania przedsięwzięć (w tym inwestycji) na poziomie krajowym, regionalnym lub lokalnym oraz planowania przestrzennego i rozwoju gospodarczego. Jej celem jest zapewnienie, że cenne zasoby środowiska zostaną dostrzeżone na wczesnym etapie planowania i ochronione dzięki właściwym planom zagospodarowania przestrzennego i decyzjom lokalizacyjnym.
- II. Obszary chronione Natura 2000: W Unii Europejskiej programem **Natura 2000** objęte jest od 15 do 40% powierzchni poszczególnych krajów. Polska rozpoczynając swój udział z ok. 4% powierzchni kraju, zwiększa go do ok. 21÷24%. Pełna lista obszarów, mających znaczenie dla Wspólnoty, powinna być zaproponowana i zatwierdzona w 2010 r. Może znaleźć się na niej jeszcze ok. 50 nowych obszarów.
- III. Procedury OOŚ oraz obszary **Natura 2000** nie są (a przynajmniej nie powinny być) przeszkodą w rozwoju kraju.



„MED'09”

### Literatura

- [1] Bęben D.: *Europejska Sieć Ekologiczna Natura 2000 – a rozwój szlaków transportowych. Drogi i Mosty*, 2009, 4 (w druku).
- [2] Forkiewicz E. i Kawicki A.: *Postępowania administracyjne w sprawach określonych ustawą z dnia 3 października 2008 r. o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko*. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2009.
- [3] Kulig A.: *Procedury ocen środowiskowych w budownictwie. Problemy Naukowo-Badawcze Budownictwa. Tom IV. Zrównoważony rozwój w budownictwie*. PAN Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok 2008, 29–41.
- [4] Młynik K.: *Działania minimalizujące i kompensacja przyrodnicza w projektach drogowych*. Praca dyplomowa wykonana na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2009. Maszynopis.
- [5] Traut-Seliga A.: *Procesy inwestycyjne i raportowanie w obszarach Natura 2000*. PWSZ, Skierniewice 2008.
- [6] Wdrażanie dyrektywy EIA i polskich przepisów z zakresu ocen oddziaływania na środowisko. Materiały szkoleniowe NIRAS IC opracowane przez A. Kuliga, Z. Karaczuna i P. Poborskiego. Warszawa 2009.
- [7] Wytyczne w zakresie postępowania w sprawie oceny oddziaływania na środowisko dla przedsięwzięć współfinansowanych z krajowych lub regionalnych programów operacyjnych. MRR, Warszawa 2009.
- [8] Zalecenia Ministerstwa Rozwoju Regionalnego i Generalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska w zakresie postępowania w sprawie oceny oddziaływania na środowisko dla „przedsięwzięć inwestycyjnych na obszarach miejskich” (*urban development projects*) dla potencjalnych beneficjentów środków UE. MRR, Warszawa 2009.

# DZIĘKUJĘ BARDZO ZA UWAGĘ

poświęconą problematyce ocen oddziaływania  
przedsięwzięć na obszary NATURA 2000



W dolinie Rawki. Bólimowski Park Krajobrazowy na obszarze specjalnej ochrony ptaków – PLB 100001.



Andrzej KULIG



„MED'09”



**Gorzysław Poleszczuk<sup>\*</sup>, Anna Bucior<sup>\*</sup>, Tadeusz Łukaszuk<sup>\*\*</sup> i Beata Draszawka-Bolzan<sup>\*</sup>**

<sup>\*</sup> Katedra Chemii i Ochrony Środowiska Wodnego  
Uniwersytet Szczeciński  
ul. Felczaka 3C, 71-412 Szczecin  
email: polesz@univ.szczecin.pl

<sup>\*\*</sup> Zespół Szkół nr 14 w Szczecinie  
ul. Łabędzia 4, 71-453 Szczecin

**MONITORING JAKOŚCI MORSKICH WÓD PRZYBRZEŻNYCH W POLSCE  
- CO BADAĆ, JAK BADAĆ I JAK OCENIAĆ?****MONITORING OF SEA COASTAL MARITIME WATERS QUALITY IN POLAND  
- WHAT TO INVESTIGATE, HOW TO INVESTIGATE AND HOW TO ESTIMATE?**

**Abstrakt:** Przedstawiono przegląd prawodawstwa UE oraz przepisów krajowych, mających zastosowanie do oceniania stanu jakościowego wód morskich Morza Bałtyckiego w Polsce. Dokonano przeglądu zalecanych przez prawo procedur, podkreślając pewne niespójności, oraz wskazano na znaczenie nowatorskiego podejścia zawartego w Dyrektywie Wodnej UE do oceny jakości wód, która obecnie powinna być oparta przede wszystkim na ocenianiu zdrowotności hydrobiontów przy ograniczeniu ilości zalecanych do badania chemicznych wskaźników jakości wód. Zwrócono równocześnie uwagę na postępującą jakby odwrót od tego kanonu, co manifestuje się przede wszystkim poprzez stopniowe zwiększanie ilości wskaźników chemicznych jakości środowiska wodnego obligatoryjnie zalecanych do badania - na drodze zwiększania liczby zanieczyszczeń priorytetowych zamieszczanych w kolejnych aktach uzupełniających i modyfikujących Dyrektywę Wodną UE.

**Słowa kluczowe:** Dyrektywa Wodna, Ekoregion Morza Bałtyckiego, ocena jakości wód, kryteria oceny jakości wód

**Abstract:** The review of UE legislation and national legislation use to state of Baltic Sea sea-waters quality evaluation in Poland. Performed surveyed recommended by law procedures were showing on sure incoherences. It was showed on meaning of innovatory approach contained in UE Water Directive to waters quality evaluation, which should be at present leaning first of all on the evaluation hydrobionts wholesomeness with limitation recommended to investigation quantity chemical waters quality coefficients. Simultaneously return attention on progressive retreat from this canon, what manifest first of all across gradual enlarging the quantity chemical waters quality environmental coefficients obligatory recommended to investigation - on the road enlarging the number of preference pollutions publish in the next supplementary and modificatory acts of the UE Water Directive.

**Keywords:** Water Directive, Baltic Sea Ecoregion, waters quality evaluation, waters quality evaluation criterions

**Wprowadzenie**

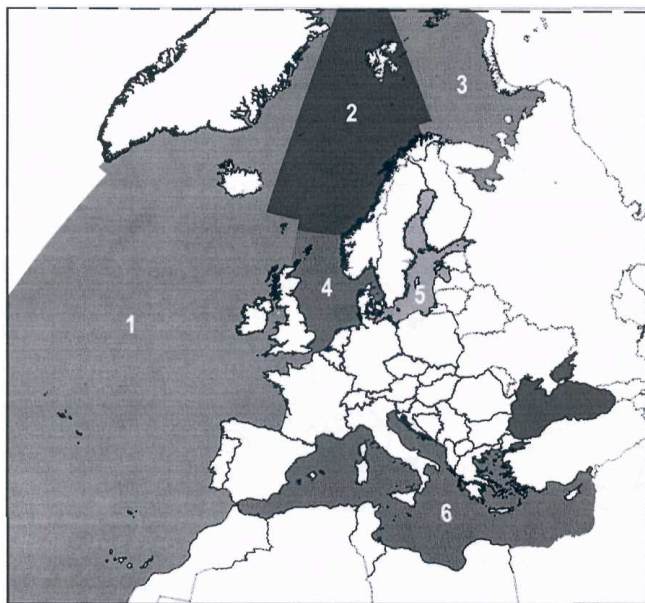
Począwszy od 2004 roku, zasady monitorowania jakości wód morskich Morza Bałtyckiego w Polsce określa Dyrektywa 200/60/WE [1]. Według niej, wody Morza Bałtyckiego - określanego jako Ekoregion (rys. 1) - traktowane są jako morskie wody przybrzeżne, które winny być objęte monitoringiem stanu jakościowego wód. Polskie wody przybrzeżne są podzielone dla celów oceny jakości wód [2] na morskie wody wewnętrzne (Zalew Pucki, Zalew Szczeciński, Zalew Wiślany), tzw. morskie wody przejściowe (ujście Dziwny i ujście Świny w Zatoce Pomorskiej, ujście Wisły w Zatoce Gdańskiej) oraz tzw. morskie wody przybrzeżne (Zatoka Gdańska, Zatoka

Pomorska) [2]<sup>1</sup>. Twórcy tej klasyfikacji różnicowali najwyraźniej morskie wody przybrzeżne w Polsce wg systemów klasyfikacyjnych A i B, zalecanych do stosowania przez Unię Europejską [1], a w szczególności wg systemu A - na podstawie średniego rocznego zasolenia<sup>2</sup> i głębokości

<sup>1</sup> Zwraca uwagę brak kryteriów do oceniania wód Morza Bałtyckiego w strefie brzegowej środkowego wybrzeża polskiego.

<sup>2</sup> Wynika z tego, iż badania zasolenia wód Morza Bałtyckiego powinny być także prowadzone w ramach badań monitoringowych, mimo że ww. Dyrektywa [1] nie przewiduje prowadzenia takich badań. Zdaniem autorów niniejszej pracy w przypadku Ekoregionu Morza Bałtyckiego, które ma wody wysłodzone, ocenianie zasolenia nie powinno być prowadzone wg metodyki stosowanej do badania zasolenia wód oceanicznych i mórz słonych [3], ale poprzez wyznaczenie stężeń wszystkich makroskładników jonowych wód [4].

akwenów oraz wg systemu B - poprzez określenie współrzędnych geograficznych akwenu zgodnie z danymi oceanograficznymi (właściwiej w tym przypadku: mareograficznymi), a w szczególności dane o amplitudzie zmian pływów i zasolenia, a także kierunku i prędkości prądów, falowania, średniej i zmian rocznych temperatury wód, rodzaju mieszania wód, mętności, retencji wód (w przypadku zatok), rodzaju dna.



Rys. 1. Ekoregion Morza Bałtyckiego i inne ekoregiony morskie i oceaniczne [1]: 1 - Ocean Atlantycki, 2 - Morze Norweskie, 3 - Morze Barentsa, 4 - Morze Północne, 5 - Morze Bałtyckie, 6 - Morze Śródziemne

Program monitoringu powinien bezwzględnie obejmować [1]:

- informacje morfohydrologiczne o poziomie powierzchni lustra wód oraz informacje o ruchach wód w zakresie takim, jaki jest niezbędny do oceny stanu ekologicznego jakości środowiska;
- informacje umożliwiające określenie stanu ekologicznego i chemicznego jakości wód.

Szczegóły dotyczące zakresu badań i kryteriów stosowanych do oceny stanu wód w kategoriach: stan bardzo dobry (high status), dobry (good status) i umiarkowany (moderate status) - w ślad za odpowiednimi kryteriami podanymi w [1] - określa w Polsce Załącznik nr 6 do [2].

Ponieważ stan jakości wód danego akwenu jest ogólnym określeniem jakości wód danego akwenu (lub jego części), wyznaczonym przez tzw. stan ekologiczny lub tzw. stan chemiczny - przy czym za ocenę jakości przyjmuje się gorszy z dwóch ww. stanów - badanie monitoringowe powinno obejmować zespół elementów pozwalających na dokonanie oceny każdego z tych stanów.

Badania takie muszą być prowadzone w ramach poszczególnych rodzajów monitoringu, tj. monitoringu diagnostycznego, operacyjnego i badawczego - odpowiednio ze stosownymi modyfikacjami zakresu, częstotliwości pomiarów oraz liczby stacji pomiarowych i ich lokalizacji.

## Rodzaje monitoringu, zakres i częstotliwość badań

**Monitoring diagnostyczny**, będący monitoringiem stałym, ma za zadanie określanie stanu jakościowego środowiska wodnego poprzez określanie stanu ekologicznego (elementy biologiczne plus elementy hydromorfologiczne plus fizyczno-chemiczne elementy jakości wód) i stanu chemicznego wód. W przypadku oceny stanu ekologicznego, jeżeli chodzi o badania elementów biologicznych, to obejmują one badania: fitoplanktonu, innych roślin wodnych (makroglony i okrytozależkowe) oraz makrobezkręgowców bentosowych i powinny być przeprowadzane co trzy lata. W przypadku hydromorfologicznych elementów jakości morfologia i hydrologia akwenu powinny być badane co sześć lat. Fizyczno-chemiczne elementy jakości, a w szczególności: warunki termiczne, natlenienie, substancje biogenne i zanieczyszczenia<sup>3</sup> - co trzy miesiące, zaś tzw. szczególnie groźne zanieczyszczenia - substancje priorytetowe<sup>4</sup> - co jeden miesiąc. Oznacza to, że monitoring diagnostyczny jest właściwie monitoringiem stałym, który umożliwia:

- ocenę długoterminowych zmian stanu środowiska przyrodniczego;
- ocenę długoterminowych zmian wynikających z szeroko rozumianej działalności antropogennej;
- wprowadzenie ewentualnych zmian w zasadach badania jakości ekosystemów wodnych (określonych w Załączniku II do [1]);
- zaprojektowanie zmian w programach monitoringu.

Lokalizacja punktów monitoringowych to miejsca w pobliżu granic, w tym przypadku w pobliżu granicy wód terytorialnych Polski oraz na stanowiskach niezbędnych do oceny ładunku zanieczyszczeń przekraczających granice państwa, wprowadzanych do środowiska morskiego.

**Monitoring operacyjny** jest podejmowany w przypadku występowania zagrożeń jakości środowiska w celu oceny zmian zachodzących w środowisku wodnym. W tym przypadku stanowisko monitoringu to miejsce wystąpienia zagrożenia. W przypadku rozproszonych źródeł zagrożenia liczba punktów monitoringowych musi być odpowiednio większa. Bada się parametry wskaźnikowe według wykazu biologicznych elementów jakości wód, a także stężenia substancji priorytetowych i innych zanieczyszczeń oraz parametry wskaźników należące do hydromorfologicznych elementów jakości środowiska. W tym przypadku częstotliwość pobierania próbek jest ustalana stosownie do potrzeb badawczych.

**Monitoring badawczy** jest prowadzony wtedy, gdy nie znany przyczyn wystąpienia skażenia środowiska, które zostało wykryte podczas prowadzenia monitoringu

<sup>3</sup> Substancja zanieczyszczająca to każda substancja mogąca spowodować zanieczyszczenie [1], zaś zanieczyszczenie to wprowadzenie do wody - wskutek działalności człowieka - substancji, która może być szkodliwa dla ludzkiego zdrowia lub jakości ekosystemu wodnego, czego rezultatem są szkody materialne, co ogranicza bądź zakłóca użytkowanie środowiska [1].

<sup>4</sup> Substancje bądź grupy substancji toksycznych, które są trwałe i podatne na bioakumulację oraz inne substancje lub grupy substancji, które powodują równoważny poziom zagrożenia ekologicznego [1].

diagnostycznego, a jeszcze nie podjęto badań w ramach monitoringu operacyjnego. W tym przypadku częstotliwość poboru próbek jest także ustalana stosownie do potrzeb badawczych.

## Co badać?

### Co badać w celu dokonania oceny stanu ekologicznego wód?

#### Biologiczne elementy jakości

**Fitoplankton:** Skład i liczebność taksonów fitoplanktonu oraz biomasa fitoplanktonu - tak, aby można było wykryć występowanie zakwitów fitoplanktonowych.

**Makroglony i okrytozależki:** Stopień pokrycia makroglonami i obfitość występowania okrytozależek.

**Bezkęgowce bentosowe:** Różnorodność i liczebność taksonów bezkëgowców ze specjalnym zwróceniem uwagi na obecność taksonów wrażliwych na zanieczyszczenia i taksonów wskazujących na zanieczyszczenie wód.

#### Hydromorfologiczne elementy jakości

**Reżim pływów:** Ilość napływu wód słodkich i ich jakość oraz kierunek i prędkość dominujących prądów wodnych, jak również ekspozycja na fale [2].

**Warunki morfologiczne:** Zmienność głębokości, rodzaj podłoża wybrzeża i dna morskiego szczególnie w strefie intensywnych ruchów wód.

#### Fizyczno-chemiczne elementy jakości

**Wskaźniki służące do sporządzenia charakterystyki ogólnej:** temperatura, warunki tlenowe, zasolenie, przezroczystość, stężenia substancji biogennych.

**Specyficzne zanieczyszczenia** - substancje zanieczyszczające wody, które mogą występować w mniejszej czy w większej ilości w wodach badanego akwenu.

**Substancje priorytetowe** - zanieczyszczenia wyspecyfikowane w będących uzupełnieniem Dyrektywy 2000/60/WE [1] przepisach [5 i 6] przed 2008 r., zaś od sierpnia 2008 r. wyspecyfikowane w obowiązujących prawnie w Polsce przepisach [2, 7].

### Co badać w celu dokonania oceny stanu chemicznego wód?

Przy ocenie stanu chemicznego wg Dyrektywy 2000/60/WE, Załącznik VIII [1] należy badać stężenia substancji, które mogą zanieczyszczać środowisko wodne, a w szczególności: chlorowcopochodne (przede wszystkim chlorometany), związki fosforoorganiczne i cynoorganiczne, substancje rakotwórcze i mutagenne oraz zakłócające działanie hormonów w organizmach, trwałe węglowodory, cyjanki, metale i ich związki, arsenik, biocydy, zawiesiny, substancje przyczyniające się do wzrostu eutrofizacji (związki azotu i fosforu) oraz substancje, które mają znaczący wpływ na bilans tlenowy (oznaczane jako BZT, ChZT itp.). Znaczna część ww. substancji była

wyspecyfikowana dawniej w [5 i 6] oraz począwszy od sierpnia 2008 r. jest wyspecyfikowana w Dyrektywie 2008/105/WE [7] jako substancje priorytetowe. Inne w ustawodawstwie polskim przed sierpniem 2008 r. były włączone do zakresu badań określonego przez władze polskie [8, 9]. Spośród związków wykazanych w Dyrektywie 2000/60/WE, Załącznik VIII [1] i wyspecyfikowanych przed sierpniem 2008 r. w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [8] znajdowały się:

- spośród wskaźników fizycznych: zawiesiny ogólne,
- spośród wskaźników chemicznych: wskaźniki charakteryzujące bilans tlenowy, jak: BZT<sub>5</sub>, ChZT-Mn, ChZT-Cr i C<sub>og.</sub>,
- spośród biogenów: stężenia NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>og.</sub>, N<sub>Kjeldahla</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> i P<sub>og.</sub>,

zaś od sierpnia 2008 roku wg Rozporządzenia Ministra Środowiska [2, Załącznik nr 3] znajdują się:

- spośród wskaźników charakteryzujących stan fizyczny i warunki termiczne: przezroczystość - widzialność krążka Secchiego,
- spośród wskaźników charakteryzujących warunki tlenowe: tlen rozpuszczony przy dnie, BZT<sub>5</sub>, C<sub>og.</sub>, nasycenie tlenem wód w warstwie 0÷5 m,
- spośród wskaźników charakteryzujących zakwaszenie: pH,
- spośród wskaźników charakteryzujących warunki biogenne: stężenia NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>og.</sub>, N<sub>miners</sub>, P<sub>og.</sub> i PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> rozp.

W tym rozporządzeniu [2], podobnie jak w poprzednim [8], są zalecone badania stężeń ogólnych kadmu, ołowiu, niklu i rtęci oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (jako suma benzo[b]fluorantenu, benzo[k]fluorantenu, benzo[a]pirenu, dibenzo[a,h]antracenu, benzo[g,h,i]perylenu, indeno[1,2,3-c,d]pirenu), a także pestycydów (suma lindanu i dieldryny). Równocześnie, znaczna część substancji wyspecyfikowanych w Załączniku VIII w Dyrektywie 2000/60/WE [1] to substancje wyspecyfikowane w wykazie substancji priorytetowych wyspecyfikowanych przed sierpniem 2008 roku [5, 6], a także obecnie w Rozporządzeniu [2]. Niektóre substancje priorytetowe były zamieszczone w obowiązujących przed sierpniem 2008 roku przepisach [8<sup>5</sup>, tab. 1]. Poza wykazem zamieszczonym w Rozporządzeniu [8] znajdowały się substancje priorytetowe:

- herbicydy - trifluralina, alachlor, atrazyna, symazyna, diuron, izoproturon,
- insektycydy - lindan, chlorfenwinfos, chloropiryfos, heksachlorocykloheksan,
- fungicydy - heksachlorobenzen, pentachlorobenzen (półprodukt), pentachlorofenol (domieszka).

<sup>5</sup> Rozporządzenie [8] jako przepis tymczasowy formalnie obowiązywał do końca 2004 roku, niemniej przepisy zawarte w tym Rozporządzeniu były stosowane przez Państwową Inspekcję Ochrony Środowiska aż do sierpnia 2008 roku na mocy corocznych rozporządzeń Głównego Inspektora Ochrony Środowiska (np. [9])



Substancje te figurują obecnie w wykazie zamieszczonym w Rozporządzeniu [2]. Pozostałe z 33 substancji wymienionych poprzednio w wykazie [5 i 6], a obecnie w [2 i 7] - to substancje szkodliwe będące odpadami z przemysłu chemicznego (antracen, benzen, polibromowane fenole, C<sub>10-13</sub>-chloroalkany, 1,2-dichloroetan, ftalan-bis(1,2-dichloroheksylu), fluoranten, naftalen, nonylofenole, oktylofenole, trichlorobenzeny). Charakterystyki wszystkich substancji priorytetowych zamieszczone są w [10]. Lista ww. substancji wg projektu poprawek [11] do Dyrektywy Wodnej została rozszerzona o kolejne substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego - Załącznik nr 5 Dyrektywy 2000/60/WE [2].

Z powyższego wynika, że obecnie już prawnie poza substancjami priorytetowymi wyspecyfikowanymi w [2] badać należy także substancje, które są wymienione w Załączniku VIII do [1]: arsen, cyjanki, środki powierzchniowo czynne i oleje mineralne (indeks oleju mineralnego) oraz w Załączniku nr 5 w [2]: arsen, bar, bor, Cr<sup>6+</sup>, chrom ogólny, miedź, związki fenolowe, węglowodory ropopochodne, glin, cyjanki, molibden, selen, srebro, tal, tytan, wanad, antymon, fluorki, beryl, kobalt, cyna. Mamy zatem swoisty dwugłos, bowiem część substancji wytypowanych do badania figuruje w wykazie zanieczyszczeń [1, Załącznik VIII] i w wykazie substancji priorytetowych [2, 5, 6].

Wynika to zapewne z tego, iż część określił substancji wskazanych jako zanieczyszczenia w [1, Załącznik VIII] określona była bardzo ogólnikowo (np. badania związków fosforoorganicznych i cynoorganicznych bądź substancji biotycznych).

Wskutek tego aż do ukazania się Rozporządzenia [2] w Polsce nie było wiadomo dokładnie, co badać. Dopiero Rozporządzenie [2] przewiduje badanie wszystkich 33 substancji priorytetowych wyszczególnionych w Załączniku nr 8 w [2], podając ich wartości graniczne (tzw. NJ - normy jakości).

Dodatkowo w Załączniku nr 8 w [2] wyspecyfikowano jako wskaźniki zanieczyszczeń takie substancje, jak: tetrachlorometan, aldryna, dieldryna, endryna, izodryna, DDT, DDT całkowity, trichloroetylen i tetrachloroetylen, mogące występować w wodzie.

## Jak badać?

### *Jak badać celem dokonania oceny stanu ekologicznego wód?*

#### *Biologiczne elementy jakości*

Elementy biologiczne jakości środowiska wodnego należy badać według obowiązujących norm międzynarodowych lub według takich norm międzynarodowych lub krajowych, które zapewniają zebranie danych o równoważnej jakości naukowej i pełnej porównywalności. Obowiązują normy europejskie EN i ISO bądź też normy o podwójnym oznakowaniu EN ISO. Przykłady takich norm cytujemy w wykazie literatury [12-17].

#### *Hydromorfologiczne elementy jakości*

Powinny być one oznaczane także według obowiązujących norm EN i ISO.

#### *Elementy fizyczno-chemiczne*

Zestawienie podstawowych norm do oznaczania wskaźników fizyczno-chemicznych jakości środowiska wodnego służących do sporządzenia charakterystyki ogólnej zamieszczono w bibliografii [18-25]. Substancje priorytetowe powinny wg [1] być oznaczane wg procedur, które są opisane w najnowszych publikacjach naukowych poświęconych badaniom stężeń tych substancji w środowisku wodnym [1] lub wg środowiskowych norm jakości [7].

### *Jak badać celem dokonania oceny stanu chemicznego wód?*

Metodyki oznaczeń, jakie powinny być stosowane w celu zebrania danych do chemicznej oceny stanu wód - jeżeli chodzi o substancje wyspecyfikowane dawniej w [8 - Załącznik IV] oraz obecnie w [2 - Załącznik nr 5 i 8] - były i są jednoznacznie wskazane. W pozostałych przypadkach oznaczenia powinny być prowadzone - co jest oczywiste - wg procedur opisanych w najnowszych publikacjach naukowych przedstawiających wyniki oznaczeń stężeń danych substancji w środowisku wodnym.

## Jak oceniać?

### *Jak oceniać stan ekologiczny wód?*

Ocena elementów biologicznych jakości środowiska powinna być dokonywana przez porównanie ustaleń monitoringowych z warunkami całkowicie niezakłóconymi [1], jakie są lub powinny być w badanym akwenu lub w akwenach będących odpowiednikami (analogami) akwenów badanych. Niekiedy stanowi to problem, bowiem trudno jest ustalić, jakie warunki są warunkami niezakłóconymi. W tej sytuacji nie pozostaje nic innego, jak odwołać się do porównania jakości środowiska danego akwenu do wyników oceny poszczególnych elementów biologicznych w środowisku wodnym podobnego typu.

Przy ocenie niektórych elementów biologicznych można skorzystać lub przynajmniej się posłużyć klasyfikacją jakości i kryteriami oceny środowiska wodnego podanymi w [8] oraz w [2], gdzie zamieszczone są kryteria oceniania: fitoplanktonu (wg „indeksu saprobowości fitoplanktonu”), peryfitonu (wg „indeksu saprobowości peryfitonu”) oraz makrobezkręgowców bentosowych (wg „indeksu nieróżnorodności” i „indeksu biotycznego”). Wartości tych wskaźników pozwalają na różnicowanie jakości środowiska wodnego w klasach od I do V [2]. W każdej z klas jakości wód przypisano odpowiadający jej stan ekologiczny [2 - Załącznik nr 6].

Ocena hydromorfologicznych elementów jakości - zarówno jeżeli chodzi o reżim pływów (przepływów) wód, jak i warunki morfologiczne - polega na ustaleniu, czy



przepływy wód słodkich oraz kierunek i prędkość dominujących prądów, a także jakość dna oraz jakość stref intensywnego ruchu wód - przy braku zmienności głębokości - odpowiadają całkowicie lub prawie całkowicie warunkom niezakłóconym [1] lub są do nich zbliżone [2].

W przypadku fizyczno-chemicznych elementów jakości służących do sporządzania charakterystyki ogólnej, a więc: temperatury, parametrów charakteryzujących bilans tlenowy i przezroczystość, a także stężenia substancji biogenych - należy je klasyfikować wg kryteriów [2], podobnie jak i znaczną część spotykanych w morskich ekosystemach wodnych substancji będących zanieczyszczeniami. Kryteria w [2] pozwalają na określenie pięciu klas jakości środowiska wodnego, co umożliwi dokonanie oceny jego jakości. Część z substancji priorytetowych figurujących w [2 - Załącznik nr 5] może być poddana także takiej klasyfikacji.

Podobna 5-stopniowa klasyfikacja była zamieszczona poprzednio w [8]. Również w [8, tab. 1] zamieszczono wykaz kilku substancji priorytetowych (a w szczególności dotyczy to kadmu, ołowiu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych), które mogą być poddane takiej klasyfikacji, a których nie zamieszczono w [2 - Załącznik nr 5].

Dotyczy to bardzo niewielkiej liczby spośród 33 substancji priorytetowych. Jak się wydaje, można byłoby w przypadku 6 z nich posiłkować się pomocniczo przy klasyfikowaniu jakości wód normami dopuszczalnych stężeń, w jakich mogą one występować w oczyszczonych ściekach przemysłowych wprowadzanych do wód [11, tab. 1]. Autorzy niniejszej pracy uważają jednak, że ewentualne odwoływanie się do standardów przedstawionych w [11] w przypadku oceny środowiska morskiego jest nieuprawnione.

Istniejące przepisy utrudniają jednoznaczne określenie zanieczyszczenia badanego środowiska wodnego - a szczególnie morskiego - przez substancje priorytetowe. Aby rozwiązać ten problem, autorzy niniejszej pracy uważają, że należy się w tym przypadku odwołać do [1], gdzie przyjmuje się, iż w środowisku będącym w stanie bardzo dobrym stężenia wszystkich substancji priorytetowych powinny być bliskie zeru lub co najmniej poniżej granicy ich wykrywalności przy użyciu najczęściej stosowanych i najbardziej zaawansowanych technik analitycznych.

W przypadku dobrego stanu środowiska stężenia te nie mogą przekraczać norm (tzw. NJ - norm jakościowych) ustanowionych zgodnie z procedurą określoną w [1, pkt 1.2.6]. Takie normy ustala każde państwo członkowskie.

Jak zaznaczono powyżej, obecnie w Polsce wykaz substancji priorytetowych podano w [2]. Normy (kryteria klasyfikacyjne), a w szczególności dopuszczalne stężenia NJ substancji priorytetowych podane są w [2 i 7]. Dodatkowe dane toksykologiczne są przedstawione w [10]. W przypadku innych substancji zanieczyszczających oprócz wymienionych najpierw w [2 i 7], a później w [1], zdaniem autorów niniejszej pracy, do oceny środowiska wodnego należałoby stosować kryteria toksykologiczne.

## Jak oceniać stan chemiczny wód?

Kryteria zamieszczone w [2, Załączniki nr 3, 4 oraz 5] są aktualnie obowiązującymi w Polsce kryteriami przyjętymi do oceny stanu chemicznego wód dla substancji w nich wyspecyfikowanych. W przypadku innych substancji - zdaniem autorów niniejszej pracy - należy stosować kryteria toksykologiczne.

## Podsumowanie

Wprowadzenie Dyrektywy 2000/60/WE [1] oznaczało rewolucję, jeżeli chodzi o zasady oceniania jakości ekosystemów wodnych, które wcześniej w Polsce korzystały z kryteriów oceny jakości biotopu wg wartości kilkudziesięciu chemicznych wskaźników jakości wód [26-31] przy uwzględnianiu 3-4 lub nieco większej liczby tzw. kryteriów biologicznych, które często były tylko weryfikatorami oceny chemicznej [31]. Podobnie było zresztą także na świecie [32], choć już przed rokiem 2000 w kraju [33] i na świecie [34] proponowano przyjęcie kryteriów biologicznych za najważniejsze.

Autorzy niniejszej pracy uważają, że zasadniczymi kryteriami oceny jakości ekosystemu powinny być kryteria biologiczne. Jeżeli ekosystem jest stale zasiedlony przez typową dla tego ekosystemu ustabilizowaną oraz w pełni zdrową biocenozę, to biotop tego ekosystemu jest biotopem bardzo dobrej jakości. Należałoby tylko określić jego cechy (najważniejsze wskaźniki jakości biotopu) tak, by móc monitorować zachodzenie ewentualnych zmian jego jakości.

W [1] odstąpiono zatem od zasady wyznaczania jakości środowiska poprzez badanie przede wszystkim chemicznych wskaźników jakości wód. Niestety - zdaniem autorów niniejszej pracy - należy zwrócić uwagę na stopniowe odchodzenie od kanonu badania przede wszystkim wskaźników biologicznych poprzez kolejne zmiany przepisów zawartych w Dyrektywie Wodnej, wprowadzające coraz to większą liczbę substancji priorytetowych, czyli kolejnych chemicznych wskaźników jakości środowiska wodnego.

## Literatura

- [1] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej, 98 s, [http://www.mos.gov.pl/dzw/dokumenty/ramowa\\_dyrektywa\\_wodna.pdf](http://www.mos.gov.pl/dzw/dokumenty/ramowa_dyrektywa_wodna.pdf)
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. DzU 2008, Nr 162, poz. 1008.
- [3] Grasshoff K.: *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Weinheim - New York 1976, 318 s.
- [4] Poleszczuk G., Sitek S. i Wolnomiejski N.: *Selected chemical indicators of water quality in the near bottom layer of the Pomeranian Bay close to the mouth of the channel Świna between 1991-1994*. Baltic Coast. Zone, 2001, 5, 17-34.
- [5] Decyzja nr 2455/2001/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 20 listopada 2001 r. ustanawiająca wykaz priorytetowych substancji w dziedzinie polityki wodnej oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE. [http://www.mos.gov.pl/2strony\\_tematyczne/substancje\\_szczegolnie\\_szkodliwe/decyzja.pdf](http://www.mos.gov.pl/2strony_tematyczne/substancje_szczegolnie_szkodliwe/decyzja.pdf)

- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 10 listopada 2005 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej. DzU 2005, Nr 233, poz. 1987.
- [7] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywę Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. DzU 2004, Nr 32, poz. 284.
- [9] Pismo Głównego Inspektora Ochrony Środowiska Nr DN/073-01/2006/RM z dn. 1.02.2006 w sprawie podstawy prawnej dokonywania oceny jakości wód powierzchniowych dopuszczających stosowanie do oceny jakości wód powierzchniowych. Rozporządzenie 2004.
- [10] Charakterystyka substancji priorytetowych, Warszawa, październik 2004, 56 s, [http://www.mos.gov.pl/2strony\\_tematyczne/substancje\\_szczegolnie\\_szkodliwe/charakterystyka.pdf](http://www.mos.gov.pl/2strony_tematyczne/substancje_szczegolnie_szkodliwe/charakterystyka.pdf)
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. DzU 2004, Nr 168, poz. 1763.
- [12] PN-EN ISO 5667-16:2004, Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 16: Wytyczne dotyczące postępowania z próbkami do biotestów.
- [13] ISO 5667-3 1995, Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 3: Wytyczne w sprawie konserwacji i postępowania z próbkami.
- [14] PN-EN 15204:2006, Jakość wody. Wytyczne do oznaczania ilościowego fitoplanktonu z użyciem odwróconego mikroskopu (metoda Utermöhl).
- [15] PN-EN 27828:2001, Jakość wody. Metody pobierania próbek do badań biologicznych. Wytyczne do pobierania makrobentosu z użyciem siatki ręcznej.
- [16] PN-EN ISO 9391:2001, Jakość wody. Pobieranie próbek makrobentosu w głębokich wodach. Wytyczne dotyczące stosowania zestawów kolonizacyjnych oraz czerpaczy jakościowych i ilościowych.
- [17] PN-EN ISO 9391:2001, Jakość wody. Pobieranie próbek makrobentosu w głębokich wodach.
- [18] PN-EN 25813:1997, Jakość wody. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego. Metoda jodometryczna.
- [19] PN-EN 26777:1999, Jakość wody. Oznaczanie azotu azotynowego metodą spektrofotometryczną w zakresie od 0,001 mg/l.
- [20] PN-EN 1189:2000, rozdział 3 Jakość wody. Oznaczanie ortofosforanów rozpuszczonych metodą spektrometryczną z molibdenianem amonu w zakresie od 0,01 mg/l.
- [21] PN-EN 1189:2000, rozdział 6 Jakość wody. Oznaczanie fosforu ogólnego metodą spektrofotometryczną z molibdenianem amonu po utlenieniu nadtlenodwusiarczaniem (VI) w zakresie od 0,01 mg/l.
- [22] PN-EN ISO 11905-1:2001, Jakość wody. Oznaczanie azotu ogólnego metodą mineralizacji nadtlenodwusiarczaniem w zakresie od 0,25 mg/l.
- [23] PN-EN 1899-1:2002, Jakość wody - Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZT<sub>n</sub>) metodą rozcieńczenia w zakresie od 3 mg/l.
- [24] PN-EN 1899-2:2002, Jakość wody - Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZT<sub>n</sub>) metodą bez rozcieńczania próbki w zakresie od 0,6 mg/l do 6 mg/l.
- [25] PN-ISO 7150-1:2002, Jakość wody - Oznaczanie azotu amonowego metodą manualną spektrometryczną w zakresie od 0,01 mg/l.
- [26] Rozporządzenie (1975) Rady Ministrów z dn. 29 listopada 1975 r. w sprawie klasyfikacji wód, warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki, oraz kar pieniężnych za naruszenie tych warunków. DzU 1975, Nr 41, poz. 214.
- [27] Rozporządzenie (1987) Rady Ministrów z dn. 31 grudnia 1987 r. w sprawie klasyfikacji wód, warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki, oraz kar pieniężnych za naruszenie tych warunków DzU 1987, Nr 42, poz. 248.
- [28] Rozporządzenie (1991) Ministra Ochrony Środowiska z dn. 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakimi powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi. DzU 1991, Nr 116, poz. 503.
- [29] Dojlido J., Woyciechowska J. i Stojda A.: *Indeks jakości wody*. Gosp. Wodna, 1983, **45**(10), 310-316.
- [30] Stojda A., Dojlido J. i Woyciechowska J.: *Ocena stanu czystości wód za pomocą indeksu jakości wody*. Gosp. Wodna, 1985, **47**(12), 281-284.
- [31] Kudelska D., Cydzik D. i Soszka H.: *Wytyczne monitoringu podstawowego jezior*. Wyd. PIOŚ, Warszawa 1992, 34 ss.
- [32] Dojlido J. i Taboryska B.: *Monitoring jakości wód w różnych krajach świata*. Gosp. Wodna, 1990, **52**(9), 201-204.
- [33] Deptuła W., Hłyńczak A.J., Markiewicz D., Stosik M., Poleszczuk G. i Zieliński R.: *Badania nad nowym modelem oceny środowiska wodnego*. Mater. Konf. Uniw. Szczecińskiego, 1996, 19, 49-60.
- [34] *Freshwater Environmental Monitoring in Sweden*, Wiederholm T. (ed.), 1992, Wyd. Swedish University of Agricultural Sciences, Upsala, za: Kudelska D. i Soszka H., *Użytkowa i ekologiczna ocena oraz klasyfikacja wód - praktyka państw europejskich*. Ochr. Środow. Zasob. Natur., 1996, 9, 75-91.

## Marcin Pięłowski

Katedra Towaroznawstwa i Zarządzania Jakością  
Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa  
Akademia Morska  
ul. Morska 81-87, 81-225 Gdynia  
tel. 58 690 12 95, fax 58 620 67 01  
email: inka@am.gdynia.pl

# ZAPOBIEGANIE ZANIECZYSZCZENIOM W WYBRANYCH MIĘDZYNARODOWYCH KONWENCJACH MORSKICH

## POLLUTION PRESERVATION IN SELECTED INTERNATIONAL SEA CONVENTIONS

**Abstrakt:** W artykule przedstawiono definicję zanieczyszczenia (i związane z nią definicje substancji szkodliwej, zrzutu, zatapiania i spalania), a także postępowanie w zakresie zapobiegania zanieczyszczeniom w następujących konwencjach morskich: Konwencji Narodów Zjednoczonych o prawie morza, Międzynarodowej konwencji o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki (MARPOL), Konwencji o zapobieganiu zanieczyszczeniu mórz przez zatapianie odpadów i innych substancji, Międzynarodowej konwencji o odpowiedzialności cywilnej za szkody spowodowane zanieczyszczeniem olejami bunkrowymi, Międzynarodowej konwencji dotyczącej interwencji na morzu pełnym w razie zanieczyszczenia olejami, Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (Konwencji Helsińskiej), Konwencji dotyczącej ochrony środowiska morskiego Północno-Wschodniego Atlantyku oraz Porozumienia o ochronie małych waleni Bałtyku i Morza Północnego.

**Słowa kluczowe:** zanieczyszczenie, zapobieganie zanieczyszczeniom, konwencje morskie

**Abstract:** In the article the relation to the sustainable development, the term of the pollution (and the terms of the harmful substance, discharge, dumping, incineration) and action in the case of pollution preservation are presented. These issues regard following sea conventions: United Nations Convention on the Law of the Sea, International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL), Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter, International Convention on Civil Liability for Bunker Oil Pollution Damage, International Convention Relating to Intervention on the High Seas in Cases of Oil Pollution Casualties, Convention on The Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea Area (Helsinki Convention), The Convention for the Protection of the Marine Environment of the North East Atlantic and Agreement on the Conservation of Small Cetaceans of the Baltic and North Seas.

**Keywords:** pollution, pollution preservation, sea conventions

### Definicja „zanieczyszczenia” w konwencjach morskich

W *Konwencji Narodów Zjednoczonych o prawie morza* (art. 1, pkt 4) określono „zanieczyszczenie środowiska morskiego” jako „takie bezpośrednie lub pośrednie wprowadzanie przez człowieka substancji lub energii do środowiska morskiego, łącznie z estuariami, które powoduje lub może powodować takie szkodliwe następstwa, jak: szkody wyrządzone żywym zasobom i życiu w morzu, niebezpieczeństwa dla zdrowia człowieka, przeszkody w działalności na morzu, w tym w poławianiu i w innych zgodnych z prawem sposobach korzystania z morza, obniżanie jakości użytkowej wody morskiej i pogarszanie warunków wypoczynku”. W pkt. 5 natomiast podano także definicję „zatapiania” - wg *Konwencji* jest to „umyślne usuwanie odpadów i innych materiałów ze statków morskich, statków powietrznych, platform lub innych konstrukcji zbudowanych na morzu”, a także umyślne niszczenie ww. obiektów [1].

W *Międzynarodowej konwencji o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki (MARPOL)* podano definicję „substancji szkodliwej” - jest to „jakakolwiek substancja, która, jeśli zostanie wprowadzona do morza, może spowodować powstanie niebezpieczeństwa dla zdrowia ludzkiego albo zagrożenie dla żywych zasobów i życia w morzu, pogarszać walory rekreacyjne lub też utrudniać inne zgodne z prawem użytkowanie morza”, a także jakakolwiek substancja podlegająca kontroli na podstawie przepisów tej *Konwencji* (art. 2, pkt 2). Podano również definicję zrzutu, odnoszącą się do substancji szkodliwych lub wycieków zawierających takie substancje; zrzut oznacza „każde usunięcie takich substancji ze statku i obejmuje każde ich przedostanie się do morza, pozbycie, rozlewanie, cieknięcie, pompowanie, wydzielanie lub opróżnianie” (art. 2, pkt 3a) [2].

W *Konwencji o zapobieganiu zanieczyszczeniu mórz przez zatapianie odpadów i innych substancji* podano definicję zatapiania, jest to „każde rozmyślne usuwanie do morza odpadów lub innych substancji ze statków, samolotów, platform lub innych urządzeń umieszczonych w morzu” lub zatapianie ich samych (art. 3, ust. 1a). Pod pojęciem „odpadów i innych substancji” *Konwencja* rozumie „materiały i substancje wszelkiego typu, postaci i rodzaju” (art. 3, ust. 4) [3].

*Międzynarodowa konwencja o odpowiedzialności cywilnej za szkody spowodowane zanieczyszczeniem olejami bunkrowymi* definiuje szkodę spowodowaną zanieczyszczeniem jako „szkodę lub stratę spowodowaną poza statkiem przez zanieczyszczenie na skutek wycieku lub wypuszczenia oleju bunkrowego<sup>1</sup> ze statku, gdziekolwiek taki wyciek lub wypuszczenie może nastąpić (...)” (art. 1, ust. 9) [4].

*Międzynarodowa konwencja dotycząca interwencji na morzu pełnym w razie zanieczyszczenia olejami* nie podaje definicji zanieczyszczenia, jednakże ponieważ dotyczy zanieczyszczania olejami, pod pojęciem oleju rozumie się „ropę naftową, paliwo olejowe, olej dieslowy i olej smarowy” (art. 2, ust. 3) [5].

*Konwencja o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (Konwencja Helsińska)* podaje definicję zanieczyszczenia jako „wprowadzanie przez człowieka, bezpośrednio lub pośrednio do morza, łącznie z ujściami rzek, substancji lub energii, które mogą stwarzać zagrożenie dla zdrowia człowieka, niszczyć żywe zasoby i morskie ekosystemy, stwarzać utrudnienie w dozwolonym użytkowaniu morza łącznie z rybołówstwem, pogarszać jakość użytkowanej wody morskiej oraz prowadzić do zmniejszenia walorów rekreacyjnych morza” (art. 2, ust. 1). *Konwencja* podaje także definicję zanieczyszczenia ze źródeł lądowych (art. 2, ust. 2). Przez „przypadek zanieczyszczania” rozumie się „zdarzenie lub szereg zdarzeń o wspólnej genezie, które powodują lub mogą spowodować wylanie się oleju lub innych szkodliwych substancji i które stwarzają lub mogą stworzyć zagrożenie dla środowiska morskiego Morza Bałtyckiego lub linii brzegowej” albo interesów stron *Konwencji* i które wymagają działań ratunkowych lub innych (art. 2, ust. 9). Zatapianie, podobnie jak w przypadku poprzedniej *Konwencji*, oznacza „rozmyślne usunięcie do morza lub na dno morskie odpadów lub innych materiałów ze statków, z innych wykonanych przez człowieka konstrukcji na morzu albo ze statków powietrznych”. Zatapianie to także usunięcie do morza samych statków lub konstrukcji wykonanych przez człowieka albo statków powietrznych (art. 2, ust. 3). Pod pojęciem spalania rozumie się „rozmyślne palenie odpadów lub innych materiałów na morzu w celu ich termicznego zniszczenia” (art. 2, ust. 5). *Konwencja* podaje także definicję oleju jako ropy naftowej w każdej postaci, łącznie z surową ropą naftową, olejem paliwowym, szlamem, odpadami olejowymi i produktami rafinacji (art. 2, ust. 6), substancji

szkodliwej jako każdej substancji wprowadzonej do morza i powodującej zanieczyszczenie (art. 2, ust. 7) oraz substancji niebezpiecznej jako substancji szkodliwej, która jest trwała, toksyczna lub akumuluje się biologicznie (art. 2, ust. 8) [6].

*Konwencja dotycząca ochrony środowiska morskiego Północno-Wschodniego Atlantyku* podaje definicję zanieczyszczenia jako „wprowadzenie przez człowieka, bezpośrednio lub pośrednio, substancji lub energii do obszaru morskiego, co skutkuje lub może skutkować zagrożeniem zdrowia ludzkiego, uszkodzeniem zasobów żywych i ekosystemów morskich, zniszczeniem jego walorów lub zakłóceniem innych dozwolonych sposobów wykorzystania morza” (art. 1, pkt d). Podano także podobną jak w przypadku poprzednich konwencji definicję zatapiania. Oznacza ono „każde rozmyślne usunięcie do morza na obszarze morskim odpadów i innych materiałów” ze statków lub statków powietrznych lub ich samych (art. 1, pkt f). Natomiast spalanie oznacza „każde rozmyślne palenie odpadów lub innych materiałów na obszarze morskim w celu ich termicznego zniszczenia” (art. 1, pkt h) [7].

### Konwencja Narodów Zjednoczonych o prawie morza

W *Konwencji Narodów Zjednoczonych o prawie morza* stwierdzono, że państwa nadbrzeżne mają prawo do wydawania aktów prawnych, dotyczących ochrony środowiska danego państwa oraz zapobiegania, zmniejszania i kontroli zanieczyszczeń (art. 21, ust. 1, pkt f). *Konwencja* zobowiązuje statki, korzystające z przejścia tranzytowego, do przestrzegania międzynarodowych przepisów, procedur i praktyk w zakresie zapobiegania, zmniejszania i kontroli zanieczyszczeń, pochodzących ze statków (art. 39, ust. 2, pkt b). Państwa położone nad cieśninami mogą stosować międzynarodowe przepisy odnośnie do spuszczenia w cieśninie oleju, odpadów olejowych i innych szkodliwych substancji (art. 42, ust. 1, pkt b). Zaznacza się także, że państwa położone nad cieśniną i korzystające z niej powinny współpracować w ramach zapobiegania, zmniejszania i kontroli zanieczyszczeń powodowanych przez statki (art. 43, pkt b). Państwo nadbrzeżne nie może utrudniać układania i konserwowania kabli i rurociągów w szelfie kontynentalnym, jeśli nie zagraża to środowisku (art. 79, ust. 2).

Zgodnie z art. 194 sygnatariusze *Konwencji* powinni stosować indywidualnie lub wspólnie wszelkie środki konieczne do zapobiegania, zmniejszania i kontroli zanieczyszczeń środowiska morskiego z jakiegokolwiek źródła, z wykorzystaniem najlepszych dostępnych sposobów. Środki te mają na celu zmniejszenie w jak największym zakresie:

- wprowadzania toksycznych, szkodliwych lub niebezpiecznych substancji (szczególnie o trwałym charakterze) ze źródeł lądowych, z atmosfery i poprzez atmosferę lub przez zatapianie,
- zanieczyszczenia ze statków, instalacji i urządzeń stosowanych do badania i eksploatacji zasobów dna morskiego i jego podziemia (oraz innych instalacji i urządzeń) poprzez zapobieganie wypadkom i likwidację zagrożeń, zapewnienie bezpieczeństwa prac na mo-

<sup>1</sup> olej bunkrowy - „każdy węglowodorowy olej mineralny, łącznie z olejem smarowym, używany lub który ma być używany jako paliwo lub napęd statku oraz wszelkie pozostałości takiego oleju” (art. 1, ust. 5 *Międzynarodowej konwencji o odpowiedzialności cywilnej za szkody spowodowane zanieczyszczeniem olejami bunkrowymi*) [4].

rze, zapobieganie zrzutom oraz odpowiednie projektowanie, budowę, wyposażenie, eksploatację statków i dobór ich załóg.

Prowadzona przez dane państwa pod ich jurysdykcją lub kontrolą działalność nie może wyrządzać szkody innym państwom, ich środowisku morskemu - przez zanieczyszczenie - ani też powodować zakłóceń w działalności prowadzonej przez inne państwa. Do zapobiegania, zmniejszania i kontroli zanieczyszczeń należy stosować takie środki, które są konieczne dla ochrony i zachowania rzadkich lub wrażliwych ekosystemów, ryb czy innych form życia w morzu.

Państwa - sygnatariusze *Konwencji* powinny popierać programy pomocy dla państw rozwijających się w celu ochrony i zachowania środowiska morskiego oraz zapobiegania, zmniejszania i kontroli zanieczyszczeń (art. 202, pkt a). Są także zobowiązane do dokonywania ciągłych obserwacji, pomiarów, oceny i analizy zagrożeń lub następstw zanieczyszczenia środowiska morskiego, a także nadzoru wszelkiej działalności w celu określenia, czy może ona spowodować zanieczyszczenie (art. 204, ust. 1 i 2).

Kolejne artykuły odnoszą się do możliwości wydawania przez poszczególne państwa aktów prawnych dotyczących zapobiegania, zmniejszania i kontroli zanieczyszczeń środowiska morskiego. Dotyczą one następujących źródeł zanieczyszczeń:

- ze źródeł lądowych, łącznie z rzekami, estuariami, rurociągami i urządzeniami odprowadzającymi wodę (art. 207 i 213),
- powstających w następstwie działalności prowadzonej na dnie morskim sztucznych wyspach, instalacjach i konstrukcjach, które podlegają jurysdykcji państwowej (art. 208 i 214),
- powstających w wyniku działalności prowadzonej w tzw. „obszarze”<sup>2</sup> (art. 209 i 215),
- powstających w następstwie zatapiania (art. 210 i 216),
- ze statków (art. 211, 219, 221),
- z atmosfery lub poprzez atmosferę (art. 212 i 222),
- obszarów pokrytych lodem (art. 234).

Artykuły: 217, 218 i 220 odnoszą się do zapewnienia wykonania przepisów *Konwencji* przez, kolejno: państwa bandery, państwa portu i państwa nadbrzeżne. Poza aktami prawnymi państwa mogą stosować także inne środki i dążyć do ustanawiania globalnych i regionalnych norm, standardów, metod i procedur celem zapobiegania, zmniejszania i kontroli zanieczyszczeń środowiska morskiego (art. 207-212, 234).

W art. 145 zaznaczono, iż w odniesieniu do tzw. „obszaru” powołana przez *Konwencję* Międzynarodowa Organizacja Dna Morskiego przyjmuje zasady, których celem jest „zapobieganie, zmniejszanie i kontrola zanieczyszczenia środowiska morskiego oraz innych niebezpieczeństw dla tego środowiska, łącznie z wybrzeżem, przez zapobieganie zakłócaniu równowagi ekologicznej w środowisku morskim, ze szczególnym zwróceniem uwagi na potrzebę zabezpiecze-

nia przed szkodliwymi skutkami działalności, takiej jak wiercenie, bagrowanie, pogłębianie, zatapianie odpadów, budowa i obsługa lub konserwacja instalacji, rurociągów i innych urządzeń związanych z taką działalnością” oraz „ochrona i zachowanie zasobów naturalnych obszaru i zapobieganie wyrządzaniu szkody florze i faunie środowiska morskiego” [1].

### Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki (MARPOL)

W nazwie *Konwencji* jest mowa o zapobieganiu zanieczyszczeniom. Jednak sama konwencja ma charakter ogólny, zaś szczegółowe wymagania podano w załącznikach.

We wprowadzeniu do *Konwencji* zaznaczono, iż istnieje świadomość, że rozmyślne, spowodowane niedbalstwem lub przypadkowe usunięcie ze statków oleju lub innych substancji szkodliwych stanowi poważne źródło zanieczyszczenia. Wspomniano także, że strony *Konwencji* pragną doprowadzić do całkowitego wyeliminowania umyślnego zanieczyszczenia środowiska morskiego olejami i innymi substancjami szkodliwymi oraz do zmniejszenia przypadkowego zrzutu tych substancji.

W art. 1 *Konwencji* strony zobowiązują się do stosowania jej postanowień i załączników w celu zapobiegania zanieczyszczeniu środowiska morskiego przed zrzutami szkodliwych substancji lub wyciekami zawierającymi takie substancje.

W załącznikach do *Konwencji* podano szczegółowe wymagania dotyczące następujących zagadnień:

- załącznik I - Przepisy o zapobieganiu zanieczyszczeniu olejami,
- załącznik II - Przepisy o zapobieganiu zanieczyszczeniu szkodliwymi substancjami przewożonymi luzem,
- załącznik III - Przepisy o zapobieganiu zanieczyszczeniu szkodliwymi substancjami przewożonymi morzem w opakowaniach,
- załącznik IV - Przepisy o zapobieganiu zanieczyszczeniu ściekami ze statków,
- załącznik V - Przepisy o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza śmieciami ze statków,
- załącznik VI - Przepisy o zapobieganiu zanieczyszczeniu powietrza przez statki [2].

### Konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu mórz przez zatapianie odpadów i innych substancji

Podobnie jak w przypadku *Konwencji MARPOL* także i tutaj zwrot „zapobieganie zanieczyszczeniom” jest już w nazwie *Konwencji*. We wprowadzeniu do niej zaznaczono, że państwa mają prawo do eksploataowania swoich zasobów, stosownie do swej polityki odnośnie do środowiska, ale działalność prowadzona w zakresie ich jurysdykcji lub pod ich kontrolą nie może powodować szkód w środowisku innych państw lub poza zasięgiem ich jurysdykcji.

W dalszej części wprowadzenia do *Konwencji* stwierdzono, że zanieczyszczenie mórz pochodzi z wielu źródeł, tzn. może być wynikiem zatapiania, a także zrzutów poprzez atmosferę, rzeki, zalewy, wyloty kanalizacyjne, rurociągi.

<sup>2</sup> obszar - dno mórz i oceanów oraz ich podziemie, znajdujące się poza granicami jurysdykcji państwowej (art. 1, pkt 1 *Konwencji Narodów Zjednoczonych o prawie morza*) [1].

Zaleca się, aby państwa stosowały najlepsze dostępne środki w celu zapobiegania temu zanieczyszczeniu oraz opracowały środki i metody umożliwiające redukcję odpadów.

Zaznacza się także, iż należy szybko podjąć działalność zmierzającą do zwalczania zanieczyszczenia mórz przez zatapianie odpadów, nie zaniedbując także poszukiwania metod zwalczania innych źródeł zanieczyszczenia mórz.

*Konwencja* zachęca do polepszania ochrony środowiska morskiego przez zawieranie odpowiednich porozumień, które by ją uzupełniały. W art. 1 zaznaczono, iż umawiające się strony indywidualnie lub wspólnie będą podejmować działania mające na celu zapobieganie zanieczyszczeniu mórz przez zatapianie odpadów i innych substancji, które mogą „zagrozić zdrowiu ludzkiemu, wyrządzać szkodę zasobom żywym, florze i faunie morskiej, pogarszać warunki rekreacyjne lub utrudniać wszystkie inne prawnie dopuszczalne sposoby użytkowania morza”.

Zgodnie z art. 2, strony mają podejmować indywidualnie i wspólnie, przy wykorzystaniu możliwości naukowych, technicznych i ekonomicznych, odpowiednie środki w celu zapobiegania zanieczyszczeniu mórz przez zatapianie i będą uzgadniać politykę w tej dziedzinie.

W art. 4 postanowiono, że każda strona przystępująca do *Konwencji* ma obowiązek zabronić zatapiania odpadów i innych substancji wymienionych w załączniku I (są to np.: związki organiczne halogenów, rtęć i związki rtęci, kadm i związki kadmu) - ust. 1, pkt a).

Zgodnie z ust. 1, pkt b) tego artykułu zatapianie odpadów lub innych substancji wymienionych w załączniku 2 wymaga specjalnego zezwolenia (są to np.: arsen, beryl, chrom, miedź i ich związki).

W ust. 2 art. 4 wspomniano o kryteriach, jakie powinny być brane pod uwagę przy wydawaniu zezwolenia na zatapianie odpadów i innych substancji (są one wymienione w załączniku 3 i obejmują: charakterystykę i składniki substancji, charakterystykę i metody zatapiania oraz uwagi i warunki ogólne).

W art. 12 zaznaczono, iż strony zobowiązują się popierać wszystkie działania podejmowane przez organizacje międzynarodowe mające na celu ochronę środowiska morskiego przed zanieczyszczeniami przez: węglowodory (łącznie z produktami ropy naftowej) i ich odpady, inne szkodliwe lub niebezpieczne substancje przewożone przez statki w celach innych niż zatopienie, odpady z eksploatacji statków, samolotów, platform i innych urządzeń umieszczonych w morzu, zanieczyszczenia radioaktywne, składniki broni chemicznej i biologicznej, odpady i inne substancje pochodzące bezpośrednio lub pośrednio z prac poszukiwawczych, eksploatacji i przetwarzania w morzu mineralnych zasobów dna morskiego [3].

### **Międzynarodowa konwencja o odpowiedzialności cywilnej za szkody spowodowane zanieczyszczeniem olejami bunkrowymi**

We wstępie do *Konwencji* sygnatariusze zobowiązują się do podejmowania wszelkich niezbędnych środków dla zapobiegania, ograniczania i kontroli zanieczyszczenia środowi-

ska morskiego. *Konwencja* ma zastosowanie w przypadku: szkód spowodowanych zanieczyszczeniem powstałych na terenie państwa-strony *Konwencji*, łącznie z morzem terytorialnym oraz w jego wyłącznej strefie ekonomicznej, a także stosowania środków zapobiegawczych przedsięwziętych w celu zapobieżenia takiej szkodzi lub jej zmniejszeniu (art. 2) [4].

### **Międzynarodowa konwencja dotycząca interwencji na morzu pełnym w razie zanieczyszczenia olejami**

Państwa będące stronami *Konwencji* we wstępie podkreślają swoją świadomość potrzeby ochrony interesów swoich obywateli przed poważnymi konsekwencjami wypadków morskich, wynikłymi z niebezpieczeństwa zanieczyszczenia olejami morza i wybrzeży. Przekonane są także, iż w takim przypadku należy zastosować specjalne środki.

W art. 1 podkreśla się, że strony *Konwencji* mogą zastosować na morzu pełnym<sup>3</sup> środki konieczne do zapobieżenia, złagodzenia lub usunięcia poważnego i bezpośredniego niebezpieczeństwa grożącego ich wybrzeżom lub związanym z tym interesom - na skutek zanieczyszczenia lub zagrożenia zanieczyszczeniem morza w następstwie wypadku morskiego<sup>4</sup> albo działań związanych z takim wypadkiem [5].

### **Konwencja o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (Konwencja Helsińska)**

We wprowadzeniu do *Konwencji* strony stwierdzają, iż są świadome, że postępuje zanieczyszczenie Morza Bałtyckiego. W art. 3, ust. 1 strony *Konwencji* deklarują, iż będą podejmowały indywidualnie lub wspólnie środki zapobiegające lub eliminujące zanieczyszczenia, a także będą popierać stosowanie Najlepszej Praktyki Ekologicznej<sup>5</sup> i Najlepszej Dostępnej Technologii<sup>6</sup> - art. 3, ust. 3. Strony zobowiązują się do zapobiegania i eliminowania zanieczyszczenia środowiska Morza Bałtyckiego, które powstają w wyniku działania substancji szkodliwych (art. 5). Strony deklarują także podjęcie właściwych środków, jeśli ciek wodny może wprowadzić zanieczyszczenie do Morza Bałtyckiego, by zapobiec takiemu zanieczyszczeniu lub je wyeliminować (art. 6, ust. 4).

Zgodnie z art. 8, ust. 1 strony *Konwencji* w celu ochrony Morza Bałtyckiego przed zanieczyszczeniem ze statków będą stosowały środki przewidziane w załączniku IV, doty-

<sup>3</sup> morze pełne - „wszelkie części morza nienależące do morza terytorialnego ani do państwowych wód wewnętrznych” (art. 1 *Konwencji o morzu pełnym*) [8].

<sup>4</sup> wypadek morski - „zderzenie statków, wejście na brzeg lub mieliznę albo inny wypadek w żegludze, będący innym zdarzeniem na pokładzie lub na zewnątrz statku, powodujący szkodę materialną lub nieuchronną groźbę wyrządzenia szkody materialnej statkom lub ładunkowi” (art. 221, ust. 2 *Konwencja Narodów Zjednoczonych o prawie morza*) [1].

<sup>5</sup> Najlepsza Praktyka Ekologiczna to zastosowanie najwłaściwszej kombinacji różnych środków (w zakresie np.: systemów gromadzenia i usuwania, oszczędzania zasobów, recykulacji, odzyskiwania i ponownego użycia) - załącznik II, przepis 2, ust. 1 *Konwencji Helsińskiej* [6].

<sup>6</sup> Najlepsza Dostępna Technologia to najnowszy etap rozwoju procesów, urządzeń lub metod działania, wskazujących na przydatność w praktyce danego środka służącego do ograniczenia zrzutów (załącznik II, przepis 3, ust. 1 *Konwencji Helsińskiej*) [6].

czącym współpracy i pomocy w przeprowadzaniu dochodzeń przy zapobieganiu zanieczyszczeniom ze statków. Strony deklarują także podejmowanie specjalnych środków w celu zmniejszenia szkodliwych skutków oddziaływania statków turystycznych na Morze Bałtyckie (art. 9).

W kolejnych artykułach strony zobowiązują się wprowadzić zakaz spalania (art. 10) oraz zatapiania (art. 11) na obszarze Morza Bałtyckiego. Strony deklarują również podjęcie właściwych środków w celu zapobieżenia zanieczyszczeniu środowiska morskiego w wyniku prowadzenia badań lub eksploatacji dna i jego podłoża, a także deklarują odpowiedni stan gotowości do podjęcia w razie konieczności akcji interwencyjnych (art. 12, ust. 1).

W art. 14 strony deklarują podejmowanie właściwych środków w celu utrzymania odpowiedniej zdolności do działania i reagowania na przypadki zanieczyszczenia.

*Konwencja* zawiera następujące załączniki:

- załącznik I - Substancje szkodliwe,
- załącznik II - Kryteria stosowania Najlepszej Praktyki Ekologicznej i Najlepszej Dostępnej Technologii,
- załącznik III - Kryteria i środki dotyczące zapobiegania zanieczyszczeniu ze źródeł lądowych,
- załącznik IV - Zapobieganie zanieczyszczeniu ze statków,
- załącznik V - Wyjątki od ogólnego zakazu zatapiania odpadów i innych materiałów na obszarze Morza Bałtyckiego,
- załącznik VI - Zapobieganie zanieczyszczeniu z działalności przybrzeżnej,
- załącznik VII - Reagowanie na przypadki zanieczyszczenia [6].

### Konwencja dotycząca ochrony środowiska morskiego Północno-Wschodniego Atlantyku

We wstępie do *Konwencji* strony uznają, że niezbędne jest podejmowanie zgodnych działań na różnych poziomach celem zapobiegania i eliminowania zanieczyszczenia mórz. Strony *Konwencji* zobowiązują się do podejmowania wszelkich możliwych kroków w celu zapobiegania i eliminowania zanieczyszczeń i podejmowania w tym celu niezbędnych środków (art. 2, ust 1a). Strony zobowiązują się przyjmować programy i środki, które uwzględniają najnowsze osiągnięcia technologiczne i praktyki zaprojektowane dla zapobiegania i pełnej eliminacji zanieczyszczenia (art. 2, ust. 3a). Dlatego też podejmują indywidualne lub wspólne wysiłki w celu zapobiegania i eliminacji tychże zanieczyszczeń ze źródeł lądowych (art. 3), przez zatapianie lub spalanie (art. 4), ze źródeł oddalonych od brzegu (art. 5) oraz innych źródeł (art. 7). Celem realizacji tych zamierzeń do *Konwencji* załączono trzy załączniki:

- załącznik I - Zapobieganie oraz eliminacja zanieczyszczenia ze źródeł lądowych,
- załącznik II - Zapobieganie oraz eliminacja zanieczyszczenia przez zatapianie i spalanie,
- załącznik III - Zapobieganie oraz eliminacja zanieczyszczenia ze źródeł oddalonych od brzegu [1].

### Porozumienie o ochronie małych waleń Bałtyku i Morza Północnego

We wstępie do *Porozumienia* zaznaczono, iż umawiające się strony są świadome ogólnych zasad ochrony i odpowiedzialnego wykorzystywania zasobów naturalnych oraz że stosowane w tym celu środki zaradcze powinny być uzgadniane pomiędzy zainteresowanymi państwami celem zwiększenia ich skuteczności i uniknięcia powtarzania się prac. W ust. 2 każda strona zobowiązuje się do stosowania określonych w załączniku do *Porozumienia* środków ochrony, do których należy m.in. zapobieganie wpuszczaniu do morza substancji, które stanowią możliwe zagrożenie dla zdrowia zwierząt (załącznik, ust. 1) [9].

### Wnioski

1. W konwencjach podkreśla się związek pomiędzy globalnym i lokalnym aspektem zanieczyszczenia morza. Zmiany globalne są bowiem wynikiem powolnego, rozłożonego w czasie zanieczyszczenia - poprzez ciągłą emisję zanieczyszczeń (substancji i energii) zarówno ze źródeł lądowych, jak i znajdujących się na morzu.
2. Świadomość zagrożeń związanych z zanieczyszczeniem morza i zobowiązanie do podejmowania wysiłków w celu zapobiegania lub eliminowania zanieczyszczeń jest najczęściej deklarowana przez strony konwencji już we wstępie lub w pierwszych artykułach.
3. Nie każda konwencja podaje definicję zanieczyszczenia. Tam jednak gdzie one występują, są bardzo podobne do siebie. Niektóre konwencje podają także definicję substancji szkodliwej, zrzutu, zatapiania i spalania.
4. Najbardziej ogólne podejście do zapobiegania zanieczyszczeniom przedstawiono w *Konwencji Narodów Zjednoczonych o prawie morza*.
5. *Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki (MARPOL)* ma także charakter ogólny, jednak w załącznikach do niej zawarto szczegółowe wymagania dotyczące zapobiegania zanieczyszczeniom: olejami, szkodliwymi substancjami przewożonymi luzem, szkodliwymi substancjami przewożonymi morzem w opakowaniach, ściekami ze statków, śmieciami ze statków, powietrza przez statki.
6. Szczegółowe wymagania odnośnie do zapobiegania zanieczyszczeń zawarto też w *Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (Konwencji Helsińskiej)*. Dotyczą one: substancji szkodliwych, kryteriów stosowania Najlepszej Praktyki Ekologicznej i Najlepszej Dostępnej Technologii, kryteriów i środków dotyczących zapobiegania zanieczyszczeniu ze źródeł lądowych, zapobiegania zanieczyszczeniu ze statków, wyjątków od ogólnego zakazu zatapiania odpadów i innych materiałów na obszarze Morza Bałtyckiego, zapobiegania zanieczyszczeniu z działalności przybrzeżnej i reagowania na przypadki zanieczyszczenia.
7. *Konwencja dotycząca ochrony środowiska morskiego Północno-Wschodniego Atlantyku* zawiera również załączniki ze szczegółowymi wymaganiami. Dotyczą one



zapobiegania oraz eliminacji zanieczyszczenia: ze źródeł lądowych, przez zatapianie i spalanie oraz ze źródeł oddalonych od brzegu.

## Literatura

- [1] *Konwencja Narodów Zjednoczonych o prawie morza*, sporządzona w Montego Bay dnia 10 grudnia 1982 r. DzU 1982, Nr 59, poz. 543.
- [2] *Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki (MARPOL)*, sporządzona w Londynie dnia 2 listopada 1973 r. DzU 1987, Nr 17, poz. 101.
- [3] *Konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu mórz przez zatapianie odpadów i innych substancji*, sporządzona w Moskwie, Waszyngtonie, Londynie i Meksyku dnia 29 grudnia 1972 r. DzU 1984, Nr 11, poz. 46.
- [4] *Międzynarodowa Konwencja o odpowiedzialności cywilnej za szkody spowodowane zanieczyszczeniem olejami bunkrowymi*, sporządzona w Londynie 23 marca 2001 r. DzU 2008, Nr 148, poz. 939.
- [5] *Międzynarodowa konwencja dotycząca interwencji na morzu pełnym w razie zanieczyszczenia olejami*, sporządzona w Brukseli dnia 29 listopada 1969 r. DzU 1976, Nr 35, poz. 207.
- [6] *Konwencja o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (II Konwencja Helsińska)*, sporządzona w Helsinkach dnia 9 kwietnia 1992 r. DzU 2000, Nr 28, poz. 346.
- [7] *Konwencja dotycząca ochrony środowiska morskiego Północno-Wschodniego Atlantyku*, sporządzona w Paryżu dnia 22 września 1992 r.
- [8] *Konwencja o morzu pełnym*, sporządzona w Genewie dnia 29 kwietnia 1958 r. DzU 1963, Nr 33, poz. 187.
- [9] *Porozumienie o ochronie małych waleń Bałtyku i Morza Północnego*, sporządzone w Nowym Jorku dnia 17 marca 1992 r. DzU 1999, Nr 96, poz. 1108.

## Andrzej Kłos

Zakład Badań Fizykochemicznych  
Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej  
Uniwersytet Opolski  
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole  
tel. 77 401 60 42  
email: aklos@uni.opole.pl

# ZASTOSOWANIE WSPÓŁCZYNNIKA WZBOGACENIA (*EF*) DO INTERPRETACJI WYNIKÓW BADAŃ BIOMONITORINGOWYCH

## APPLICATION OF ENRICHMENT FACTOR (*EF*) FOR INTERPRETATION OF THE RESULTS OF BIOMONITORING STUDIES

**Abstrakt:** Zbadano relacje między stężeniami mikro- i makropierwiastków zakumulowanych w porostach (*Hypogymnia physodes*), mchach (*Pleurozium schreberi*) i w glebie (próchnicy nadkładowej). Próbki pobrano w 5 miejscach na obszarze Borów Stobrawskich, położonych na północny wschód od miasta Opola (południowa Polska). Pierwiastki oznaczano metodą instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (37 pierwiastków) oraz absorpcyjnej spektrometrii atomowej (6 pierwiastków). W próbkach metodą spektrometrii gamma zbadano także aktywność  $^{137}\text{Cs}$ . Wskazano na prawdopodobne, liniowe zależności między stężeniami: Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Sr, Mo, Sb, I, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Tm, Yb, Ta, Th i U a stężeniem skandiu w porostach, mchach i w glebie. Do interpretacji wyników wykorzystano współczynnik wzbogacenia (*EF*).

**Słowa kluczowe:** porosty, mchy, gleba, biomonitoring, współczynnik wzbogacenia (*EF*)

**Abstract:** The relations between the concentrations of micro- and macroelements accumulated in lichens (*Hypogymnia physodes*), mosses (*Pleurozium schreberi*) and ground (soil humus) were discussed. The concentration of the elements was measured using the NAA analysis for 37 elements, and AAS for Cu, Cd and Pb. In addition, the activity of  $^{137}\text{Cs}$  in the samples was measured using gamma spectrometry. Probable linear relations were observed between the concentrations of Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Sr, Mo, Sb, I, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Tm, Yb, Ta, Th and U, and the concentration of scandium in lichens, mosses and soil. For data interpretation the Enrichment Factors (*EF*) were used.

**Keywords:** lichens, mosses, soil, biomonitors, Enrichment Factor (*EF*)

Interakcje pomiędzy komponentami ekosystemu są badane od dawna. Poszukiwane są wzajemne zależności między składem chemicznym lito-, hydro- i atmosfery a fauną i florą zasiedlającą ekosystemy [1-3]. Celem takich badań jest m.in. biomonitoring zanieczyszczenia powietrza, wód i gleby oraz ocena translokacji zanieczyszczeń poprzez kolejne etapy łańcuchów troficznych [4, 5]. Wyselekcjonowano wiele gatunków roślin i zwierząt, które w swoim organizmie akumulują zanieczyszczenia, wykazują także zmiany fizjologiczne, anatomiczne lub morfologiczne, zachodzące pod ich wpływem.

W biomonitoringu zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego wykorzystywane są głównie porosty i mchy. Są one pozbawione korzeni, a substancje odżywcze oraz zanieczyszczenia pobierają całą swoją powierzchnią. Jednym z celów biomonitoringu jest ocena bieżącej

depozycji zanieczyszczeń na badanych obszarach. Realizuje się to poprzez porównanie czasowych zmian stężeń analitów w porostach lub w mchach porastających badane obszary (biomonitoring pasywny) lub poprzez analizę zmian stężeń analitów w porostach eksponowanych na obszarach zanieczyszczonych (biomonitoring aktywny).

Wyniki badań są często interpretowane poprzez współczynnik wzbogacenia *EF* (*Enrichment Factor*), np. [6-9], za pomocą którego porównuje się, najczęściej wobec stężeń glinu lub skandiu, względne stężenia analitów zakumulowanych w porostach lub w mchach i w glebie:

$$EF = \frac{(c_x/c_{Sc})_{\text{porost/mech}}}{(c_x/c_{Sc})_{\text{gleba}}}$$

gdzie:

$c_x$  - stężenie badanego analitu,

$c_{Sc}$  - stężenie skandu (pierwiastka wzorcowego) w porostach lub mchach i w glebie.

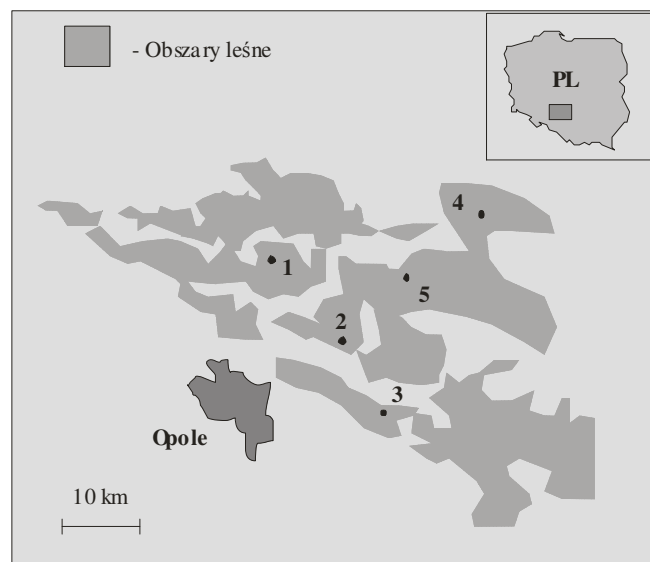
Skand i glin rzadko wzbogacają aerosol atmosferyczny ze źródeł antropogennych. Proporcjonalny udział badanych analitów w stosunku do pierwiastka wzorcowego w glebie i w porostach może wskazywać na glebę jako źródło pochodzenia tych analitów [10, 11]. Proponowana jest także suma stężeń pierwiastków ziem rzadkich [12].

Z definicji współczynnika  $EF$  wynika, że proporcjonalny udział badanego analitu, odniesiony do pierwiastka wzorcowego w porostach lub w mchach i w glebie ( $EF = 1$ ), wskazuje na glebę jako źródło jego pochodzenia. Autorzy badań wskazują jednak, że wartości  $EF < 10$  stanowią tło i na ich podstawie trudne do oceny jest źródło analitów zakumulowanych w porostach lub w mchach, którym może być gleba lub odległe źródła emisji [12-14].

Celem przedstawionych wyników badań jest ocena przyczyn wpływających na niepewność związaną z interpretacją wyników, kiedy  $EF < 10$ .

### Sposób prowadzenia badań

Próbki porostów (*Hypogymnia physodes*), mchów (*Pleurozium schreberi*) i gleby (próchnicy nadkładowej) zebrano w październiku 2006 r. w ramach biomonitoringu obszaru Borów Stobrawskich, położonych na północny wschód od miasta Opola. Próbki zebrano w 5 miejscach pomiarowych zaznaczonych na mapie (rys. 1).



Rys. 1. Lokalizacja miejsc, z których pobierano próbki: 1 - Zagwiździe, 2 - Rzędów, 3 - Staniszcze W., 4 - Olesno, 5 - Szumirad

Fig. 1. Area of examinations with measurement sites. Neighbouring localities: 1 - Zagwiździe, 2 - Rzędów, 3 - Staniszcze W., 4 - Olesno, 5 - Szumirad

Badany obszar charakteryzował się podobną szatą roślinną i strukturą gleby. Obszar Borów Stobrawskich częściowo pokrywa się z obszarem tzw. Anomalii polskiej,

na którym rejestrowana aktywność  $^{137}Cs$  w 1994 r. wielokrotnie przekraczała średnią krajową [15]. Radioaktywny  $^{137}Cs$  uwolniony po wybuchu w Czarnobylu w 1986 r. nadal zalega na terenach leśnych i nieużytkach. Temat translokacji radiocezu w środowisku leśnym był podejmowany w wielu publikacjach [16-18].

### Sposoby pobierania i preparowania próbek

W miejscach zaznaczonych na mapie (rys. 1) pobrano próbki porostów, mchów i gleby z 6 punktów w obrębie jednego miejsca. Łącznie w jednym miejscu pomiarowym pobierano ok. 100 g mchów i 500 g gleby. Próbki porostów zebranych w 6 punktach w obrębie jednego miejsca wymieszano. W ten sam sposób wymieszano mchy i glebę. Porosty i mchy oczyszczono z zanieczyszczeń mechanicznych i suszono w temperaturze nieprzekraczającej 303 K. Glebę przeznaczoną do analiz przesiano (średnica oczek 2 mm) i suszono w temperaturze 373 K. Dalsza preparacja polegała na homogenizacji próbek w moździerzach agatowych. Zhomogenizowane i powtórnie wysuszone próbki poddano analizie INAA i AAS.

### Metody oznaczania analitów

Pomiary metodą INAA były wykonywane w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych (ros.: Объединённый Институт Ядерных Исследований, ОИЯИ) w Dubnej, Rosja [19, 20].

Do analizy stężeń metali: Al, Mn, Cu, Zn, Cd i Pb w roztworach po mineralizacji wykorzystywano absorpcyjny spektrometr atomowy AAS SOLAAR 969 firmy UNICAM. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ). Wartości największych stężeń wzorców użytych do kalibracji ( $2 \text{ mg/dm}^3$  dla Cd i  $5 \text{ mg/dm}^3$  dla pozostałych metali) przyjęto za granicę liniowych zależności sygnału od stężenia.

Aktywność  $^{137}Cs$  w próbkach porostów, mchów i gleby oznaczano za pomocą spektrometru półprzewodnikowego gamma firmy Canberra z germanowym detektorem koaksjalnym o dużej zdolności rozdzielczej. Zdolność rozdzielcza (FWHM) dla linii 1,33 MeV wynosi 1,70 keV, a dla linii 0,662 MeV wynosi 1,29 keV. Kalibracja energetyczna i wydajnościowa spektrometru (z zastosowaniem źródła typu MIX) pozwala na analizę jakościową i ilościową radionuklidów w próbce. Analiza widma realizowana jest za pomocą pakietu oprogramowania Genie-2000 (Gamma Analysis Option model S501C). Czas rejestracji widma wynosił około jednej doby i był na tyle długi, żeby niepewność pomiaru nie przekraczała 5%.

### Wyniki i ich interpretacja

W tabelach 1-7 przedstawiono wyniki badań analitów zakumulowanych w porostach, mchach i w glebie. Wyniki pogrupowano w zależności od metody analitycznej. Niektóre wyniki zostały opublikowane w [23].

Tabela 1. Stężenia analitów [µg/g s.m.] w próbkach porostów, oznaczane metodą INAA (% - niepewność pomiarów) [24]

Table 1. Analytes concentration [µg/g d.m.] determined in 5 samples of lichen using the INAA (% - uncertainty of the measurement) [24]

Nr próbki	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
1	196	1187	1281	1874	4050	4935	0,19	185	2,0	3,80
2	169	964	517	1582	4481	6883	0,14	75	0,9	1,57
3	231	940	478	1497	4470	8451	0,10	94	0,8	1,77
4	134	1113	595	1507	4290	8076	0,14	147	1,1	1,23
5	125	1517	673	1723	5837	19460	0,13	81	1,2	2,32
%	10	30	5	30	20	10	12	20	20	10
Nr próbki	Mn	Fe	Co	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Mo
1	180	676	0,33	114	0,90	0,30	7,2	29	20,4	0,34
2	144	458	0,35	134	0,81	0,27	5,4	32	14,9	0,28
3	190	443	0,34	192	0,71	0,35	5,2	37	27,1	0,34
4	347	391	0,39	107	0,81	0,19	8,3	15	21,0	0,14
5	332	438	0,40	91	1,13	0,30	8,9	28	17,3	0,22
%	5	13	20	6	10	20	25	10	5	30
Nr próbki	Sb	I	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Dy
1	0,22	1,65	0,71	34	1,07	2,13	0,14	0,40	0,014	0,23
2	0,17	1,21	0,81	23	1,02	2,75	0,08	0,38	0,009	0,23
3	0,20	1,17	1,21	37	0,44	0,92	0,08	0,37	0,018	0,26
4	0,26	1,33	0,19	32	0,47	1,54	0,09	0,15	0,012	0,49
5	0,19	1,70	0,67	28	0,48	1,21	0,11	0,10	0,008	0,25
%	10	30	13	6	8	15	6	30	15	30
Nr próbki	Tm	Yb	Hf	Ta	W	Th	U			
1	0,010	0,043	0,056	0,016	0,55	0,20	0,08			
2	0,020	0,053	0,053	0,010	1,04	0,10	0,06			
3	0,010	0,027	0,040	0,010	0,97	0,08	0,04			
4	0,013	0,024	0,050	0,012	0,66	0,08	0,05			
5	0,059	0,030	0,067	0,005	0,92	0,09	0,04			
%	30	20	15	37	30	15	10			

Tabela 2. Stężenia analitów [µg/g s.m.] w próbkach mchów, oznaczane metodą INAA (% - niepewność pomiarów)

Table 2. Analytes concentration [µg/g d.m.] determined in 5 samples of moss using the INAA (% - uncertainty of the measurement)

Nr próbki	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
1	474	2390	3896	415	8252	3592	0,32	99	4,4	2,4
2	278	1444	1320	408	9454	3518	0,15	97	1,9	4,2
3	694	1478	2214	849	6702	4369	0,33	130	3,5	4,6
4	270	1600	1017	443	9133	2113	0,14	56	1,5	0,8
5	322	1531	1172	480	7292	1907	0,15	207	1,8	2,8
%	10	30	5	30	20	10	12	20	20	10
Nr próbki	Mn	Fe	Co	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Mo
1	216	646	0,43	61	0,59	0,67	2,1	37	17	0,24
2	183	495	0,41	45	0,67	0,35	2,3	32	20	0,31
3	171	1117	0,50	68	0,94	0,41	3,4	32	22	0,58
4	290	450	0,40	45	0,58	0,33	2,1	28	19	0,24
5	423	97	0,30	41	0,54	0,18	2,3	16	19	0,22
%	5	13	20	6	10	20	25	10	5	30
Nr próbki	Sb	I	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Dy
1	0,28	1,0	1,06	32	1,19	2,95	0,27	0,12	0,030	0,22
2	0,89	1,0	0,83	16	0,58	1,61	0,12	0,25	0,011	0,27
3	0,80	1,8	1,29	51	1,08	2,15	0,22	0,44	0,021	0,19
4	0,34	1,1	0,40	23	0,54	1,70	0,10	0,10	0,009	0,14
5	0,49	1,3	0,31	15	0,64	1,14	0,11	0,24	0,020	0,37
%	10	30	13	6	8	15	6	30	15	30
Nr próbki	Tm	Yb	Hf	Ta	W	Th	U			
1	0,07	0,07	0,16	0,044	0,91	0,38	0,18			
2	0,01	0,02	0,10	0,019	1,75	0,15	0,12			
3	0,07	0,06	0,21	0,035	1,13	0,28	0,14			
4	0,05	0,03	0,16	0,012	1,29	0,13	0,07			
5	0,04	0,02	0,10	0,020	0,87	0,13	0,07			
%	30	15	15	37	30	15	10			

Tabela 3. Stężenia analityków [µg/g s.m.] w próbkach gleby, oznaczane metodą INAA (% - niepewność pomiarów)

Table 3. Analytes concentration [µg/g d.m.] determined in 5 samples of soil using the INAA (% - uncertainty of the measurement)

Nr próbki	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
1	641	3992	8820	402	2951	4906	1,9	808	14,7	35
2	871	5685	13850	327	4012	2705	3,1	1067	23,9	51
3	957	4516	11400	350	4344	5242	2,4	1059	16,2	39
4	952	4979	12840	312	3842	3738	2,9	1197	22,4	33
5	725	5082	10050	227	2378	2927	1,9	791	14,4	37
%	10	30	5	30	20	10	12	20	20	10
Nr próbki	Mn	Fe	Co	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Mo
1	122	6886	2,9	94	7,0	1,4	17,8	14	36	0,8
2	98	11930	3,6	112	13,7	2,3	22,4	20	53	1,4
3	238	8386	2,5	199	9,2	1,1	18,5	21	59	1,4
4	248	10120	3,8	107	9,1	1,7	19,2	16	48	1,1
5	324	6985	2,5	80	7,2	1,2	19,1	13	24	0,9
%	5	13	20	6	10	20	25	10	5	30
Nr próbki	Sb	I	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Dy
1	2,0	10,6	1,7	114	5,0	12,2	0,96	1,1	0,20	0,7
2	3,5	13,3	2,3	179	8,7	17,8	1,53	1,0	0,32	1,1
3	2,3	10,0	2,6	202	6,8	12,6	1,31	0,2	0,30	1,1
4	2,9	10,7	1,6	179	9,5	18,8	1,52	0,8	0,36	1,1
5	2,3	9,9	1,3	112	6,1	13,7	1,12	1,1	0,23	1,3
%	10	30	13	6	8	15	6	30	15	30
Nr próbki	Tm	Yb	Hf	Ta	W	Th	U			
1	0,22	0,33	1,4	0,26	3,6	1,53	0,85			
2	0,36	0,47	2,3	0,30	13,5	2,70	1,45			
3	0,29	0,57	3,1	0,34	4,2	2,14	1,04			
4	0,33	0,51	4,6	0,38	5,0	2,38	1,43			
5	0,20	0,37	2,2	0,25	4,2	1,87	1,03			
%	30	15	15	37	30	15	10			

Tabela 4. Stężenia metali [µg/g s.m.] w próbkach porostów, oznaczane metodą AAS: średnia (min. - maks.)

Table 4. Heavy metal concentration [µg/g d.m.] determined in 5 samples of lichen using the AAS; mean ±SD and (minimal - maximal) values

Nr próbki	1	2	3	4	5
Al	1236 ±78 (1118-1321)	581 ±66 (463-612)	530 ±70 (415-589)	609 ±50 (548-674)	642 ±68 (529-695)
Mn	111 ±13 (101-133)	102,6 ±5,1 (94,8-107,2)	159,0 ±9,0 (145,2-165,8)	295,0 ±9,5 (280,8-306,4)	283 ±15 (261-298)
Cu	6,61 ±0,19 (6,32-6,81)	8,17 ±0,12 (8,01-8,33)	7,17 ±0,15 (6,99-7,38)	7,52 ±0,23 (7,12-7,68)	5,73 ±0,17 (5,51-5,93)
Zn	107,3 ±4,5 (98,8-110,2)	133,8 ±3,3 (129,1-138,0)	148,8 ±3,6 (144,1-153,9)	115,1 ±3,9 (110,9-120,3)	97,8 ±3,7 (92,6-103,1)
Cd	1,19 ±0,18 (0,88-1,31)	1,14 ±0,13 (0,96-1,32)	1,60 ±0,25 (1,42-1,76)	1,52 ±0,13 (1,32-1,64)	1,80 ±0,18 (1,64-2,04)
Pb	20,60 ±0,44 (20,06-21,12)	15,79 ±0,39 (15,31-16,24)	21,70 ±0,44 (21,27-22,31)	21,33 ±0,44 (20,8-21,84)	23,27 ±0,35 (22,75-23,72)

Tabela 5. Stężenia metali [µg/g s.m.] w próbkach mchów, oznaczane metodą AAS: średnia (min. - maks.)

Table 5. Heavy metal concentration [µg/g d.m.] determined in 5 samples of moss using the AAS; mean ±SD and (minimal - maximal) values

Nr próbki	1	2	3	4	5
Al	35,9·10 <sup>2</sup> ±1,7·10 <sup>2</sup> (33,2·10 <sup>2</sup> -37,9·10 <sup>2</sup> )	1595 ±47 (1517-1624)	17,9·10 <sup>2</sup> ±1,7·10 <sup>2</sup> (16,1·10 <sup>2</sup> -18,4·10 <sup>2</sup> )	1069 ±57 (982-1121)	1065 ±59 (992-1148)
Mn	182 ±15 (161-202)	143 ±14 (132-167)	115 ±10 (102-129)	282 ±19 (259-312)	377 ±16 (352-394)
Cu	3,63 ±0,43 (3,12-4,22)	4,87 ±0,42 (4,36-5,43)	10,0 ±0,25 (9,66-10,28)	8,95 ±0,15 (8,88-9,21)	8,37 ±0,16 (8,11-8,52)
Zn	52,0 ±4,8 (43,6-57,2)	44,9 ±4,4 (37,6-49,2)	63,8 ±4,7 (56,1-68,4)	39,0 ±5,5 (32,8-47,8)	35,3 ±2,8 (32,6-39,4)
Cd	0,321 ±0,031 (0,281-0,349)	0,81 ±0,14 (0,69-1,04)	0,85 ±0,12 (0,68-0,98)	0,668 ±0,084 (0,547-0,781)	0,740 ±0,060 (0,652-0,812)
Pb	12,5 ±1,1 (10,8-13,6)	16,4 ±1,2 (14,2-17,1)	20,8 ±1,4 (19,2-22,6)	19,68 ±0,85 (18,66-20,92)	21,0 ±1,2 (19,8-22,8)

Tabela 6. Stężenia metali [µg/g s.m.] w próbkach gleby, oznaczone metodą AAS: średnia (min. - maks.)

Table 6. Heavy metal concentration [µg/g d.m.] determined in 5 samples of soil using the AAS; mean ±SD and (minimal - maximal) values

Nr próbki	1	2	3	4	5
Al	71,0·10 <sup>2</sup> ±2,6·10 <sup>2</sup> (68,6·10 <sup>2</sup> -73,9·10 <sup>2</sup> )	135,3·10 <sup>2</sup> ±2,4·10 <sup>2</sup> (132,3·10 <sup>2</sup> -138,6·10 <sup>2</sup> )	102,4·10 <sup>2</sup> ±2,6·10 <sup>2</sup> (100,1·10 <sup>2</sup> -105,9·10 <sup>2</sup> )	127,8·10 <sup>2</sup> ±2,9·10 <sup>2</sup> (124,3·10 <sup>2</sup> -131,1·10 <sup>2</sup> )	105,9·10 <sup>2</sup> ±2,9·10 <sup>2</sup> (102,1·10 <sup>2</sup> -107,6·10 <sup>2</sup> )
Mn	87,1 ±1,5 (85,1-88,0)	61,2 ±2,9 (57,8-64,1)	157,6 ±2,2 (156,8-160,4)	174,2 ±3,0 (170,8-176,3)	233,2 ±2,2 (230,7-234,8)
Cu	13,34 ±0,24 (12,89-13,51)	22,20 ±0,37 (21,71-22,49)	10,61 ±0,37 (10,21-11,09)	22,66 ±0,31 (22,47-23,21)	15,59 ±0,24 (15,31-15,89)
Zn	69,9 ±3,3 (66,0-73,3)	80,2 ±3,1 (75,6-83,2)	156,0 ±2,8 (152,7-158,6)	86,2 ±3,3 (81,9-89,4)	57,3 ±3,5 (53,2-61,4)
Cd	0,68 ±0,12 (0,55-0,81)	0,84 ±0,12 (0,71-0,98)	1,90 ±0,10 (1,79-2,03)	1,20 ±0,13 (1,06-1,33)	1,07 ±0,10 (0,98-1,13)
Pb	91,3 ±2,1 (89,6-94,1)	173,6 ±2,0 (171,5-176,2)	113,9 ±1,4 (112,6-116,2)	144,1 ±1,4 (142,0-144,7)	105,1 ±2,0 (102,8-107,2)

Tabela 7. Aktywność <sup>137</sup>Cs [Bq/kg] w próbkach porostów, mchów i gleby (± niepewność pomiarów)Table 7. Mean activity of <sup>137</sup>Cs [Bq/kg] in samples of lichens, mosses and soils (± measurement the uncertainty)

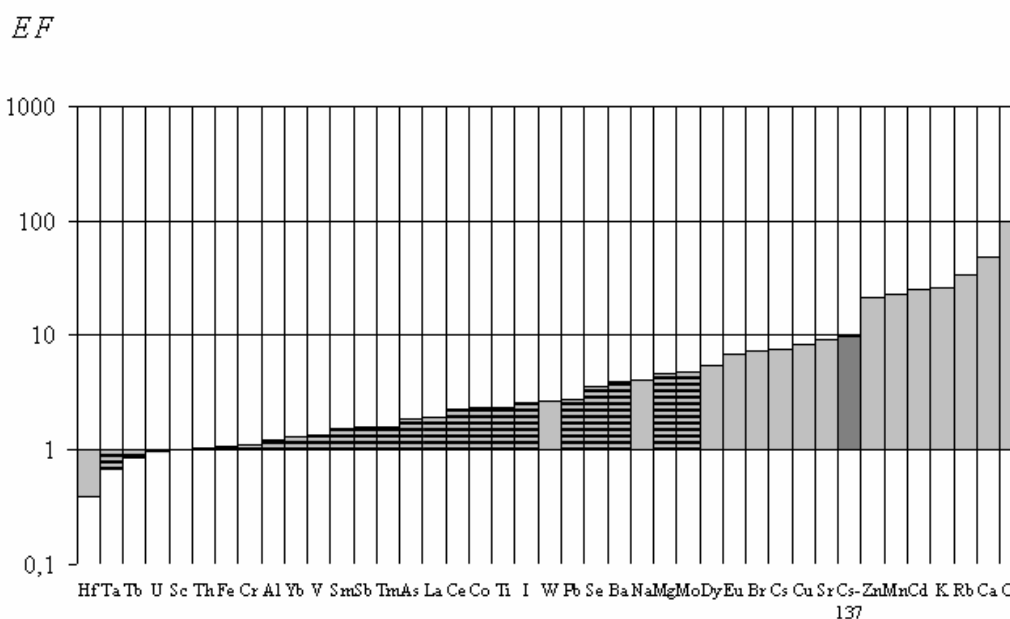
Nr próbki	Porosty		Mchy		Gleba	
	średnia	±	średnia	±	średnia	±
1	221	11	404	19	627	21
2	1010	41	1075	47	1010	20
3	13,2	1,1	133,3	3,0	155,2	4,6
4	696	16	731	11	1327	31
5	769	34	748	22	1765	40

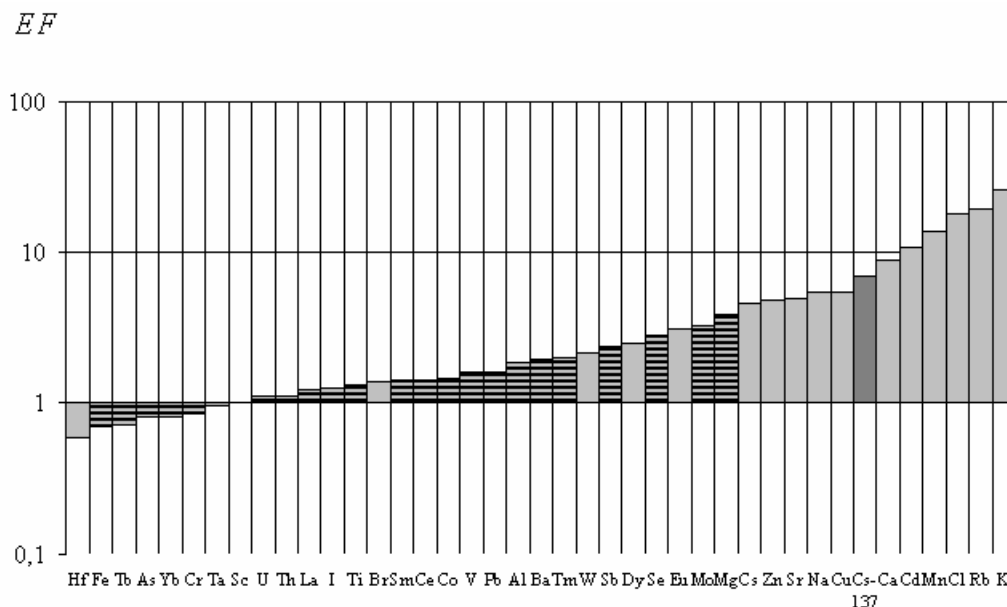
W celu oceny podobieństw w składzie analitów zakumulowanych w porostach, mchach i w glebie wyznaczono wartości *EF*, obliczone względem skandu. Wyniki przedstawiono na wykresach (rys. rys. 2 i 3).

Na wykresach wyróżniono wartości *EF* wyznaczone dla pierwiastków, których stężenia w porostach, mchach i w glebie wskazują na liniowe korelacje w stosunku do stężenia skandu (współczynnik korelacji  $R^2 > 0,9$ ). Wyróżniono także wartości *EF* wyznaczone dla <sup>137</sup>Cs.

Należy przypuszczać, że liniowe korelacje wskazują na glebę jako źródło pochodzenia analitów i że te anality nie

mają charakter napływowego. Charakteru napływowego nie ma także <sup>137</sup>Cs, dla którego wyznaczone wartości *EF* są bliskie 10. W 2006 roku aktywność <sup>137</sup>Cs w powietrzu wyznaczona dla obszaru Polski wynosiła: w II kwartale 0,1÷10,7, średnia: 1,4 µBq/m<sup>3</sup>, w III kwartale: 0,1÷6,7, średnia: 1,0 µBq/m<sup>3</sup> [27, 28]. Na podobne rozbieżności wskazują także inne badania, z których wynika, że na napływowy charakter zanieczyszczeń mogą wskazywać wartości *EF* > 10 [16].

Rys. 2. Wartości *EF* wyznaczone względem Sc, ze średnich stężeń analitów zakumulowanych w próbkach porostów i gleby zebranych w miejscach 1-5Fig. 2. Enhancement factors *EF* referring to scandium, calculated for the mean concentrations of analytes accumulated in lichen and soil samples collected at sampling points 1-5



Rys. 3. Wartości  $EF$  wyznaczone względem Sc, ze średnich stężeń analitów zakumulowanych w próbkach mchów i gleby zebranych w miejscach 1-5

Fig. 3. Enhancement factors  $EF$  referring to scandium, calculated for the mean concentrations of analytes accumulated in moss and soil samples collected at sampling sites 1-5

Przyczyny różnic pomiędzy wynikającymi z definicji wartościami współczynnika  $EF > 1$ , wskazującymi na napływowy charakter analitów, a rzeczywistym pochodzeniem analitów mogą wynikać z niepewności metody analitycznej, która w stosunku do niektórych analitów niekiedy wynosi 30%, np.: Cl i Mo (tabele 1-3), z niejednorodności składu chemicznego próbek pobranych do badań, ale także z samej definicji  $EF$ . Współczynniki wzbogacenia są wyznaczone względem całkowitych stężeń analitów w glebie, w porostach lub w mchach, przy czym w porostach i w mchach akumulują się tylko biodostępne formy tych zanieczyszczeń, a na bioakumulację ma wpływ charakter chemiczny związków, w których występują badane anality (głównie zdolności tych związków do tworzenia form jonowych) oraz powinowactwo form jonowych do struktur sorpcyjnych porostów i mchów [29]. Przykładem pierwiastków o małej biodostępności mogą być te, dla których  $EF < 1$ , np. hafn ( $EF_{porost} = 0,39$ ;  $EF_{mech} = 0,60$ ).

Na badanym obszarze w porostach wyznaczono wartości  $EF_x > EF_{Cs}$  dla: Zn ( $EF = 21$ ), Mn (23), Cd (25), K (26), Rb (33), Ca (49) i Cl (100), a w mchach dla: Ca (9), Cd (11), Mn (14), Cl (18), Rb (19) i K (26). Wszystkie te pierwiastki, z wyjątkiem potasu, w większych ilościach kumulowały się w porostach. Na podstawie wyznaczonych wartości  $EF$  można przypuszczać, że mają one charakter napływowy.

### Podsumowanie i wnioski

Badania biomonitoringowe są coraz częściej wykorzystywane do oceny zanieczyszczenia środowiska. Cechują je prostota i mały koszt pozyskiwania próbek oraz fakt, że materiał biologiczny akumuluje głównie zanieczyszczenia biodostępne, czyli występujące w aktywnych formach chemicznych.

Badania prowadzone na obszarze Borów Stobrawskich wykazały, że niepewna jest interpretacja wyników, kiedy  $EF < 10$ . Przykładem jest  $^{137}Cs$ , którego depozycja na badanym obszarze nastąpiła po wybuchu elektrowni w Czarnobylu (w 1986 r.) i nie ma on obecnie charakteru napływowego. Także wartości współczynników  $EF$  wyznaczonych dla analitów wskazujących na liniowe, wobec Sc, zależności stężeń w glebie, porostach i w mchach są większe od 1, np.  $EF_{Mo, porost} = 4,8$ ,  $EF_{Mg, mech} = 3,9$  (rys. rys. 2 i 3).

Stwierdzono, że niepewność oceny pochodzenia analitów za pomocą współczynnika  $EF < 10$  może wynikać z niepewności metody analitycznej, z niejednorodności składu chemicznego próbek pobranych do badań, ale także z samej definicji  $EF$ , która uwzględnia całkowitą zawartość analitów w glebie i tylko biodostępne formy tych analitów w biosorbentach, porostach lub w mchach.

### Literatura

- [1] Markert B.: *Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organisms and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems*. Vegetatio, 1992, **103**, 1-30.
- [2] Loppi S., Pirintsos S. i de Dominicis V.: *Soil contribution to the elemental composition of epiphytic lichens (Tuscany, Central Italy)*. Environ. Monit. Assess., 1999, **58**, 121-131.
- [3] Gałuszka A.: *The chemistry of soils, rocks and plant bioindicators in three ecosystems of the Holy Cross Mountains, Poland*. Environ. Monit. Assess., 2005, **110**, 55-70.
- [4] Hanson W.C.:  *$^{137}Cs$  concentrations in northern Alaskan Eskimos, 1962-1979: effects of ecological, cultural and political factors*. Health Phys., 1982, **42**, 433-447.
- [5] Dietz R., Riget F., Cleemann M., Aarkrog A., Johansen P. i Hansen J.C.: *Comparison of contaminants from different trophic levels and ecosystems*. Sci. Total Environ., 2000, **245**, 221-231.
- [6] Prudêncio M.I., Gouveia M.A., Freitas M.C., Chaves I. i Marques A.P.: *Soil versus lichen analysis on elemental dispersion*



- studies (North of Portugal)*, Proc. Int. Workshop: BioMAP, 21-24 September 1997, IAEA-TECDOC-1152. International Atomic Energy Agency, Vienna 2000, 91-99.
- [7] Varrica D., Aiuppa A. i Dongarra G.: *Volcanic and anthropogenic contribution to heavy metal content in lichens from Mt. Etna and Vulcano island (Sicily)*. Environ. Pollut., 2000, **108**, 153-162.
- [8] Prudêncio M.I.: *Biogeochemistry of trace and major elements in a surface environment (volcanic rock, soil, mosses, lichens) in the S. Miguel Island, Azores, Portugal*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2007, **271**, 431-437.
- [9] Popovic D., Todorovic D., Frontasyeva M., Ajtic J., Tasic M. i Rajsic S.: *Radionuclides and heavy metals in Borovac, Southern Serbia*. Environ. Sci. Pollut. Res., 2008, **15**, 509-520.
- [10] Bargagli R., Brown D.H. i Nelli L.: *Metal biomonitoring with mosses: Procedures for correcting for soil contamination*. Environ. Pollut., 1995, **89**, 169-175.
- [11] Bergamaschi L., Rizzio E., Giaveri G., Giordani L., Profumo A. i Gallorini M.: *INAA for the determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in lichens of high altitude areas*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2005, **263**(3), 721-724.
- [12] Chiarenzelli J.R., Aspler L.B., Dunn C., Cousens B., Ozarko D.L. i Powis K.B.: *Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada*. Appl. Geochem., 2001, **16**, 245-270.
- [13] Freitas M.C., Pacheco A.M.G., Baptista M.S., Dionísio I., Vasconcelos M.T.S.D. i Cabral J.P.: *Response of exposed detached lichens to atmospheric elemental deposition*. Ecol. Chem. Eng., 2007, **14**(7), 631-644.
- [14] Freitas M.C., Pacheco A.M.G., Baptista M.S., Dionísio I., Vasconcelos M.T.S.D. i Cabral J.P.: *Response of exposed detached lichens to atmospheric elemental deposition*. Proc. ECoPole, 2007, **1**(1/2), 15-21.
- [15] Jagielak J., Biernacka M., Henschke J. i Sosińska, A.: *Radiologiczny Atlas Polski (The Radiographic Atlas of Poland)*. Bibl. Monit. Środow., Warszawa 1997.
- [16] Kłos A., Rajfur M., Waclawek M. i Waclawek W.: *Caesium-137 translocation from soil to lichens and mosses*. Nukleonika, in press.
- [17] Dolhańczuk-Śródka A., Ziembik Z., Waclawek M. i Waclawek W.: *Research of radiocaesium activity in the Opole Anomaly area and in the Czech Republic*. J. Environ. Eng. Sci., 2006, **23**(4), 642-649.
- [18] Dolhańczuk-Śródka A., Majcherczyk T., Ziembik Z., Smuda M. i Waclawek M.: *Spatial <sup>137</sup>Cs distribution in forest soil*. Nukleonika, 2006, **51**(2), 69-79.
- [19] Frontasyeva M.V. i Pavlov, S.S.: *Analytical Investigations at the IBR-2 Reactor in Dubna*. JINR Preprint, E14-2000-177, Dubna 2000.
- [20] Ostrovnyaya T.M., Nefedyeva L.S., Nazarov V.M., Borzakov S.B. i Strelkova L.P.: [In:] *Activation Analysis in Environment Protection*, 1993, D-14-93-325, Dubna, 319.
- [21] Frontasyeva M.V., Nazarov V.M., Grass F. i Steinnes E.: *Intercomparison of moss reference material by different multi-element techniques*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1995, **192**(2), 371-379.
- [22] Zhang Ch. i O'Connor P.: *Comparison between heavy metal concentrations in sediments analysed by two methods: Analyses on detection limits and data quality*. Appl. Geochem., 2005, **20**, 1737-1745.
- [23] Kłos A., Rajfur M., Waclawek M., Waclawek W., Frontasyeva M.V. i Pankratova J.S.: *The influence of unidentified pollution sources on the irregularity of biomonitoring tests results*. Water Air Soil Pollut., 2008, **191**, 345-352.
- [24] Kłos A., Rajfur M., Waclawek M., Waclawek W., Frontasyeva M.V. i Pankratova J.S.: *Niepublikowane wyniki pomiarów z 2006 r.*
- [25] Kauffman G.B.: *A Tribute to the Founder of Modern Geochemistry on the Fiftieth Anniversary of His Death*. Chem. Educ., 1997, **2**(5), 1-26.
- [26] *Reports on Chernobyl to the General Assembly*. UNSCEAR, Vienna International Centre, Vienna, Austria 2000.
- [27] *Komunikat Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sytuacji radiacyjnej kraju w II kwartale 2006 r. (The announcement of the President of the National Atomic Energy Agency, 14th July 2006 on the matter of the radiational situation of the country in the 2<sup>nd</sup> quarter of 2006)*.
- [28] *Komunikat Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z dnia 16 października 2006 r. w sprawie sytuacji radiacyjnej kraju w III kwartale 2006 r. (The announcement of the President of the National Atomic Energy Agency, 16th October 2006 on the matter of the radiational situation of the country in the 3<sup>rd</sup> quarter of 2006)*.
- [29] Kłos A., Rajfur M., Waclawek M. i Waclawek W.: *Heavy metal sorption in the lichen cationactive layer*. Bioelectrochemistry, 2007, **71**, 60-65.



**Marko Broma<sup>\*</sup>, Małgorzata Rajfur<sup>\*\*</sup>, Andrzej Kłos<sup>\*\*</sup>, Katarzyna Duczmal<sup>\*</sup> i Maria Waclawek<sup>\*\*</sup>**

<sup>\*</sup> Publiczne Liceum Ogólnokształcące Nr II z Oddziałami Dwujęzycznymi im. Marii Konopnickiej  
ul. K. Pułaskiego 3, 45-048 Opole  
tel. 77 454 22 86  
email: marko132005@wp.pl

<sup>\*\*</sup> Zakład Badań Fizykochemicznych  
Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej  
Uniwersytet Opolski  
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole  
tel. 77 401 60 42  
email: mrajfur@o2.pl, aklos@uni.opole.pl

## WYKORZYSTANIE DŹDŹOWNIC DO OCENY ZANIECZYSZCZENIA GLEB METALAMI CIĘŻKIMI

### USE OF EARTHWORMS TO ASSESS SOIL CONTAMINATION WITH HEAVY METALS

**Abstrakt:** Celem przeprowadzonych przez nas badań była ocena możliwości wykorzystania dżdżownic do badania zanieczyszczenia gleb. Do badań wykorzystano dżdżownicę *Dendrobaena veneta* pochodzące z Hodowli Dżdżownic „Ekagro Sp. z o.o.” ze Słupska oraz naturalnie występujące w środowisku dżdżownice ziemne *Lumbricus terrestris*. Zbadano sorpcję metali ciężkich przez badany gatunek dżdżownic, a także wpływ czasu ekspozycji na stężenie Cd, Pb i Zn w ich organizmach. Przeprowadzono również wstępne badania biomonitoringowe okolic Chmielowic k. Opola z wykorzystaniem naturalnie występującego na badanym obszarze gatunku dżdżownic. W dżdżownicach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) oznaczano stężenia: Cd, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn.

**Słowa kluczowe:** dżdżownice, metale ciężkie, zanieczyszczenie gleb, absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS)

**Abstract:** The aim of our investigations was assessment of earthworms usefulness in investigations of soil contamination. In our researches the earthworms *Dendrobaena veneta* (from Earthworms Farm „Ekagro Sp. z o.o.”, Słupsk, PL) and naturally occurring in environment earthworms *Lumbricus terrestris* were tested. The heavy metal type and exposition time influences on Cd, Pb and Zn concentrations in earthworms organism were investigated. The preliminary biomonitoring researches were conducted in the region of Chmielowice (Opole voivodship, south-western Poland). The concentrations of: Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn were determined in earthworms with atomic absorption spectrometry (AAS).

**Keywords:** earthworms, heavy metals, soil contamination, atomic absorption spectrometry (AAS)

W badaniach monitoringowych, także ekosystemów glebowych, coraz częściej wykorzystywane są bioindykatory i biomonitoring; organizmy, które wskazują na mierzalne zmiany morfologiczne, anatomiczne i fizjologiczne zachodzące wskutek fizykochemicznych zmian w ekosystemie, w którym żyją. Cennych informacji dostarczają badania pierwiastków, głównie metali ciężkich, zakumulowanych w ich strukturze.

Procesy zachodzące w glebie, życiodajnym podłożu wszystkich ekosystemów lądowych, mają zasadnicze znaczenie dla ich trwałości i funkcjonowania [1]. Metale ciężkie, przenikając do gleb, mogą wpływać szkodliwie na florę, zwierzęta glebowe i człowieka, będącego niejednokrotnie ostatnim ogniwem detrytusowych łańcuchów troficznych [2, 3].

Translokacja metali ciężkich z gleby do organizmów żywych jest uwarunkowana wieloma czynnikami, m.in. wilgotnością i pH gleby, obecnością i formą, w jakiej występują inne metale, zawartością materii organicznej w glebie [4]. Dla przykładu metale ciężkie, zwłaszcza kadm, wykazują dużą mobilność w glebach o odczynie kwaśnym [5].

Dżdżownice (*Lumbricus*), ze względu na powszechne występowanie w środowisku ściółkowo-glebowym, całoroczną dostępność oraz względnie dużą tolerancję w stosunku do badanych metali ciężkich, mogą być dobrymi biomonitorami gleb.

Należą one do typu pierścienic (*Annelida*) - charakterystycznych bezkręgowych organizmów robakowatych, których ciało zbudowane jest z segmentów -

pierścieni. Pierścienice liczą około 9000 gatunków. Wyróżnia się wśród nich gromady: wieloszczety (*Polychaeta*), skąposzczety (*Oligochaeta*) i pijawki (*Hirudinea*) [6, 7]. Dżdżownice należą do gromady skąposzczetów (*Oligochaeta*), rodziny dżdżownicowatych (*Lumbricidae*). Zasadlają najczęściej gleby gliniaste i żyzne (zawierające dużą ilość materii organicznej). Odżywiają się wyłącznie materią organiczną pochodzenia roślinnego i zwierzęcego [8].

Ich obecność wpływa na jakość gleby. Pozostawiając po sobie korytarze wewnątrz ziemi, umożliwiają jej przewietrzanie, mieszają warstwy gleby, np. wciągając pokarm z wyższych warstw ziemi, wzbogacają w substancje organiczne, a także o kilkadziesiąt procent zwiększają zdolność chłoną gleby. Mają także wpływ na odczyn pH gleby i kumulację w niej witaminy B<sub>12</sub> [6, 9]. Wykazują bardzo dużą tolerancję pokarmową, a także wytrzymałość głodową. Jako pokarm najczęściej wybierane są szczątki roślin, w których zachodzą już procesy gnilne, przyspieszając i powiększając tym samym zawartość humusu (próchnicy) [10].

Wraz z pokarmem mogą zjadać różne rozwijające się w glebie patogeny, np. bakterie i grzyby. W przewodzie pokarmowym dżdżownicy istnieją dogodne warunki do rozwoju mikroorganizmów, które pozytywnie wpływają na sposób trawienia pokarmu, a tym samym wywierają korzystny wpływ na żyzność gleby [8].

Dżdżownice ziemne (zwłaszcza odmiana *Eisenia fetida*) są wykorzystywane do tzw. wermikompostowania komunalnych odpadów organicznych. Ten typ kompostowania jest popularny m.in. we Francji oraz w Kanadzie. Ważną cechą wermikompostu wyprodukowanego przez dżdżownice jest mniejsza zawartość metali ciężkich: Pb, Cd i Zn w stosunku do stężenia tych metali zawartych w osadach poddanych kompostowaniu. Ustalono, że dżdżownice są swoistymi sorbentami metali ciężkich. Stwierdzono także, że utylizacja odpadów ściekowych tą metodą jest korzystna dla środowiska [11, 12].

W Chinach prowadzono badania z wykorzystaniem dżdżownic *Eisenia fetida*. Badano ich wpływ na poprawę żyzności i zawartości metali ciężkich (Cu i Cd) w osadach ściekowych, a także na jakość plonu roślin hodowanych w glebie z dodatkiem osadu. W osadzie ściekowym przetwarzanym przez dżdżownice stwierdzono zmniejszoną zawartość materii organicznej, azotu całkowitego i metali ciężkich oraz zwiększoną zawartość fosforu i potasu całkowitego, a także biodostępnych form azotu, fosforu i potasu. Rośliny rosnące na takim osadzie charakteryzowały się zwiększoną biomasą. Zawierały także mniej metali ciężkich [13].

Suthar i współprac. [14] poszukiwali korelacji pomiędzy stężeniem metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Cd i Mn) w glebie i w bytujących w niej dżdżownicach. Dżdżownice pobierano z terenów o różnym stopniu zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi. Autorzy stwierdzili, że dżdżownice są bardzo dobrymi bioakumulatorami metali ciężkich, a zawartość analitów w tkankach dżdżownic zależy od ich stężenia

w glebie, dlatego dżdżownice mogą być dobrymi biomonitorami zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi.

W Polsce pierwsze hodowle dżdżownic założono na początku lat 90. [11]. Obecnie dżdżownice namnożone w tych hodowlach wykorzystuje się m.in. do zwiększenia żyzności gleb, produkcji paszy dla zwierząt, a także do sorbowania metali ciężkich w skażonych glebach (bioremediacja) [9].

W 2003 roku prowadzono badania wpływu kadmu na proces rozmnażania się dżdżownic z gatunku *Dendrobaena veneta*. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dżdżownice mogą akumulować duże ilości tego metalu ( $265,4 \pm 1,6$  mg/kg s.m.). Stwierdzono również, że kadm wpływał na degradację struktury jajników, kumulował się również w zwojach nerwowych. Oceniono, że dżdżownice są zdolne do przetrwania w glebach o znacznym stężeniu kadmu (50 mg/kg s.m.), jednak skutkuje to zmniejszeniem liczby składanych jaj [5].

Piotrkowski i Jackowska [15] prowadzili badania mające na celu ocenę akumulacji metali ciężkich, zawartych w osadach pościekowych wprowadzonych do gleby, przez hodowane w nich dżdżownice *Eisenia fetida*. Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem się zawartości badanych metali ciężkich w środowisku hodowli zwiększała się zawartość tych analitów w organizmach dżdżownic. Był to ponad 7-krotny wzrost zawartości kobaltu, 14-krotny kadmu i 23-krotny chromu w dżdżownicach hodowanych w samym osadzie, w porównaniu do dżdżownic hodowanych w glebie. Autorzy stwierdzili, że niezależnie od zawartości metali ciężkich w środowisku glebowym dżdżownice *Eisenia fetida* akumulują je w następującym szeregu: Cu < Mn < Cd < Zn < Fe [15].

Celem przeprowadzonych przez nas badań laboratoryjnych była ocena właściwości sorpcyjnych organizmu dżdżownicy *Dendrobaena veneta*. Zbadano wpływ stężenia Cd, Pb i Zn w glebie na akumulację tych metali w dżdżownicach. Określono również wpływ czasu ekspozycji dżdżownic na stężenie tych analitów w ich organizmach.

Wykorzystując wyniki badań laboratoryjnych, dokonano oceny zanieczyszczenia gleb formami biodostępnymi metali ciężkich (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn) terenów w okolicach Chmielowic (woj. opolskie). W badaniach biomonitoringowych wykorzystano występujące tam dżdżownice ziemne *Lumbricus terrestris*.

Badania prowadzono w Zakładzie Badań Fizykochemicznych Katedry Biotechnologii i Biologii Molekularnej Uniwersytetu Opolskiego.

## Sposób preparowania próbek i prowadzenia analiz

### Badania laboratoryjne

W celu oceny wpływu zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi na poziom ich akumulacji w dżdżownicach *Dendrobaena veneta* założono hodowle laboratoryjne tego gatunku w 0,5 kg próbkach gleby (uniwersalna ziemia kwiatowa o pH = 5,5÷6,5) sztucznie zanieczyszczonej metalami ciężkimi (Cd, Pb i Zn). Dżdżownice hodowane

były (po 5 sztuk w jednym pojemniku) przez 14 dni w glebie sztucznie zanieczyszczonej odpowiednio: Cd (w zakresie stężeń 0,5÷8 mg Cd/kg gleby s.m.), Pb (20÷130 mg Pb/kg gleby s.m.) i Zn (20÷200 mg Zn/kg gleby s.m.).

Równolegle prowadzona była hodowla kontrolna dżdżownic na glebie niezanieczyszczonej w laboratorium zawierającej odpowiednio: Cd - 2,1; Pb - 65 i Zn - 95 mg/kg s.m.

Aby dokonać oceny wpływu czasu ekspozycji dżdżownic na stężenie metali ciężkich: Cd, Pb i Zn, w ich organizmach założono nowe hodowle laboratoryjne. W tym celu umieszczono po 25 osobników *Dendrobaena veneta* w trzech pojemnikach polietylenowych wypełnionych uniwersalną ziemią kwiatową o pH = 5,5÷6,5 o masie 2,5 kg. Do gleby wprowadzono metale ciężkie w następujących stężeniach: I pojemnik - 4,1 mg Cd/kg gleby s.m., II pojemnik - 135 mg Pb/kg gleby s.m. i III pojemnik - 195 mg Zn/kg gleby s.m. Próbkę do badań (po 5 dżdżownic) pobierano w równych odstępach czasu, co 8 (Cd) i 10 (Zn i Pb) dni.

Przez cały czas w hodowlach utrzymywano stałą wilgotność środowiska, uzupełniając straty wilgoci wodą dejonizowaną. Po okresie ekspozycji badane osobniki były pobierane z hodowli, przechowywane przez 2 dni w ciemnym miejscu w celu wypróżnienia się (w polietylenowych pojemnikach z wilgotną gazą), oczyszczane z zanieczyszczeń mechanicznych (płukane w wodzie dejonizowanej), uśpione za pomocą eteru dietylowego i suszone w temperaturze 323 K.

### Badania biomonitoringowe

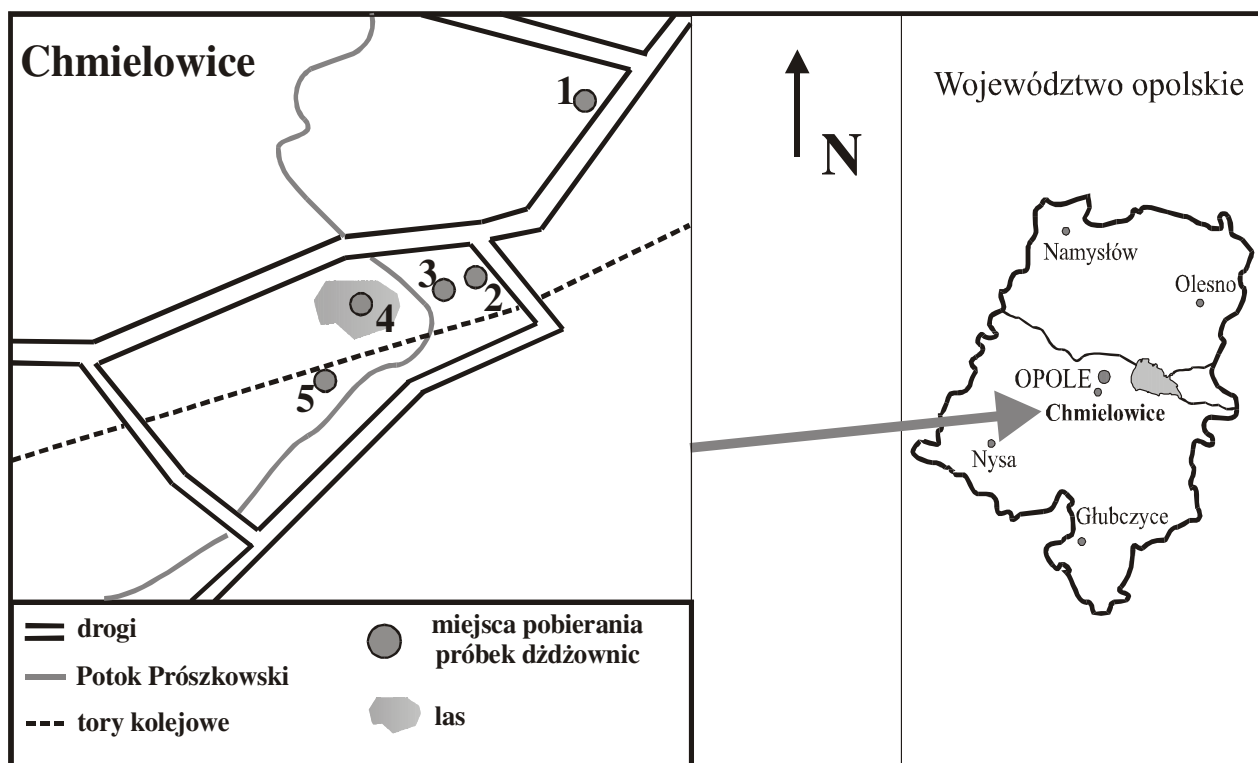
Badania biomonitoringowe z wykorzystaniem dżdżownicy ziemnej *Lumbricus terrestris* prowadzono na obszarze Chmielowic (miejscowość w gminie Komprachcice, powiat opolski). Próbkę dżdżownic do badań pobierano w lipcu 2009 roku. Miejsca, z których pobierano próbki *Lumbricus terrestris*, zaznaczono na mapie (rys. 1).

Jednorazowo z 30 cm warstwy gleby pobierano od 5 do 7 osobników dżdżownicy ziemnej (*Lumbricus terrestris*). Po pobraniu z ziemi bezkręgowce były wstępnie myte wodą dejonizowaną, a następnie umieszczane w pojemnikach polietylenowych wyłożonych gazą nasączoną wodą dejonizowaną. Następnie próbki zostały przewiezione do laboratorium, gdzie były przechowywane przez 2 dni w ciemnym miejscu. Dżdżownice oczyszczone z zanieczyszczeń mechanicznych (płukane w wodzie dejonizowanej), uśpione za pomocą eteru dietylowego, suszono w temperaturze 323 K.

### Pomiary metodą AAS

Próbki dżdżownic przeznaczone do analizy metodą atomowej absorpcyjnej spektrometrii (AAS) były mineralizowane w mieszaninie kwasu azotowego(V) i kwasu chlorowego(VII) metodą na mokro [16].

Do analizy stężeń metali ciężkich w roztworach po mineralizacji wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy SOLAAR 969 firmy UNICAM. W tabeli 1 podano progi wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr AAS [17].



Rys. 1. Miejsca pobierania próbek dżdżownicy ziemnej *Lumbricus terrestris* na obszarze Chmielowic

Fig. 1. Locations of the earthworms *Dendrobaena veneta* samples uptake on the Chmielowice area

Tabela 1. Granice wykrywalności oraz granice oznaczalności charakterystyczne dla absorpcyjnego spektrometru atomowego SOLAAR 969 firmy UNICAM [17]

Table 1. The limits of detection and the limits of determination of the atomic absorption spectrometer SOLAAR 969 produced by UNICAM [17]

Symbol pierwiastka	Granica wykrywalności [mg/dm <sup>3</sup> ]	Granica oznaczalności [mg/dm <sup>3</sup> ]
Cd	0,0028	0,032
Cu	0,0045	0,041
Mn	0,0016	0,029
Ni	0,008	0,063
Pb	0,013	0,10
Zn	0,0033	0,013

Do kalibrowania wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

### Zawartość wybranych analityków w próbkach dżdżownicy *Dendrobaena veneta*

W celu oceny wpływu zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi na poziom ich akumulacji w dżdżownicach badane osobniki wprowadzono do gleby zawierającej metale ciężkie w stężeniach mniejszych niż graniczne wartości dla gleb zawierających zanieczyszczenia pochodzenia antropogennego. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska [18], dotyczącym standardów jakości gleby i jakości ziemi, gleba uznana jest za zanieczyszczoną, gdy stężenie co najmniej jednej substancji przekracza wartość dopuszczalną (wartości dopuszczalne stężeń metali ciężkich w wierzchnich poziomach terenów przemysłowo-komunikacyjnych (grupa C) wynoszą odpowiednio: Cd - 15; Pb - 600 i Zn - 1000 mg/kg s.m.).

Wyniki pomiarów stężeń metali ciężkich Cd, Pb i Zn w dżdżownicach *Dendrobaena veneta* pobranych z hodowli laboratoryjnych w celu oceny wpływu zanieczyszczenia gleb

metalami ciężkimi na poziom ich akumulacji w ich organizmach przedstawiono w tabeli 2 i na wykresach na rysunkach 2-4. W próbie kontrolnej, którą stanowiły dżdżownice hodowane w glebie niezanieczyszczonej w sposób sztuczny metalami ciężkimi, oznaczono Cd - 3,0; Pb - 6,7 i Zn - 57,71 mg/kg s.m.

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w dżdżownicach *Dendrobaena veneta*

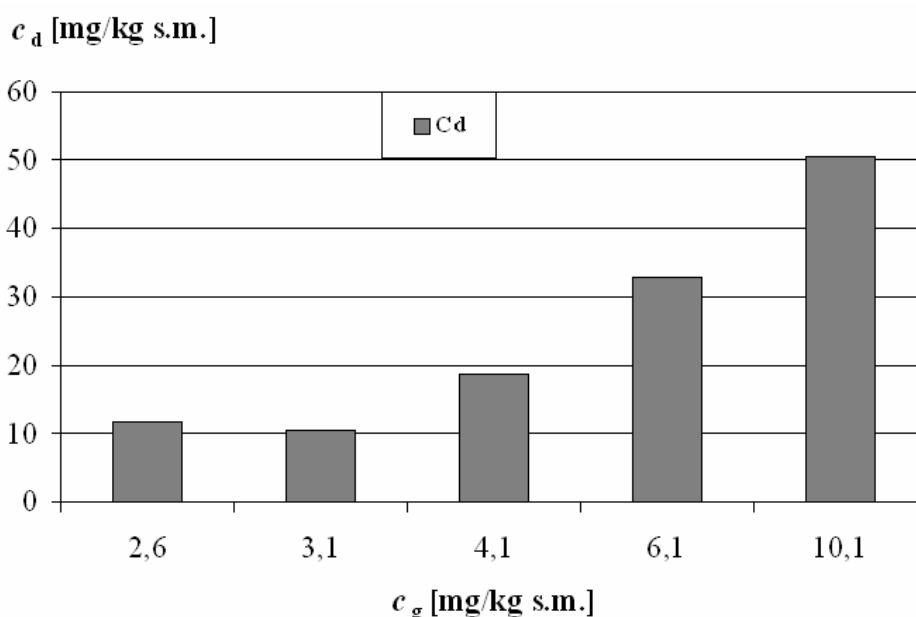
Table 2. Concentrations of heavy metals in earthworms *Dendrobaena veneta*

Stężenie Cd [mg/kg s.m.]		Stężenie Pb [mg/kg s.m.]		Stężenie Zn [mg/kg s.m.]	
gleba c <sub>g</sub>	dżdżownice c <sub>d</sub>	gleba c <sub>g</sub>	dżdżownice c <sub>d</sub>	gleba c <sub>g</sub>	dżdżownice c <sub>d</sub>
2,6	11,7	85	6,6	115	76,4
3,1	10,6	115	7,0	145	97,3
4,1	18,7	135	12,2	195	85,3
6,1	32,8	165	17,7	245	100,0
10,1	50,5	195	34,3	295	112,7

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dżdżownice *Dendrobaena veneta* sorbują metale ciężkie zakumulowane w glebie. Wraz ze wzrostem stężenia metali ciężkich w środowisku bytowania wzrasta stężenie tych analityków w organizmie dżdżownic.

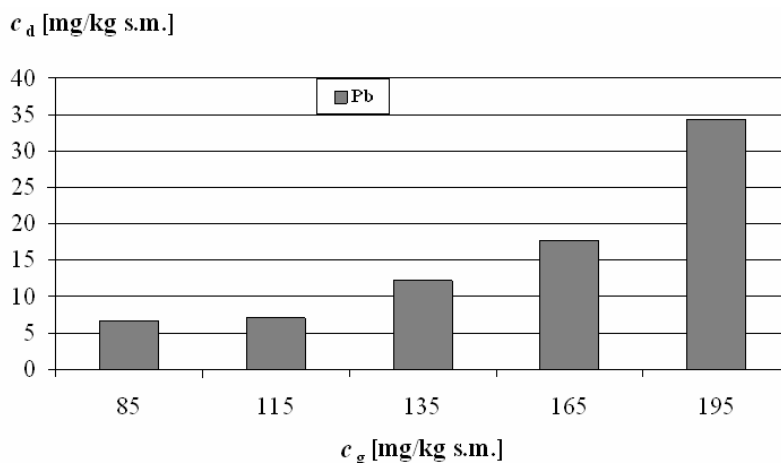
Na wykresach na rysunkach 5-7 przedstawiono wyniki badań wpływu czasu ekspozycji dżdżownic na stężenie metali ciężkich: Cd, Pb i Zn w ich organizmach.

Z wykresów wynika, że wydłużenie czasu ekspozycji dżdżownic powoduje zwiększenie stężenia metali ciężkich w tkankach badanych osobników.



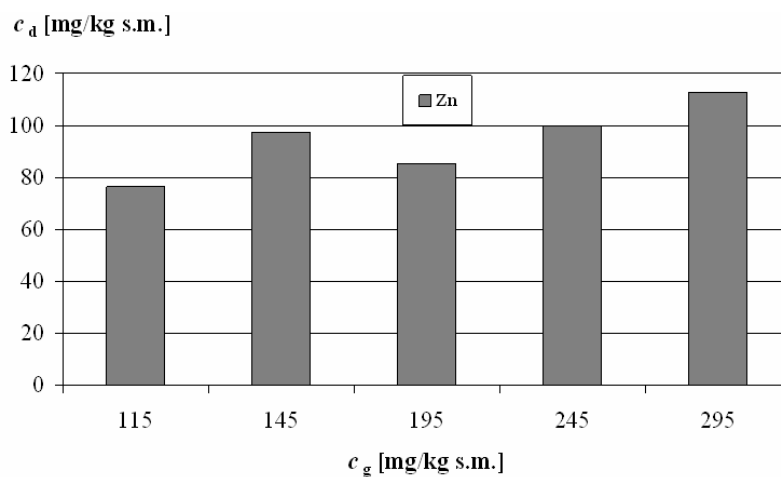
Rys. 2. Sorpcja kadmu z gleby przez dżdżownice *Dendrobaena veneta*

Fig. 2. Sorption of cadmium from the soil by earthworms *Dendrobaena veneta*



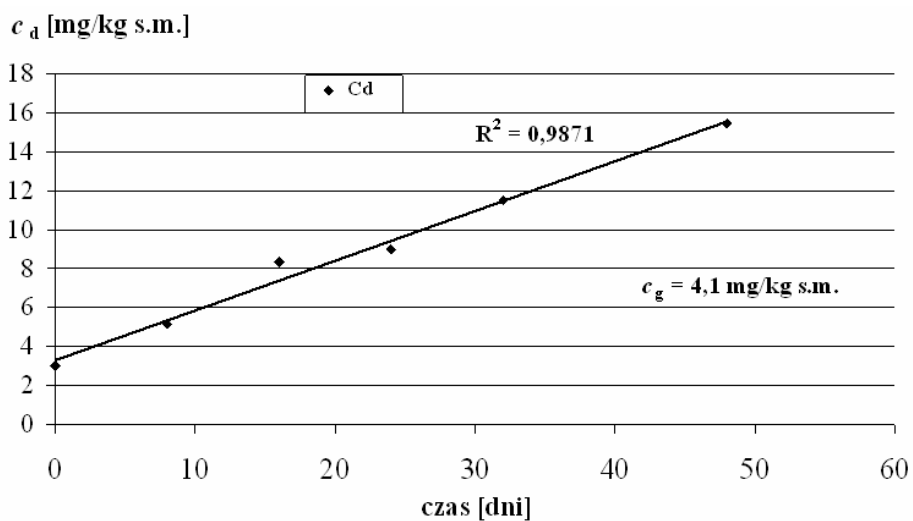
Rys. 3. Sorpcja ołowiu z gleby przez dżdżownicę *Dendrobaena veneta*

Fig. 3. Sorption of lead from the soil by earthworms *Dendrobaena veneta*



Rys. 4. Sorpcja cynku z gleby przez dżdżownicę *Dendrobaena veneta*

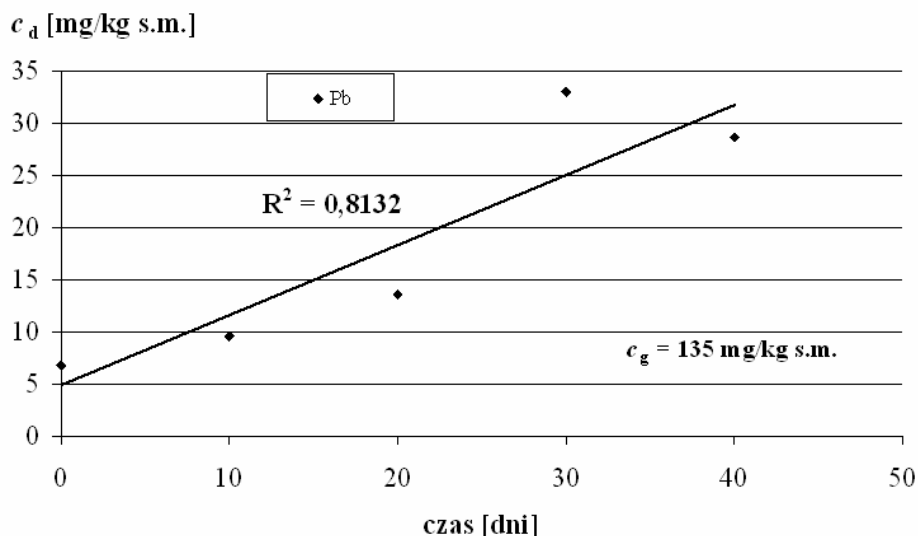
Fig. 4. Sorption of zinc from the soil by earthworms *Dendrobaena veneta*



Rys. 5. Wpływ czasu ekspozycji dżdżownic na stężenie kadmu w ich organizmach

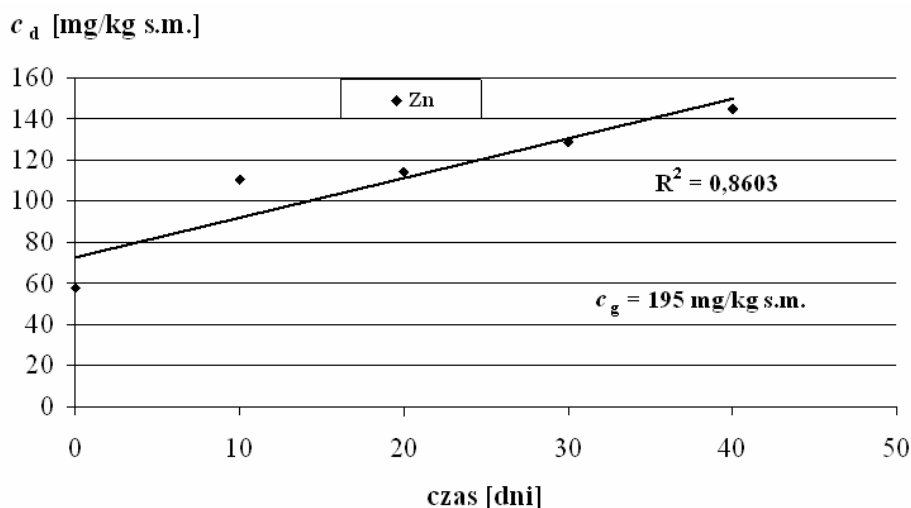
Fig. 5. Influence of earthworms exposure time on cadmium concentration in their bodies





Rys. 6. Wpływ czasu ekspozycji dżdżownic na stężenie ołowiu w ich organizmach

Fig. 6. Influence of earthworms exposure time on lead concentration in their bodies



Rys. 7. Wpływ czasu ekspozycji dżdżownic na stężenie cynku w ich organizmach

Fig. 7. Influence of earthworms exposure time on zinc concentration in their bodies

### Badania biomonitoringowe z wykorzystaniem dżdżownicy ziemnej *Lumbricus terrestris*

W pięciu próbkach dżdżownicy ziemnej *Lumbricus terrestris* pobranych z miejsc pomiarowych, które zaznaczono na mapie (rys. 1), oznaczono metale ciężkie: Cd, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn. Przeprowadzone badania pozwoliły na wstępną ocenę zanieczyszczenia obszaru Chmielowic tymi analitami. Wyniki z przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 3 i na wykresach (rys. rys. 8 i 9).

Wstępne badania biomonitoringowe obszaru Chmielowic z wykorzystaniem dżdżownicy *Lumbricus terrestris* wskazują na zróżnicowane zanieczyszczenie gleby na badanym obszarze.

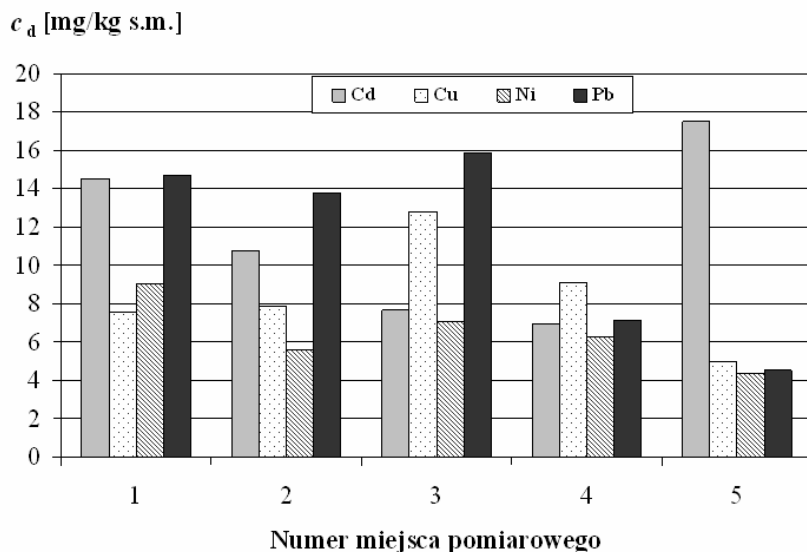
W dżdżownicach pobranych na obszarze zabudowanym (miejsca 1-3) odnotowano porównywalnie duże stężenia ołowiu, miedzi i kadmu, przy czym najczęściej kadmu

zakumulowało się w organizmach dżdżownic pobranych przy torach, w miejscu oznaczonym numerem 5 (17,5 mg/kg s.m.). We wszystkich miejscach odnotowano porównywalne stężenia cynku, niklu i manganu, przy czym w miejscu oznaczonym numerem 3 stężenie manganu było prawie trzykrotnie większe od średniej z pozostałych miejsc.

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w próbkach dżdżownicy ziemnej *Lumbricus terrestris*

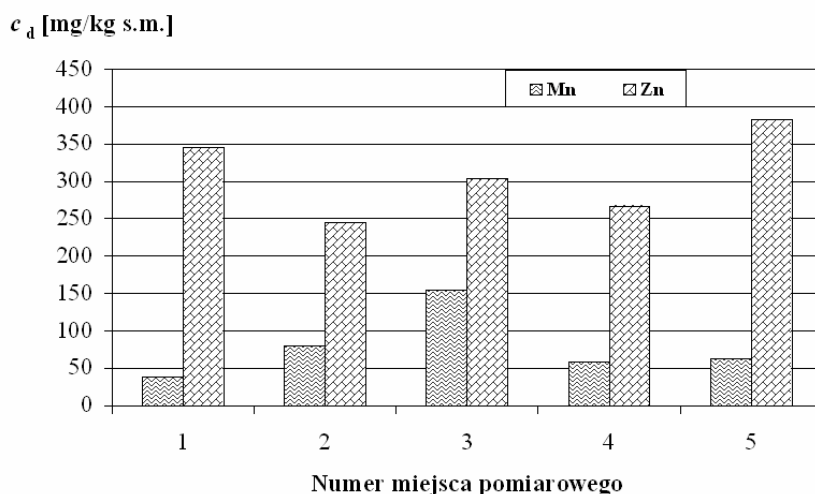
Table 3. Concentrations of heavy metals in samples of earthworms *Lumbricus terrestris*

Nr miejsca pomiarowego	Stężenie metali ciężkich w dżdżownicach [mg/kg s.m.]					
	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
1	14,5	7,55	37,8	9,02	14,7	345
2	10,8	7,85	80,7	5,59	13,8	245
3	7,7	12,79	154,5	7,05	15,9	303
4	6,9	9,08	58,3	6,28	7,1	267
5	17,5	4,95	62,1	4,38	4,5	382



Rys. 8. Stężenie Cd, Cu, Ni i Pb w dżdżownicach ziemnych *Lumbricus terrestris*

Fig. 8. Concentration of Cd, Cu, Ni and Pb in earthworms *Lumbricus terrestris*



Rys. 9. Stężenie Mn i Zn w dżdżownicach ziemnych *Lumbricus terrestris*

Fig. 9. Concentration of Mn and Zn in earthworms *Lumbricus terrestris*

## Podsumowanie i wnioski

Metody biomonitoringowe stają się coraz bardziej popularnym sposobem oceny zanieczyszczenia środowiska: aerozolu atmosferycznego, wód oraz środowiska glebowego. Do oceny zanieczyszczenia gleby wykorzystywane są m.in. organizmy należące do pedofauny, których przedstawicielem są dżdżownice. Ich właściwości bioakumulacyjne, poprzez sorpcję metali ciężkich, polepszają jakość wermikompostu. Nieliczne jeszcze badania wykazały, że dżdżownice akumulują metale ciężkie proporcjonalnie do ich stężenia w środowisku glebowym.

Zaprezentowane wyniki badań dotyczyły oceny właściwości sorpcyjnych organizmu dżdżownicy *Dendrobaena veneta* oraz wstępnych badań biomonitoringowych z wykorzystaniem dżdżownicy ziemnej *Lumbricus terrestris*.

Wyniki badań wskazują, że:

- w warunkach laboratoryjnych dżdżownice akumulują metale ciężkie proporcjonalnie do ich stężenia w glebie (rys. rys. 2-4),
- na podstawie badania kinetyki sorpcji prowadzonej przez 40 dni (rys. rys. 5-7) można stwierdzić, że długotrwały i postępujący proces akumulacji nie określa ich pojemności sorpcyjnej, przy czym należy się spodziewać, że zbyt długa ekspozycja może prowadzić do obumarcia organizmów testowych.
- wstępne badania biomonitoringowe wskazują na ważne różnice w stężeniach badanych metali ciężkich w organizmie dżdżownicy, szczególnie Cu, Cd i Pb, zaobserwowane na obszarze zabudowanym, w porównaniu z terenami leśnymi i nieużytkami (rys. rys. 8 i 9).

## Literatura

- [1] Sławska M.: *Możliwości wykorzystania fauny glebowej w monitoringu ekosystemów leśnych*. Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo Leśnej, Rogów 2006, **8**(4), 184-192.
- [2] Chrzan A., Marko-Worłowska M. i Łaciak T.: *Metale ciężkie w glebie i organizmach bezkręgowców glebowych*. Proc. ECOpole, 2008, **2**(1), 59-62.
- [3] Dziadek K. i Waclawek W.: *Metale w środowisku, Cz. I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym*. Chem. Dydak. Ekol. Metrol., 2005, **10**(1-2), 33-44.
- [4] Chrzan A. i Marko-Worłowska M.: *Wpływ metali ciężkich zanieczyszczających glebę na zagęszczenie i różnorodność fauny glebowej*. Proc. ECOpole, 2008, **2**(2), 429-431.
- [5] Siekierska E.: *Mechanizmy działania kadmu na strukturę jajnika i przebieg oogenezy u dżdżownicy *Dendrobaena reneta**. Wyd. Uniwers. Śląskiego, Katowice 2003.
- [6] Jura C.: *Bezkręgowce. Podstawy morfologii funkcjonalnej, systematyki i filogenezy*. WN PWN, Warszawa 2002.
- [7] Bukala B.: *Biologia. Bezkręgowce*. Wyd. Szkol. Omega, Kraków 2007.
- [8] Hempel-Zawitkowska J.: *Zoologia dla uczelni rolniczych*. WN PWN, Warszawa 2004.
- [9] Kostecka J.: *Poradnik hodowcy dżdżownic*. Akademia Rolnicza w Krakowie, Filia w Rzeszowie, Rzeszów 1993.
- [10] Plisko J.: *Annelida, Oligochaeta, Lumbricidae: dżdżownice*. Wyd. Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 1973, 37-49.
- [11] Petryszak A. i Rościszewska M.: *Wykorzystanie dżdżownic do utylizacji odpadów komunalnych*. Aura, 1998, (3), 18-19.
- [12] Kotowska J. i Kotowski J.F.: *Chemiczna ocena wykorzystania dżdżownic (*Lumbricidae-Eisenia Fetida*) do rolniczego uzdatniania osadów z oczyszczalni ścieków*. Chem. Inż. Ekol., 1998, **5**(3), 179-184.
- [13] Liu X., Hu Ch. i Zhang S.: *Effects of earthworm activity on fertility and heavy metal bioavailability in sewage sludge*. Environ. Int., 2005, **31**, 874-879.
- [14] Suthar S., Singh S. i Dhawan S.: *Earthworms as bioindicator of metals (Zn, Fe, Mn, Cu, Pb and Cd) in soils: Is metal bioaccumulation affected by their ecological category?* Ecol. Eng., 2008, **32**, 99-107.
- [15] Piotrkowski J. i Jackowska I.: *Metale ciężkie ze środowisk skażonych w ekosystemach*. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol., 1996, **434**, 931-935.
- [16] Matusiewicz H.: *Metody rozkładu próbek na mokro w analizie śladowej*. Chem. Inż. Ekol., 2004, **11**(S4), 463-498.
- [17] Instrukcja obsługi aparatu AAS SOLAR 969 firmy UNICAM. Spectr-Lab, Warszawa 1997.
- [18] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziemi. DzU 2002, Nr 165, poz. 1359.

## Monika Sporek i Kazimierz Sporek

Zakład Ekologii i Ochrony Przyrody  
Uniwersytet Opolski  
ul. kard. B. Kominka 4, 45-035 Opole  
email: mebis@uni.opole.pl

### INTRODUKCJA KUKUŁKI SZEROKOLISTNEJ *Dactylorhiza majalis* (Rchb.) P.F.Hunt & Summerh. W PARKU KRAJOBRAZOWYM GÓRY OPAWSKIE

#### INTRODUCTION OF THE MARSH ORCHID *Dactylorhiza majalis* (Rchb.) P.F.Hunt & Summerh. IN THE LANDSCAPE PARK GÓRY OPAWSKIE

**Abstrakt:** Z początkiem 2006 roku Zakład Wydobywania i Przemiału Łupka w Jarnołówku zasygnalizował poszerzenie obszaru eksploatacji, co wiązało się z całkowitym zniszczeniem siedliska, a tym samym gatunku chronionego *Dactylorhiza majalis*. Zaistniała więc pilna konieczność przeniesienia zagrożonej populacji w inne siedlisko. Przeniesienie poprzedzono analizami glebowymi (wilgotność, odczyn) i klimatycznymi siedliska macierzystego. Wykonano także pomiary biometryczne, tj. zmierzono wysokość osobników, długość kwiatostanu, policzono liczbę liści, określono zagęszczenie. Stwierdzono występowanie 207 osobników, z czego 109 to osobniki kwitnące, a 98 niekwitające. Po przeprowadzeniu badań przeniesiono populację kukułki szerokolistnej na 6 wytypowanych stanowisk. Introdukcję przeprowadzono trzema różnymi metodami:

- wykopywano storczyki w monolitach, wprowadzając je w nowy biotop,
- wykopywano pojedyncze bulwy i wprowadzano w nowe siedlisko,
- ochrona *ex situ* z późniejszą próbą wprowadzenia w siedlisko naturalne.

Rok po introdukcji *Dactylorhiza majalis* obserwuje się liczne wschody storczyków na wszystkich sześciu powierzchniach.

**Słowa kluczowe:** kukułka szerokolistna, gatunek chroniony, introdukcja

**Abstract:** In Poland, the Marsh Orchid (*Dactylorhiza majalis*) is the most common species of the orchid family. For years in the Landscape Park Gory Opawskie, namely in the area of the Shale Extraction and Grinding Factory in Jarnoltowek, there has been a location of the Marsh Orchid, which has never been described. At the beginning of 2006, the factory mentioned plans of extension of the exploitation area, which would cause a complete destruction of this location, and thus - specimens of protected plant species. This caused an urgent need to move the endangered population to a different location. Displacement was preceded by analysis of soil (humidity, reaction) and climate condition of the native habitat. Biometric measurements were taken - the height of specimens and length of inflorescences were measured, leaves were counted, and the density was described. Occurrence of 207 individuals was found, including 109 flowering and 98 - not flowering specimens. After this survey, the population of the Marsh Orchid was moved to 6 selected locations. This introduction was conducted by three different methods:

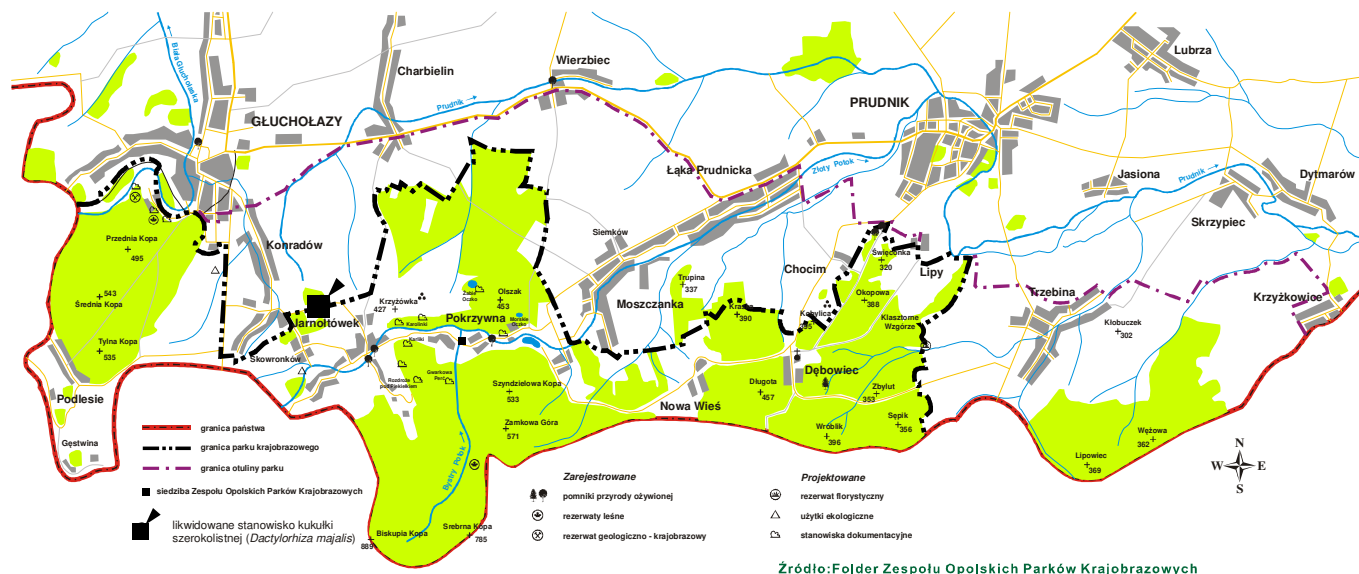
- orchids were dug out in monoliths, which were then introduced in a new habitat,
- single bulbs were dug out and introduced in a new habitat,
- protection *ex situ* followed by the later attempt of introduction in a natural habitat.

Almost a year after the introduction of *Dactylorhiza majalis* numerous sprouting of orchids are observed at all six plots.

**Keywords:** Marsh Orchid (*Dactylorhiza majalis*), introduction, protected plant species

Kukułka szerokolistna (*Dactylorhiza majalis*) jest najpospolitszym gatunkiem z rodziny storczykowatych w Polsce, rozpowszechniona jest na całym niżu i w górach aż po regiel górny [1]. Najwyższe stanowisko znajduje się na Sarniej Skale w Tatrach (1310 m n.p.m.) [2]. Objęta jest ścisłą ochroną gatunkową. Ze względu na duże walory dekoracyjne zagrożeniem dla tego gatunku jest zrywanie i przesadzanie do ogrodów.

Według „Atlasu rozmieszczenia roślin naczyniowych w Polsce” - ATPOL obszar z badaną populacją zlokalizowany jest w kwadracie CF 42. Od lat w obszarze Parku Krajobrazowego Góry Opawskie, a dokładnie na terenie Zakładu Wydobywania i Przemiału Łupka w Jarnołówku (rys. 1) znajdowało się stanowisko storczyka z gatunku kukułka szerokolistna, jednak wcześniej to stanowisko nie zostało opisane.



Rys. 1. Park Krajobrazowy Góry Opawskie

Fig. 1. Landscape Park Góry Opawskie

Z początkiem 2006 roku Zakład zasygnalizował poszerzenie obszaru eksploatacji, co wiązało się z całkowitym zniszczeniem siedliska, a tym samym gatunku chronionego. Zaistniała więc pilna konieczność przeniesienia zagrożonej populacji na inne miejsce.

### Metody badań

Przeniesienie kukułki szerokolistej na nowe stanowiska poprzedzono analizami glebowymi (wilgotność, odczyn) i klimatycznymi siedliska macierzystego. Dodatkowo dla sprawdzenia kondycji populacji przeznaczonych do introdukcji wykonano pomiary biometryczne, wykorzystując metody badań dotyczące ekologicznej charakterystyki populacji storczyków [3, 4]. Zmierzono wysokość osobników, długość kwiatostanu, policzono liczbę liści, określono zagęszczenie wyrażone liczbą roślin na powierzchni 1 m<sup>2</sup> oraz określono stosunek osobników kwitnących do juvenilnych. Sporządzono spis gatunków towarzyszących kukułce szerokolistej na obszarze zajęty przez populację. Dane empiryczne poddano analizie statystycznej. Analizę rozkładu wysokości i długości kwiatostanu przeprowadzono metodą szeregu rozdzielczego. Powiązania między badanymi czynnikami określono metodą korelacji dwóch zmiennych.

Analiza warunków siedliskowych oraz poznanie stanu rozwoju badanej populacji pozwoliło ukierunkować działania dotyczące wyboru nowych stanowisk dla tego gatunku, a w późniejszym czasie pomoże ocenić udatność introdukcji.

### Wyniki

Badaniami objęto cały obszar zajęty przez populację kukułki szerokolistej *Dactylorhiza majalis*. Prace terenowe wykonano w czerwcu 2006 r. Badana populacja występowała na glebie bardzo wilgotnej ze stagnującą okresowo wodą. W miejscach podtopionych storczyki rosły w większych skupieniach.

Odczyn gleby na głębokości 5÷20 cm, a więc odpowiadającej ryzosferze badanego gatunku jest kwaśny: pH w H<sub>2</sub>O wynosi od 4,6÷5,7, a w KCl od 3,8÷4,9. W bezpośrednim sąsiedztwie *Dactylorhiza majalis* występowały: *Eleocharis palustris*, *Epilobium hirsutum*, *Equisetum palustre*, *Holcus lanatus*, *Leontodon autumnalis*, *Lotus corniculatus*, *Lythrum salicaria*, *Medicago lupulina*, *Plantago lanceolata*, *Potentilla anserina*, *Prunella vulgaris*, *Rumex obtusifolius*, *Senecio jacobaea*, *Senecio vulgaris*, *Tussilago farfara*, *Vicia cracca* [5].

Analizą biometryczną objęto wszystkie osobniki badanej populacji. Stwierdzono występowanie 207 osobników, z czego 109 to osobniki kwitnące, a 98 niekwitnące. Zatem udział roślin młodych (w stadium wegetatywnym) w populacji wynosi 47%.

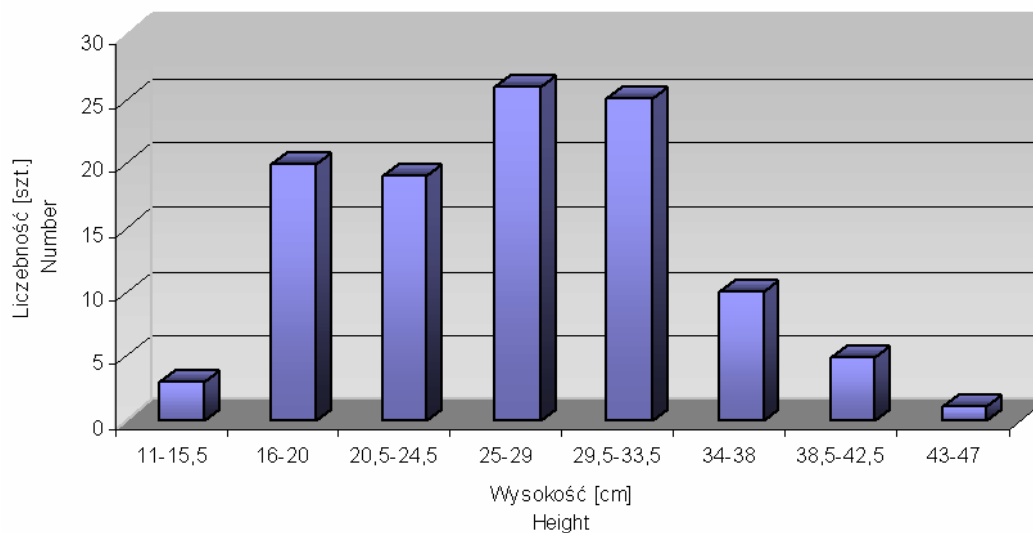
Uzyskane wartości wysokości roślin kwitnących (109 osobników) wahają się w przedziale od 11 do 47 cm. Średnia arytmetyczna dla wysokości wynosi 26,7 cm i jest nieznacznie większa od wartości modalnej (Mo = 26 cm), co oznacza, że w populacji przeważają osobniki nieco niższe od przeciętnej. Podobne wysokości roślin tego gatunku odnotowano dla 10 populacji występujących na Dolnym Śląsku [6], w okolicach Kożuchowa [7] oraz w Beskidzie Żywieckim [3]. Rozkład statystyczny wysokości roślin w populacji ilustruje histogram (rys. 2). Najliczniejszą grupę (47%) stanowią rośliny o wysokości mieszczącej się w przedziale 25÷33,5 cm, najmniejszy udział [%] mają rośliny najniższe i najwyższe. Połowa kwitnących osobników jest niższa od 27 cm (Me = 27 cm). Współczynnik zmienności wysokości osobników wynosi 25,6%. Rozkład statystyczny jest rozkładem normalnym, a więc dominują rośliny o średnim wzroście. Według Snagowskiej [8] dowodzi to, że badana populacja znajduje się w optymalnych warunkach siedliskowych.

Średnia długość kwiatostanów badanej populacji wynosi 6,4 cm przy współczynniku zmienności równym 35%.

Najkrótszy kwiatostan miał zaledwie 2 cm długości, najokazalszy mierzył 17 cm. Długość kwiatostanu u połowy badanej populacji była mniejsza od 6 cm ( $Me = 6$  cm), najczęściej zaś występują osobniki, których kwiatostan zawierał się w przedziale 5,9÷7,6 cm (35%) (rys. 3). U osobników kwitnących maksymalna liczba liści to 5 szt.,

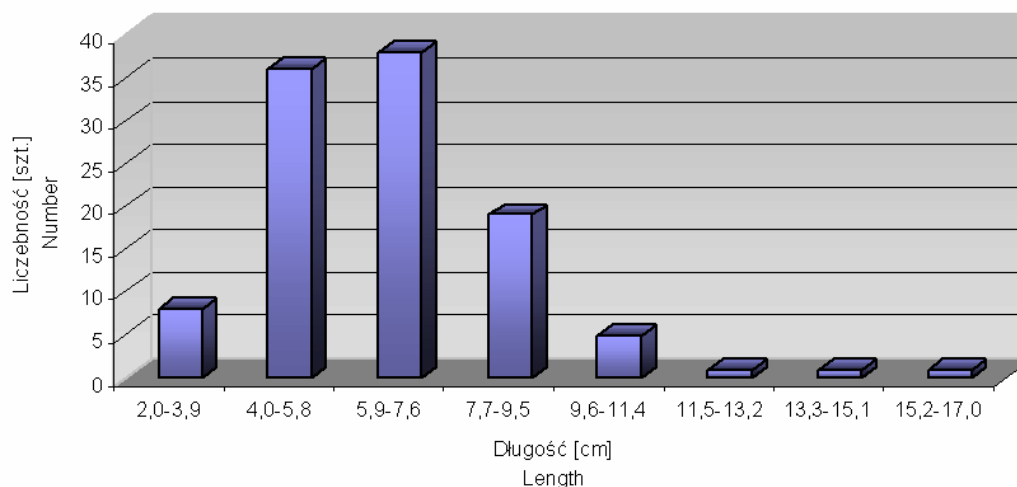
najczęściej jednak występowały osobniki mające tylko 3 liście. Natomiast 71% osobników niekwitnących miało po 2 liście.

Zróżnicowanie badanych cech osobniczych roślin w populacji ilustruje tabela 1, w której podano też wartości współczynnika zmienności w procentach.



Rys. 2. Histogram rozkładu wysokości populacji kukułki szerokolistnej *Dactylorhiza majalis*

Fig. 2. Histogram of the distribution of the height in the population of the Marsh Orchid *Dactylorhiza majalis*



Rys. 3. Histogram długości kwiatostanu populacji kukułki szerokolistnej *Dactylorhiza majalis*

Fig. 3. Histogram of the distribution of the length of inflorescence in the population of the Marsh Orchid *Dactylorhiza majalis*

Tabela 1. Cechy osobnicze roślin kwitnących populacji *Dactylorhiza majalis*

Table 1. Individual characteristics of flowering plants of *Dactylorhiza majalis* population

Cecha / Feature	Min.	Max	Średnia / Average	Modalna / Mode	Mediana / Median	Odchylenie standardowe / Stand. dev.	Wsp. zmien. [%] / Var. coeff.
Wysokość [cm] / Height	11	47	26,7	26	27	6,86	25,6
Długość kwiatostanu [cm] / Length of inflorescence	2	17	6,4	6	6	2,27	35,24
Liczba liści / Number of leaves	2	5	3,5	3	3	0,74	21,09

Najmniejszym współczynnikiem zmienności charakteryzuje się liczba liści, zaś długość kwiatostanu jest najbardziej zmienną cechą badanych roślin, współczynnik zmienności wynosi bowiem 35%.

Z wysokością skorelowana jest długość kwiatostanu, gdzie współczynnik korelacji  $r = 0,75$ .

Badana populacja charakteryzowała się zróżnicowanym zagęszczeniem. Wybrano losowo 3 działki o powierzchni 1 m<sup>2</sup> każda, na których odnotowano odpowiednio: 7 osobników (5 kwitnących, 2 niekwitające), 20 (15 kwitnących, 5 niekwitających) i 17 (8 kwitnących, 9 niekwitających).

Korzystając z map siedliskowych i pomocy pracowników Nadleśnictwa Prudnik, wytypowano 6 stanowisk jako nowe siedliska dla zagrożonego gatunku. Wszystkie stanowiska znajdują się na obszarze Parku Krajobrazowego Góry Opawskie (5 stanowisk w Leśnictwie Pokrzywna i 1 w Leśnictwie Markowice), są to dobrze nasłonecznione śródleśne polany charakteryzujące się dużą wilgotnością gleby IV lub V klasy bonitacji o kwaśnym odczynie. Po przeprowadzeniu badań (glebowych i klimatycznych) w dniach od 21 do 30 sierpnia 2006 roku dokonano przeniesienia populacji kukułki szerokolistnej na wytypowane stanowiska, w celu zachowania całości populacji znajdującej się na terenie czynnej kopalni łupka.

Introdukcję przeprowadzono trzema różnymi metodami:

- wykopywano storczyki w monolitach, wprowadzając je w nowy biotop,
- wykopywano pojedyncze bulwy i wprowadzano w nowe siedlisko,
- ochrona *ex situ* z późniejszą próbą wprowadzenia w siedlisko naturalne.

Jedna z leśnych polan otoczona lasem olchowym (Leśnictwo Pokrzywna) spełniała wszystkie ekologiczne wymagania dla introdukowanego gatunku, w związku z tym wprowadzono tutaj około 50% osobników. Ze względu na duże podtopienia tego terenu spodziewano się, że będzie on atrakcyjny dla dzików, stąd też zastosowano dodatkową ochronę miejsc nasadzeń przez osłonięcie ich gałęziami.

Pozostałą liczbę osobników rozdzielono na kolejne stanowiska, które oznaczono i odpowiednio zabezpieczono.

## Wnioski

Po upływie roku oceniono udatność przeprowadzonej introdukcji *Dactylorhiza majalis*. Zaobserwowano liczne

wschody storczyków na wszystkich sześciu powierzchniach. Okres kwitnienia pozwolił na wstępną analizę kondycji, w jakiej znajduje się populacja. Na stanowisku, gdzie wprowadzono najwięcej osobników, ocenia się, że około 92% z nich przetrwało (naliczono 39 okazów kwitnących i 60 niekwitających). Wydaje się, że wybór tego stanowiska był jak najbardziej trafny. Tutaj też najwięcej storczyków wprowadzono w monolitach o wymiarach 50×50 cm, co w naszej ocenie dało dobre rezultaty. Na pozostałych stanowiskach liczba stwierdzonych storczyków waha się w przedziale od 78÷86%.

Zabieg introdukcji mający na celu uratowanie populacji kukułki szerokolistnej należy uznać za w pełni udany.

## Literatura

- [1] Zajac A. i Zajac M.: Atlas rozmieszczenia roślin naczyniowych w Polsce. Nakładem Pracowni Chorologii Komputerowej Instytutu Botaniki Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2001.
- [2] Piekoś-Mirkowa H. i Mirek Z.: Atlas roślin chronionych - Flora Polski. Oficyna Wydawnicza Multico, Warszawa 2003.
- [3] Rudecki A., Sporek K.: *Ekologiczna charakterystyka populacji Dactylorhiza majalis (Rchb.) Hunt et Summerh. w Hutyrowej w Żywieckim Parku Krajobrazowym*. Acta Univ. Vratislav. Prace Bot., 1995, **LXIII**, 33-43.
- [4] Marczonek A., Sarosiek J. i Staszewska E.: *Ekologiczna charakterystyka wybranych gatunków storczyków z Siedmicy w Górach Kaczawskich i warunków ich występowania*. Acta Univ. Vratislav., 1995, 1717, 5-31.
- [5] Rutkowski L.: Klucz do oznaczania roślin naczyniowych Polski niżowej. WN PWN, Warszawa 2004.
- [6] Kozdroń J., Mróz L., Sarosiek J. i Sołowij D.: *Effect of the edaphic conditions on the ecological differentiation of Dactylorhiza majalis (Rchb.) Hunt et Summerh. Populations*. [W:] Proc. Symp. on Biology and Ecology of European Orchis held at Wrocław University, Karpacz, May 30-June 3, 1985 (Ed. by Sarosiek J.). Acta Univ. Vratislav., 1990, 1055, 33-44.
- [7] Koszela M.: *Ecological characteristic of the populations Dactylorhiza majalis (Rchb.) Hunt et Summerhayes and its habitat conditions in Koźuchów locality (district Zielona Gora)*. [W:] Proc. Symp. on Biology and Ecology of European Orchis held at Wrocław University, Karpacz, May 30-June 3, 1985 (Ed. by Sarosiek J.). Acta Univ. Vratislav., 1990, 1055, 143-153.
- [8] Snagovska M.C.: *Sravnitel'naja charakteristika populacij Medicago falcata L. v raznych ekologičeskich uslovijach*. Biul. MOJ. P. Biol., 1966, **21**(4), 34-39.



## Adam Kaczor i Justyna Zuzańska

Katedra Biochemii i Chemii Środowiskowej  
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie  
ul. Szczepkowska 102, 20-400 Zamość  
tel. 84 677 27 03, fax 84 639 60 39  
email: adam.kaczor@ar.lublin.pl, justynka\_zuza@wp.pl

### ZNACZENIE SIARKI W ROLNICTWIE

#### IMPORTANCE OF SULPHUR IN AGRICULTURE

**Abstrakt:** Z danych literaturowych jednoznacznie wynika, iż gleby wielu rejonów świata, w tym także Polski, obecnie mają niedostateczną dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin zawartość siarki. Związane jest to przede wszystkim z wyraźnym ograniczeniem emisji przemysłowych oraz zmniejszeniem depozycji tego pierwiastka w glebach przy jednoczesnym stosowaniu nawozów mineralnych o małej jego zawartości. Z uwagi na wiele ważnych funkcji, jakie spełnia ten składnik pokarmowy oraz jego wpływ na ilość i jakość plonu siarka nie może być pominięta w nawożeniu roślin wyższych. Dotyczy to nie tylko roślin krzyżowych, ale także zbóż, które pomimo niewielkich potrzeb pokarmowych w stosunku do tego pierwiastka reagują zwiększeniem plonów po wprowadzeniu go do gleby. Udział siarki w dawce nawozowej jest ważny również dlatego, iż zapewnia ona właściwy metabolizm azotu. Wyraża się to nie tylko korzystnym wpływem na plon i jakość roślin, ale także ograniczeniem strat azotu w środowisku. W związku z prognozami o stale pogłębiającym się deficycie siarki w produkcji roślinnej oraz koniecznością utrzymania dużego plonowania roślin istnieje realna potrzeba nawożenia upraw tym pierwiastkiem. Dlatego ważne jest poszukiwanie nowych źródeł nawozowych siarki dla roślin uprawnych.

**Słowa kluczowe:** nawożenie siarką, ilość i jakość plonów, rzepak, pszenica

**Abstract:** The literature data clearly indicates that soils of many regions of the world, including Poland, are currently characterized by low content of sulphur, which is insufficient to ensure regular growth and development of plants. This can be attributed mainly to the significant reduction of industrial emission and to the decreasing deposition of this element coupled with the simultaneous increase in the application of mineral fertilizers with low sulphur content. Sulphur has to be included in higher plants fertilization, since it has a range of essential functions and affects the quality and quantity of yield. This applies not only to cruciferous plants but also to cereal crops, which, in spite of their low nutritional requirements with reference to this element, respond with a yield increase after its application to soil. Sulphur inclusion in fertilizer dose is essential also because this element ensures proper metabolism of nitrogen. This is reflected not only in the beneficial influence on yield and on the quality of plants but also in the limitation of nitrogen losses in the environment. In connection with the forecasts predicting a continuous increase in sulphur deficiency in plant growing and due to the necessity to maintain high yielding of plants, there is a real need to use this fertilizer in plants cultivation. Therefore it is so important to search for new fertilizer sources of sulphur.

**Keywords:** sulphur fertilization, yield quality and quantity, oilseed rape, wheat

#### Wstęp

Do niedawna siarka znajdowała się poza obszarem badań rolniczych i nie była uwzględniana przy ustalaniu potrzeb nawozowych roślin uprawnych. Przyczyną tego był znaczny stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego związkami tego pierwiastka. Ilość siarki, jaka dostawała się do gleby z powietrza, niejednokrotnie przewyższała potrzeby pokarmowe roślin, a tym samym wywierała niekorzystny wpływ na ich rozwój. W związku z tym na początku lat 80. XX wieku podjęto liczne działania proekologiczne zmierzające do zredukowania emisji związków siarki do atmosfery. Wyraźne pogorszenie zaopatrzenia gleby, a przez to także roślin w siarkę nastąpiło na skutek zmniejszenia jej

dopływu z powietrza przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia nawozów zawierających ten pierwiastek. W rezultacie pod koniec lat 90. ubiegłego stulecia pojawiły się sygnały o niedoborach tego składnika pokarmowego w glebach wielu krajów. Obecnie niedostatek siarki w produkcji roślinnej stał się jednym z ważniejszych problemów współczesnego rolnictwa, w tym zwłaszcza północnoeuropejskiego. Wyniki badań prowadzonych w ostatnich latach przemawiają za koniecznością uwzględnienia siarki w nawożeniu nie tylko roślin krzyżowych, mających duże wymagania w stosunku do tego pierwiastka, ale także zbóż.

## Źródła i straty siarki

Atmosfera była do niedawna najważniejszym źródłem zaopatrzenia roślin w siarkę [1]. Znaczne ilości tego pierwiastka trafiały do troposfery ze źródeł naturalnych i antropogennych, najczęściej w postaci di- i tritlenku siarki, aerozoli kwasu siarkowego i siarczanów, siarkowodoru, a także szeregu lotnych związków [2].

Spośród licznych związków siarki występujących w powietrzu atmosferycznym dominujący jest tlenek siarki(IV), będący jednym z głównych polutantów emitowanych przez sektor energetyczny [3]. Rozwój przemysłu na świecie w dużej mierze przyczynił się do wzrostu antropogenicznej emisji związków tego pierwiastka do atmosfery. Ocenia się, że ilość  $\text{SO}_2$  odprowadzana do powietrza atmosferycznego zaczęła systematycznie rosnąć od 1850 roku, a najwyższe tempo tych zmian przypadało na lata 1940-1970 [4, 5].

W Europie aż do 1950 roku ilość związków siarki emitowanych do atmosfery rosła w bardzo wolnym tempie. Dopiero w latach 1951-1980 nastąpił bardzo duży, bo aż dziesięciokrotny wzrost emisji tlenku siarki(IV) wydzielonego do powietrza atmosferycznego [6]. Tym samym znacznie zwiększył się opad pierwiastka na gleby i rośliny. Najwyższy poziom emisji ditlenku siarki i największy opad siarki, zdecydowanie przewyższający potrzeby pokarmowe roślin, stwierdzono w większości krajów europejskich w latach 70. XX wieku [7].

Rosnąca emisja tlenków siarki, będących głównym współtwórcą kwaśnej depozycji, spowodowała szereg niekorzystnych zmian w środowisku naturalnym. Przyczyniła się między innymi do wzrostu zakwaszenia gleb i wód powierzchniowych, a jej szkodliwy wpływ dotknął także świat flory i fauny [8]. W związku z tym w wielu krajach Europy i Ameryki Północnej podjęto działania zmierzające do zmniejszenia ilości siarki odprowadzanej do atmosfery [4]. I tak w Wielkiej Brytanii całkowita emisja ditlenku siarki obniżyła się z 3,2 mln ton S w 1970 roku do 1,4 mln ton S w 1995 roku [9]. Ocenia się, że od początku lat 70. ubiegłego stulecia poziom emisji  $\text{SO}_2$  obniżył się w tym kraju o około 40%. W Europie na skutek systematycznych kontroli emisji przemysłowych atmosferyczna depozycja siarki obniżyła się z poziomu przekraczającego 100 do 5÷20  $\text{kg S} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$  w 1995 roku [10]. W Stanach Zjednoczonych natomiast w ciągu ostatniego dziesięciolecia koncentracja atmosferyczna  $\text{SO}_2$  i siarczanów uległa redukcji odpowiednio o 38 i 22% [9].

Wysoki poziom emisji ditlenku siarki w latach 90. XX wieku utrzymał się jedynie w Chinach i Indiach. Podczas gdy w wielu państwach świata dążono do ograniczenia emisji  $\text{SO}_2$ , w tych rozwijających się krajach Azji nastąpił gwałtowny wzrost zużycia energii. W konsekwencji wzrosła ilość związków siarki odprowadzanych do atmosfery. W Chinach emisja tlenku siarki(IV) wzrosła z poziomu 20,8 mln ton w 1990 roku do 23,8 mln ton w 1995 roku. W tym samym czasie w Indiach odnotowano wzrost ilości odprowadzanej siarki z poziomu 3,7 mln ton do niespełna 5 mln ton [11].

W Polsce emisja związków siarki zaczęła dynamicznie wzrastać z końcem lat 60. ubiegłego stulecia [12]. Ocenia

się, iż najwięcej  $\text{SO}_2$  w naszym kraju odprowadzono do atmosfery pomiędzy rokiem 1975 a 1985. Rekordową ilość tlenku siarki(IV), przekraczającą 4 mln ton, wydzielono w 1980 roku [6]. Od tego czasu nastąpiła wyraźna redukcja emisji związków siarki odprowadzanych do atmosfery.

Jak wynika z danych GUS, całkowita emisja  $\text{SO}_2$  stale się zmniejsza (tab. 1). Z najnowszych materiałów wynika, iż ilość wyemitowanego do atmosfery ditlenku siarki uległa 70% redukcji w odniesieniu do rekordowego roku 1980.

Tabela 1. Całkowita emisja ditlenku siarki [tys. ton] w Polsce w latach 1975-2006 [13]

Table 1. Total emissions of sulphur dioxide in Poland in years of 1975-2006 [13]

Lata	$\text{SO}_2$	
	[tys. ton (Gg)]	[ $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ]
1975	3121	99,8
1980	4132	132,1
1985	3978	127,2
1990	3210	102,6
1991	2995	95,8
1992	2820	90,2
1993	2725	87,1
1994	2645	84,6
1995	2337	74,9
1996	2368	75,7
1997	2181	69,9
1998	1897	60,8
1999	1719	55,1
2000	1511	48,4
2001	1564	50,1
2002	1456	46,7
2003	1375	44,1
2004	1241	39,8
2005	1222	39,2
2006	1195	38,3

Na zmniejszenie depozytu ditlenku siarki w Polsce wpłynęły głównie: recesja gospodarcza, zmniejszenie zużycia energii oraz proces odsiarczania spalin. Ponadto ograniczono działalność hutnictwa, przemysłu ciężkiego oraz chemicznego (tab. 2). Nie bez znaczenia pozostała także nowa polityka ekologiczna naszego kraju [14-16]. Należy jednak zwrócić uwagę, iż w porównaniu z europejskimi państwami OECD Polska ma nadal wysoki poziom emisji tlenku siarki(IV) [6]. Ilości opadających w naszym kraju związków tego pierwiastka są prawie dwukrotnie większe niż w innych krajach Europy, takich jak: Anglia, Francja, Niemcy czy też kraje skandynawskie [17].

Naturalnym źródłem siarki dla roślin są opady atmosferyczne zarówno w postaci deszczu, śniegu czy gradu (opad mokry), jak również gazów i pyłów (opad suchy), zawierających szkodliwe związki tego pierwiastka. Zawartość siarki w obu rodzajach opadów warunkowana jest kwasowością deszczu oraz wysokością źródła emisji zanieczyszczenia [18]. Przyjmuje się, że opady dostarczają około 10÷12  $\text{kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$  [9].

Tabela 2. Całkowita emisja SO<sub>2</sub> w Polsce [tys. ton] według źródeł zanieczyszczeń [13]

Table 2. Total emissions of sulphur dioxide in Poland according to source of pollution [13]

Źródło	1995	2000	2003	2004	2005	2006
Ogółem	2376	1511	1375	1241	1222	1195
Energetyka zawodowa	1223	805	722	704	642	717
Energetyka przemysłowa	384	265	303	222	209	183
Technologie przemysłowe	200	91	46	52	56	56
Inne źródła stacjonarne*	527	309	256	260	314	237
Źródła mobilne	42	41	48	4**	2**	2

\* Kotłownie lokalne, paleniska domowe, rolnictwo i inne.

\*\* Dane nieporównywalne z danymi za lata poprzednie z powodu aktualizacji wskaźników emisji.

Biorąc pod uwagę wzrastające zapotrzebowanie roślin uprawnych w stosunku do siarki, ważnym źródłem tego pierwiastka są nawozy mineralne i naturalne, w skład których wchodzi siarka. Nawozy mineralne zawierające omawiany składnik można podzielić na dwie grupy w zależności od chemicznej formy pierwiastka. Pierwszą z nich są nawozy siarczanowe, będące bezpośrednim źródłem tego składnika pokarmowego dla roślin [10]. Wśród nich wymienić można m.in. siarczan amonu, superfosfat pojedynczy, siarczan potasu czy też gips. Reprezentantem drugiej grupy jest natomiast siarka elementarna.

Siarczan amonu jest jednym z ważniejszych nawozów azotowych (21% N). Jednak ze względu na stosunkowo dużą zawartość siarki (24%) jest on także użytecznym źródłem przyswajalnej dla roślin formy tego pierwiastka [19]. Innym związkiem siarki, który ma znaczenie nawozowe, jest siarczan wapnia występujący w dużych ilościach w superfosfacie pojedynczym [20]. Superfosfat pojedynczy jest nawozem fosforowym (8% P), który odznacza się stosunkowo dużą koncentracją siarki (12÷14% S) [19]. Mówiąc o nawozach mineralnych, będących źródłem siarki, wymienia się także siarczan potasu, który obok głównego składnika nawozowego zawiera 18% S. Nawóz ten zalecany jest do stosowania na glebach ubogich w siarkę, a także pod rośliny mające duże wymagania pokarmowe w stosunku do tego pierwiastka [21]. Obecnie ich udział w ogólnej puli nawozów mineralnych jest niewielki.

W tabeli 3 zestawione zostały ważniejsze nawozy mineralne, będące źródłem siarki dla roślin uprawnych. Wszystkie wymienione, poza siarką elementarną, zawierają omawiany pierwiastek w postaci siarczanowej, a więc bezpośrednio przyswajalnej dla roślin. Siarka elementarna musi natomiast przejść na drodze utleniania do formy siarczanowej. Zatem udostępnienie przyswajalnej dla roślin formy składnika jest w tym przypadku wolniejsze.

Poza nawozami mineralnymi pewnych ilości siarki dostarczają także nawozy naturalne. Na przykład obornik zawiera od 0,9 do 1,2 kg S · Mg<sup>-1</sup>, a gnojowica trzody chlewnej czy też bydła od 0,4 do 0,5 kg S · Mg<sup>-1</sup>. Zawarta w nich siarka występuje w postaci różnych związków. Ocenia się, że przeciętnie 20% siarki całkowitej występuje w postaci siarczków, 40% stanowią organiczne połączenia siarki i węgla, a pozostałe 40% to organiczne i nieorganiczne siarczany. Z uwagi na przeważającą obecność organicznych połączeń pierwiastka, wykorzystanie siarki z nawozów natu-

ralnych jest stosunkowo małe. Bezpośrednim źródłem przyswajalnej dla roślin formy tego składnika pokarmowego są wyłącznie siarczany nieorganiczne [1, 22].

Tabela 3. Ważniejsze nawozy zawierające siarkę [17]

Table 3. Fertilizers containing sulphur [17]

Nawóz	Zawartość S [%]
Siarczan amonu	24
Siarczan magnezu	13
RSM-S	2,5
Superfosfat pojedynczy	12
Superfosfat magnezowy	10
Siarczan potasu	18
Kamex	4
Kalimagnezja	20
Kainit	2
Kizeryt	22
Gips	18
Siarka elementarna	100

Pomimo dopływu siarki z atmosfery oraz dostarczania pewnych jej ilości wraz z nawozami, zauważalne jest także ubożenie gleb w ten pierwiastek. Straty omawianego składnika powodowane są przede wszystkim jego wymywaniem przez opady atmosferyczne w głąb profilu glebowego oraz odprowadzaniem wraz z płonami roślin uprawnych.

Wymywanie jest jednym z najpoważniejszych czynników prowadzących do zubożenia gleb w siarkę dostępną dla roślin [19]. Proces ten zachodzi podczas pionowego ruchu zstępującego, kiedy to składniki pokarmowe przemieszczają się w głąb profilu glebowego [1]. Związki siarki stosunkowo łatwo ulegają wymyciu, w konsekwencji czego gromadzone są w głębszych, niedostępnych dla roślin, warstwach gleby [23, 24].

Określenie ilości strat spowodowanych wymywaniem jest trudne ze względu na zmienność czynników, które mają wpływ na ten proces. Intensywność wymywania zależy bowiem od warunków klimatycznych i glebowych. Decydującą rolę odgrywają tutaj: typ gleby, zawartość tlenków żelaza i tlenków glinu, koncentracja siarczanów, pH gleby oraz ilość opadów atmosferycznych [19, 22, 25]. Ogólnie przyjmuje się, że proces wymywania siarki zachodzi najintensywniej na glebach piaszczystych, co związane jest przede wszystkim z ich niską pojemnością sorpcyjną [19]. Ponadto straty pierwiastka wywołane jego wymywaniem z gleby są większe na terenach odłogowanych niż obsianych. Na intensywność tego procesu wpływa także nawożenie gleb. Ocenia się, że poziom strat spowodowanych wymywaniem jest najmniejszy podczas okresu wegetacyjnego, natomiast największy w okresie zimowym z uwagi na większe natężenie opadów oraz ograniczone pobieranie składników pokarmowych [1].

Pewne ilości siarki tracone są także na skutek erozji gleb. Ich ilość warunkowana jest rodzajem materiału glebowego oraz zawartością w nim pierwiastka. Przyjmuje się, że najmniejsze ubytki siarki powstałe na skutek erozji występują na glebach rolniczych regionów usytuowanych w klimacie umiarkowanym. Szacuje się, że roczne straty tego składnika pokarmowego wywołane w ten sposób wynoszą blisko 0,1 kg · ha<sup>-1</sup> S [1].

Ważnym z punktu widzenia bilansu tego pierwiastka rodzajem strat siarki jest jej wynos wraz z plonem roślin uprawnych. Ilości składnika odprowadzane z gleby w ten sposób są zróżnicowane i zależą w dużej mierze od gatunku rośliny (tab. 4). Na przykład wynos siarki dla rzepaku waha się w granicach od 20 do 30 kg S · ha<sup>-1</sup>, natomiast dla zbóż od 10 do 15 kg S · ha<sup>-1</sup> [19]. Rozmiar tego rodzaju strat warunkowany jest także ilością plonu oraz jednostkowym pobraniem siarki przez roślinę.

Tabela 4. Ilości siarki odprowadzane z plonami różnych roślin [1]

Table 4. Sulphur removal by different agricultural crops [1]

Roślina	Plon [100 kg · ha <sup>-1</sup> ]	Wynos S [kg S · ha <sup>-1</sup> ]
Jęczmień ozimy	35÷90	7÷13
Pszenica ozima	76÷120	12÷21
Zyto ozime	38÷75	6÷9
Burak cukrowy	386÷617	3÷5
Ziemniak	323÷537	10÷21
Rzepak	29÷47	9÷17

Pewne różnice w ilości pierwiastka, jaka została odprowadzona wraz z plonem danej rośliny, wynikają także z zawartości w glebach części spławialnych (tab. 5).

Tabela 5. Ilości siarki odprowadzane z plonem pszenicy ozimej i rzepaku na glebach o zróżnicowanej zawartości części spławialnych [22]

Table 5. Removal of sulphur by yield of winter wheat and oilseed rape with soils of different texture [22]

	Pszenica ozima			Rzepak		
	plon		wynos [kg S · ha <sup>-1</sup> ]	plon		wynos [kg S · ha <sup>-1</sup> ]
Gleby zawierające <5% części spławialnych	40	ziarno	5	20	nasiona	5
	30	słoma	4	60	słoma	14
		łącznie	9		łącznie	19
Gleby zawierające od 5 do 10% części spławialnych	65	ziarno	8	30	nasiona	7
	35	słoma	4	90	słoma	21
		łącznie	12		łącznie	28
Gleby zawierające >10% części spławialnych	90	ziarno	11	40	nasiona	9
	40	słoma	5	120	słoma	28
		łącznie	16		łącznie	37

Tabela 6. Źródła przychodów oraz rozchody siarki w glebach rolniczych [26]

Table 6. Sulphur pools and fluxes in agricultural land [26]

Przychód	Ilość [kg S · ha <sup>-1</sup> · rok <sup>-1</sup> ]	Rozchód	Ilość [kg S · ha <sup>-1</sup> · rok <sup>-1</sup> ]
Atmosfera	12÷21	Pobranie przez rośliny Wymycie Straty gazowe	13÷42
Nawożenie	0÷26		
Woda gruntowa	0÷295		
Mineralizacja Gazy	10÷30 1,5		0,2÷3

Porównanie źródeł przychodów i rozchodów siarki pozwala na ustalenie bilansu tego składnika pokarmowego (tab. 6). Saldo bilansu dostarcza cennych informacji o poprawności gospodarki omawianym składnikiem nawozowym. Ujemna wartość bilansu świadczy o przewadze rozchodów nad przychodami i w wymiarze praktycznym budzi obawę zmniejszenia glebowych zasobów składnika lub też niepełnego wykorzystania potencjału produktywności

gleb i produktywności roślin. Dodatnia wartość bilansu świadczy natomiast o przewadze przychodów nad rozchodami, co z kolei rodzi obawę wystąpienia ujemnych skutków środowiskowych w postaci zanieczyszczenia ekosystemów niewykorzystaną ilością pierwiastka.

## Bilans siarki w glebie

Do połowy lat 80. ubiegłego stulecia siarka nie stanowiła problemu w produkcji roślinnej, a zainteresowanie nią jako składnikiem pokarmowym było mniejsze w porównaniu z innymi makroelementami. Wynikało to głównie z utrzymującego się przez długi okres czasu dodatniego bilansu tego pierwiastka w większości gleb Europy [1, 27]. Na sytuację tę złożyło się kilka czynników, w tym przede wszystkim wysoki poziom emisji związków siarki do atmosfery [4]. Stosunkowo duże ilości pierwiastka wnoszono także na grunty orne wraz z obornikiem oraz nawozami mineralnymi [28].

Sytuacja uległa zmianie w drugiej połowie XX wieku, kiedy to w wielu rejonach świata podjęto kroki zmierzające do redukcji poziomu emisji SO<sub>2</sub> do atmosfery [9, 29]. Stopniowo zaczęło wzrastać zużycie paliw odsiarczonych oraz nastąpiły wzmożone kontrole emisji [30]. W rezultacie znaczącej redukcji uległa mokra i sucha depozycja pierwiastka, która dotychczas pokrywała potrzeby pokarmowe roślin w stosunku do siarki [31]. Do zachwiania bilansu tego składnika pokarmowego w glebie przyczyniło się także zastąpienie nawozów mineralnych o dużej koncentracji siarki, takimi które charakteryzują się niską zawartością tego pierwiastka [25, 32-34]. Zużycie siarczanu amonu oraz superfosfatu pojedynczego uległo redukcji na rzecz saletry amonowej oraz superfosfatu potrójnego [35]. Udział siarczanu amonu w całkowitym zużyciu azotu w Europie Zachodniej zmniejszył się z 7% w 1973 roku do 3% w 1991 roku. Całkowita światowa konsumpcja azotu w latach 1974-1990 uległa podwojeniu, natomiast konsumpcja siarki przypadająca na ten sam okres czasu pozostała na niezmiennym poziomie i wynosiła blisko 10 mln ton [27].

Na skutek redukcji emisji tlenków siarki do atmosfery, stosowania nawozów mineralnych o małej zawartości S, zmniejszenia zużycia nawozów naturalnych oraz intensyfikacji rolnictwa wyraźnie pogorszyło się zaopatrzenie gleb, a tym samym również roślin w siarkę. W konsekwencji nasiliło się występowanie niedoboru tego pierwiastka w produkcji roślinnej. Ocenia się, że w perspektywie czasu deficyt siarki w glebie będzie się pogłębiał, co nie pozostanie bez znaczenia dla utrzymania wysokiego poziomu plonowania roślin i efektywnego wykorzystania innych składników pokarmowych, w tym głównie azotu [17, 36].

Pierwsze sygnały o niedostatku S w środowisku wzrostu roślin pojawiły się w latach 1960-1970 i dotyczyły gleb Norwegii i Irlandii. Na początku lat 80. ubiegłego wieku deficyt tego makroskładnika stanowił problem także w Szkocji, Anglii oraz we Francji [37]. W ostatnich dziesięcioleciach niedobór siarki stał się czynnikiem ograniczającym produkcję roślinną w wielu krajach Europy Północnej i Zachodniej oraz Ameryki [4, 25, 38]. Niedostateczne ilości tego składnika pokarmowego w środowisku wzrostu roślin

stwierdzono między innymi na terenach Kanady Zachodniej, Australii, Nowej Zelandii oraz w niektórych rejonach Stanów Zjednoczonych [39]. Niedobory siarki odnotowano także w wielu krajach Azji, między innymi w Bangladeszu, Indiach, Indonezji, Pakistanie, Chinach i Tajlandii [40]. Stosunkowo od niedawna kwestia ta dotyczy także Polski [41] i Afryki [28].

Jak wynika z danych literaturowych, problem niedoboru siarki w produkcji roślinnej został odnotowany w 73 krajach świata, w tym w 18 państwach Europy (tab. 7) [6].

Z danych Światowego Instytutu Siarkowego w Waszyngtonie wynika, że w 2000 roku globalny deficyt siarki osiągnął 7,5 mln ton S · rok<sup>-1</sup> [19]. Szacuje się, że do 2010 roku wyniesie on 11 mln ton S · rok<sup>-1</sup> [27]. Prognozy te wynikają głównie ze znaczącej redukcji emisji związków siarki do atmosfery, a tym samym ze zmniejszenia depozycji S na obszarach użytkowanych rolniczo.

Tabela 7. Obszary, na których stwierdzono niedobory siarki [6]

Table 7. Areas having reported sulphur deficiencies [6]

Kontynent	Państwo
Afryka	Burkina Faso, Kamerun, Republika Środkowoafrykańska, Czad, Egipt, Ghana, Gwinea, Wybrzeże Kości Słoniowej, Kenia, Mali, Malawi, Mozambik, Nigeria, Senegal, Tanzania, Togo, Uganda, Zair, Zambia, Zimbabwe
Ameryka Północna i Południowa	USA, Kanada, Ameryka Łacińska, Argentyna, Brazylia, Chile, Kolumbia, Kostaryka, Dominikana, Salwador, Honduras, Meksyk, Nikaragua, Panama, Puerto Rico, Wenezuela, Wyspy Podwietrzne
Azja	Bangladesz, Birma, Chiny, Indie, Indonezja, Liban, Malezja, Pakistan, Filipiny, Sri Lanka, Tajwan, Tajlandia
Europa	Belgia, Bułgaria, Dania, Finlandia, Francja, Niemcy, Islandia, Irlandia, Włochy, Niderlandy, Norwegia, Polska, Hiszpania, Szwecja, Wielka Brytania, b. ZSRR, b. Jugosławia
Oceania	Australia, Fidzi, Nowa Gwinea, Nowa Zelandia, Wyspy Salomona

Gleby, w których siarka stanowi pierwiastek deficytowy, są glebami potencjalnie wadliwymi [42]. Charakteryzują się one małą zawartością materii organicznej i są podatne na wymywanie składników pokarmowych [43]. W Polsce niedostatek siarki występuje głównie w północnej i północno-wschodniej części kraju [44] i dotyczy lekkich gleb mineralnych o kwaśnym odczynie, położonych w dużej odległości od ośrodków przemysłowych [45].

### Znaczenie siarki dla roślin

Siarka jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie. W postaci różnych związków jest obecna w minerałach, glebach, wodzie i atmosferze. Przyjmuje się, że przeciętne jej stężenie w skorupie ziemskiej waha się od 0,05 do 0,06% [46].

Siarka zaliczana jest do grupy podstawowych składników pokarmowych, warunkujących prawidłowy rozwój wszystkich organizmów żywych [4, 47]. Wymagania roślin wyższych w stosunku do tego pierwiastka znane są już od przeszło dwóch tysięcy lat [27] i warunkowane są gatunkiem rośliny oraz ilością uzyskiwanego plonu. Ilościowe zapotrze-

bowanie na ten makroskładnik u poszczególnych gatunków roślin jest na ogół zbliżone, a niekiedy nawet przekracza zapotrzebowanie na fosfor [48, 49]. Ogólnie przyjmuje się, że rośliny jednoliścienne mają znacznie mniejsze wymagania pokarmowe w stosunku do omawianego pierwiastka w porównaniu z dwuliściennymi [1]. Największych ilości siarki wymagają do prawidłowego wzrostu i rozwoju rośliny krzyżowe i liliowate. Średnie zapotrzebowanie wykazują rośliny motylkowate, natomiast najmniejsze - zboża (tab. 8) [19].

Tabela 8. Zalecenia nawozowe w stosunku do siarki w rolnictwie duńskim [22]

Table 8. Recommendations for sulphur fertilization in Danish agriculture [22]

Roślina	Zalecana dawka S [kg · ha <sup>-1</sup> ]
rzepak / kapusta	30÷40
zboża	10÷20
groch polny	20÷30
trawy paszowe	20÷30

Niezbędność siarki w środowisku wzrostu roślin związana jest z tym, iż pierwiastek ten utrzymuje w normie parametry fizjologiczne bezpośrednio wpływające na wzrost i rozwój organizmów roślinnych [50]. Specyficzna jest także jej rola w metabolizmie roślin [51]. Związki tego pierwiastka są kluczowymi w wielu procesach komórkowych, wśród których wymienić można reakcje redoks, detoksykację metali ciężkich czy ksenobiotyków [29]. Dodatkowo siarka bierze udział w procesach powstawania węglowodanów i tłuszczów [20], uczestniczy w fotosyntezie, a także w syntezie chlorofilu i ligniny [17]. Ponadto jest ona ważnym składnikiem wielu związków strukturalnych. Do najważniejszych połączeń organicznych pierwiastka należą aminokwasy: cysteina i metionina, decydujące o zawartości i wartości biologicznej białka. Ocenia się, że przeszło 90% całkowitej puli S zgromadzonej w roślinach występuje w postaci tych aminokwasów siarkowych [52].

Cysteina zawiera grupę tiolową -SH, która łatwo oddaje wodór. W wyniku odwodowania dwóch molekuł cysteiny powstaje jedna molekula cystyny, a procesowi temu towarzyszy powstanie mostka disiarczowego. Wiązanie to ma ogromne znaczenie dla utrzymania struktury przestrzennej białka. Zapewnienie stabilności białka przez mostki dwusiarczowe jest szczególnie ważne w odniesieniu do białek enzymatycznych [53]. Metionina jest natomiast donorem grup metylowych [31]. Jest ona podstawowym aminokwasem szczególnie ważnym dla zwierząt nieprzeżuwających [23]. Dodatkowo oba te aminokwasy siarkowe są prekursorami innych ważnych dla organizmów żywych związków, takich jak: glutation (GSH), tiamina, biotyna, koenzym A, kwas liponowy, tioredoksyny oraz sulfolipidy [27, 48, 54, 55].

Glutation jest tripeptydem uczestniczącym w magazynowaniu i transporcie zredukowanej siarki. Dodatkowo bierze udział w detoksykacji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> oraz pestycydów [56]. Jest on ponadto prekursorem fitochelatyn, które odgrywają pewną rolę w detoksykacji metali ciężkich [57]. Koenzym A, tiamina, biotyna i kwas liponowy są natomiast

nieodłącznym elementem w diecie ludzi i zwierząt monogastycznych [52].

Siarka jest także ważnym komponentem glukozyzolanów i auksyn. Pierwszy rodzaj związków jest charakterystyczny dla roślin z rodziny *Brassicaceae* (*Cruciferae*), natomiast alliny występują w roślinach z rodzaju *Allium* [55]. Oba te związki pełnią funkcję substancji obronnych. Dodatkowo glukozyzolany pełnią rolę magazynu siarki w okresie małego zaopatrzenia gleby w ten składnik pokarmowy [57].

Dobre zaopatrzenie roślin w siarkę przyczynia się przede wszystkim do wzrostu ilości plonów przy jednoczesnej poprawie ich jakości. Uwzględnienie jej w nawożeniu wpływa między innymi na zwiększenie plonu ziarna pszenicy, a także nasion rzepaku i grochu. Ponadto zastosowanie pierwiastka wiąże się ze wzrostem zawartości i jakości białka roślinnego. Pod wpływem tego składnika pokarmowego wzrost wegetatywny roślin zostaje pobudzony, zwiększa się zawartość chlorofilu, a strawność i smakowość pobieranej przez zwierzęta paszy ulega poprawie [49].

Dostarczenie roślinom wyższym odpowiedniej ilości siarki ma także znaczenie ekologiczne. Niedobór tego makroskładnika ogranicza bowiem wykorzystanie azotu zawartego w nawozach [1]. W konsekwencji słabej wydajności azotu dochodzi do strat tego pierwiastka [58].

### Nawożenie siarką rzepaku

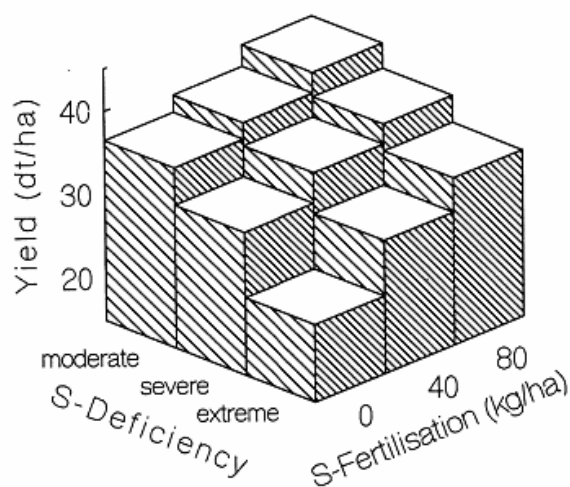
Odkąd niedobór siarki w produkcji roślinnej stał się jednym z głównych problemów żywieniowych w wielu rejonach świata, uprawom rzepaku zaczęto poświęcać więcej uwagi. Wzmoczone zainteresowanie tą rośliną wynikało głównie z jej dużych wymagań pokarmowych w stosunku do siarki [27]. Ogromne znaczenie miał także fakt, iż w ostatnich latach rzepak stał się główną rośliną uprawną w Europie oraz jedną z najważniejszych roślin oleistych na świecie [29].

Duże wymagania pokarmowe rzepaku w stosunku do siarki wynikają przede wszystkim z szeregu ważnych funkcji fizjologicznych, jakie spełnia ten pierwiastek, a także z jego niezbędności dla prawidłowego wzrostu i rozwoju tej rośliny [19, 48].

Wyniki licznych doświadczeń prowadzonych w ciągu ostatnich kilkunastu lat przemawiają za koniecznością uwzględniania siarki w nawożeniu rzepaku. Wskazują one bowiem na korzystny wpływ tego pierwiastka nie tylko na ilość uzyskiwanego plonu (rys. 1), ale także na jego cechy jakościowe. Szczególnie wyraźna jest efektywność nawożenia siarką przy niedostatku tego pierwiastka w glebie. Potwierdzają to między innymi wyniki badań prowadzonych w Szkocji, gdzie zawartość omawianego składnika w glebach, podobnie jak i jego atmosferyczna depozycja są stosunkowo małe. W takich właśnie warunkach przeprowadzono eksperyment, w którym wykazano 4-krotny wzrost plonu nasion rzepaku w efekcie zastosowanego nawożenia siarką [19]. Ważny wpływ tego pierwiastka na przyrost plonu nasion i słomy rzepaku zaobserwowała także Podleśna [59]. W przeprowadzonym przez nią doświadczeniu zwiększyła się także koncentracja siarki zarówno w na-

sionach, jak i w słomie rzepaku nawożonego tym składnikiem w odniesieniu do obiektów, na których nie stosowano nawożenia tym pierwiastkiem.

Brak wyraźnego wpływu siarki na plon omawianej rośliny odnotowali z kolei Fismes i współprac. [58] oraz Farahbakhsh i współprac. [60]. W warunkach przeprowadzonych przez nich badań zaobserwowano natomiast wzrost zawartości tłuszczu w nasionach rzepaku [60] oraz zwiększenie koncentracji glukozyzolanów [58] pod wpływem rosnących dawek zastosowanej siarki. Podobną zależność pomiędzy poziomem zaopatrzenia rzepaku w siarkę a nagromadzeniem glukozyzolanów zaobserwowali także Wielebski i Wójtowicz [61].



Rys. 1. Reakcja rzepaku ozimego na nawożenie siarką w zależności od poziomu niedoboru siarki [22]

Fig. 1. Yield response of winter oilseed rape to sulphur fertilization at different levels of sulphur deficiency [22]

Ważną rolę w żywieniu rzepaku odgrywa także stosunek N : S [62]. Obfite nawożenie azotem w warunkach ograniczonej dostępności siarki pogłębia deficyt S, w wyniku czego proporcje pomiędzy ilością obu pierwiastków ulegają zachwianiu. Dowiedziono, iż prowadzi to nie tylko do spadku plonu nasion rzepaku, ale także ma wpływ na obniżenie koncentracji w nich glukozyzolanów i tłuszczu [19, 58]. Na wystąpienie niekorzystnych zmian w zawartości omawianych składników pokarmowych w efekcie niedostatecznego zaopatrzenia rzepaku ozimego w siarkę uwagę zwróciła między innymi Podleśna [63]. W warunkach prowadzonych przez nią badań wzajemny stosunek azotu do siarki był zbyt duży, a widocznym objawem zaistniałych nieprawidłowości była zmiana zabarwienia płatków korony i liści rzepaku. W wyniku utrzymującego się deficytu pierwiastka autorka zaobserwowała także zmiany w rozwoju organów generatywnych rośliny. Zastosowane w eksperymencie dolistne nawożenie siarką w fazie tworzenia pąków kwiatowych pozwoliło na przywrócenie prawidłowego rozwoju rzepaku. W rezultacie korzystnie zmienił się metabolizm rośliny, a tym samym poprawie uległ stosunek N : S i skład chemiczny rzepaku.

Jackson [62] przeprowadził natomiast eksperyment, którego celem było ustalenie wpływu nawożenia azotem i siarką na plon nasion rzepaku oraz na zawartość w nich oleju. Przedmiotem badań autora było także oddziaływanie zastosowanych czynników doświadczalnych na pobieranie przez testowaną roślinę azotu, fosforu, potasu i siarki. Uzyskane wyniki wskazują, iż zwykła plonu nasion rzepaku oraz wzrost zawartości w nich oleju miały miejsce w dwóch spośród pięciu obiektów doświadczalnych. W tych samych dwóch przypadkach zaobserwowano również wpływ nawożenia siarką na pobranie wyżej wymienionych składników pokarmowych. Ponadto autor eksperymentu wykazał, iż wzajemny stosunek N : S zmniejsza się w konsekwencji rosnącego nawożenia azotem, a wzrasta po zastosowaniu siarki.

Zapewnienie odpowiedniego poziomu odżywienia rzepaku siarką jest także ważne z uwagi na to, iż w warunkach jej niedoboru wzrasta ilość aminokwasów niezawierających tego składnika oraz zwiększa się akumulacja azotanów w liściach omawianej rośliny. Wyraźnemu ograniczeniu ulega natomiast ilość i jakość wytwarzanego białka. Przy niedostatecznym zaopatrzeniu roślin w siarkę jego wartość zmniejsza się na skutek zmniejszonej zawartości aminokwasów egzogennych, głównie metioniny i cysteiny [58]. Ponadto koncentracja tłuszczu w nasionach rzepaku cierpiącego na niedostatek tego pierwiastka jest wyraźnie mniejsza, a dojrzewanie owoców opóźnione [48, 64].

Nawożenie rzepaku siarką ma również ogromne znaczenie ze względu na to, iż w warunkach deficytu tego składnika pokarmowego zmniejsza się naturalna odporność omawianej rośliny względem stresu biotycznego spowodowanego atakiem szkodników i chorób [1]. Ważną rolę odgrywają tutaj glukozytolany. Produkty rozpadu tych związków siarki wykazują dużą toksyczność w stosunku do patogenów grzybowych. Duże znaczenie w reakcjach obronnych roślin spełnia także glutation, którego biochemiczna funkcja związana jest z produkcją ligniny i fitoaleksyn. Doświadczenie Podleśnej i współprac. [65] potwierdza korzystny wpływ siarki na stopień porażenia rzepaku przez choroby grzybowe. Zastosowane w eksperymencie nawożenie co prawda nie ochroniło całkowicie roślin przed chorobami, ale znacznie zmniejszyło ich nasilenie.

### Nawożenie siarką pszenicy

Wymagania pokarmowe pszenicy w stosunku do siarki są znacznie mniejsze niż roślin oleistych i kształtują się na poziomie  $15\div 20 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$  [9, 19]. Pomimo tego, iż zboża należą do grupy roślin potrzebujących względnie najmniejszych ilości siarki, to problem deficytu tego pierwiastka w uprawach pszenicy zaobserwowano w wielu krajach Europy [27, 66]. Dotyczył on także obszarów Kanady Zachodniej, zachodniej części Stanów Zjednoczonych, Azji Południowej, Australii i Nowej Zelandii [37]. Podjęto więc badania, których celem była ocena konieczności uwzględnienia tego składnika pokarmowego w nawożeniu roślin zbożowych [19, 66-69].

Niezbędność siarki dla prawidłowego wzrostu i rozwoju pszenicy dowiedziona została między innymi przez Hitsuda

i jego współprac. [24], którzy w swoich badaniach dotyczących wymagań roślin wyższych w stosunku do tego pierwiastka zaobserwowali wyraźny wpływ jego niedoboru na pszenicę we wczesnej fazie wzrostu. Wykazali oni, iż na skutek braku siarki w podłożu wzrost tej rośliny zbożowej zostaje zahamowany. Ponadto autorzy stwierdzili, iż w warunkach niedoboru siarki wystąpiły symptomy niedożywienia w postaci żółknięcia młodszych liści.

Wyraźny wzrost plonu ziarna pszenicy skorelowany z nawożeniem siarką zaobserwował natomiast Girma wraz ze współprac. [9]. Dodatkowo wykazali oni, iż ważną rolę odgrywała także forma zastosowanej siarki. Uzyskane przez nich wyniki jednoznacznie wskazują na większy przyrost plonów pszenicy po zastosowaniu siarczanu(VI) wapnia -  $\text{CaSO}_4$  w porównaniu z siarką elementarną.

Jak wynika z danych literaturowych [68], ważnym wyznacznikiem jakości ziarna pszenicy jest stosunek N : S, zwłaszcza w odniesieniu do odmian wypiekowych. Oba te pierwiastki wchodzi bowiem w skład białek [70]. Właściwe proporcje pomiędzy ilością azotu i siarki kształtują się na poziomie od 12 : 1 do 15 : 1, w zależności od poziomu nawożenia tymi składnikami [66]. Zachwianie równowagi pomiędzy nimi wpływa niekorzystnie na jakość ziarna, gdyż powoduje wzrost zawartości azotanów i amidów [71].

Stopień odżywienia pszenicy siarką w dużej mierze wpływa także na zawartość aminokwasów oraz na jakość i skład kompozycyjny białka [27]. W dojrzałym ziarnie pszenicy siarka obecna w białkach występuje w formie aminokwasów, takich jak metionina czy cysteina [19]. Natomiast w warunkach deficytu pierwiastka koncentracja wyżej wymienionych aminokwasów siarkowych zmniejsza się na korzyść asparaginy i argininy [57].

Zawartość i skład kompozycyjny białka są także ważnym wyznacznikiem jakości produktów pszenicznych. Dobre zaopatrzenie pszenicy w ten makroskładnik nie tylko podnosi jej wartość żywieniową, ale także korzystnie oddziałuje na jakość wypiekową mąki [9]. Ta z kolei warunkowana jest zawartością glutenu zawierającego znaczne ilości glutationu [22].

Siarka wpływa również na fizyczne właściwości ciasta, takie jak sprężystość czy wytrzymałość na rozciąganie. W przypadku niedostatku tego pierwiastka dochodzi do wyraźnych zmian w reologii ciasta, czego wyrazem jest spadek jego rozciągliwości i jednoczesny wzrost odporności na rozciąganie. W konsekwencji masa bochenka chleba jest mniejsza [19].

Jak wynika z danych literaturowych, niedobór siarki w środowisku prowadzi do obniżenia naturalnej odporności roślin na czynniki stresowe [1]. Hussain i Leitch [66] przeprowadzili doświadczenie z pszenicą jarą, w którym wykazali korzystny wpływ dolistnego stosowania siarki na ograniczenie występowania mączniaka właściwego.

### Niedobór siarki

Rośliny pobierają siarkę w dwojaki sposób: przez korzenie z roztworu glebowego bądź z atmosfery. Siarka zawarta w glebie pochodzi z wietrzenia minerałów



zawierających ten pierwiastek [4], a dostępną dla roślin formą są dwuwartościowe aniony  $\text{SO}_4^{2-}$ . Z powietrza atmosferycznego może być natomiast przyswajana w postaci ditlenku siarki lub siarkowodoru [19, 29].

Najważniejszą z punktu widzenia rolnictwa mineralną formą tego pierwiastka są siarczany. Jednak ze względu na to, iż stanowią one zaledwie 5% całkowitej puli składnika zgromadzonego w glebie, uprawom roślin coraz częściej towarzyszą niedobory siarki [30].

Zbyt mała koncentracja omawianego makroskładnika w roślinie powoduje charakterystyczne i widoczne symptomy niedożywienia rośliny oraz też ukryty niedobór bez widocznych objawów, ale z negatywnym wpływem na plon [19]. Ostry deficyt ma znaczący wpływ nie tylko na ilość plonu, ale także na parametry kształtujące jego jakość. Ponadto skutkiem jego pojawienia się jest zmniejszenie naturalnej odporności roślin na biotyczne i abiotyczne czynniki wywołujące stres [1].

Niedostateczne zaopatrzenie roślin w siarkę związane jest z pojawieniem się symptomów charakterystycznych dla zmniejszonej aktywności fotosyntetycznej. Typowym objawem towarzyszącym deficytowi tego składnika pokarmowego jest redukcja zawartości chlorofilu w liściach roślin [57]. Ponadto w chloroplastach następują zmiany morfologiczne i funkcjonalne spowodowane brakiem biologicznego przenośnika elektronów [50]. W warunkach braku siarki obniża się także wskaźnik asymilacji  $\text{CO}_2$  [27] i przewodność korzeni.

Pierwsze wizualne symptomy niedoboru siarki pojawiają się w postaci chloroz na najmłodszych liściach roślin. Na skutek braku tego składnika pokarmowego przybierają one jasnozieloną barwę, są drobne, skrócone i łyczekowato wygięte ku górze [48]. Odnaczają się także znacznie większą soczystością [39]. Łodygi roślin cierpiących na niedostatek siarki są cienkie, a ich tkanka wzmacniająca jest bogato rozwinięta i zdrewniała [20].

Objawy niedoboru siarki są najlepiej widoczne na roślinach wskaźnikowych. Przykładem jest rzepak, u którego wizualne symptomy niedostatku tego pierwiastka zmieniają się w zależności od stadium rozwojowego rośliny. I tak w fazie młodocianej pojawia się chloroza młodych liści. Ich krawędzie mają jasnozielone zabarwienie, natomiast tkanki nerwów pozostają zielone. W fazie wydłużeniowej niedostatek siarki ujawnia się w postaci marmurkowatości najmłodszych liści, które dodatkowo przyjmują łyczekowaty pokrój. W przypadku niedoboru pierwiastka w okresie kwitnienia rośliny dochodzi do zmniejszenia rozmiarów i kształtu kwiatów. Niekiedy, we wczesnych fazach rozwoju rzepaku brak siarki w środowisku jego wzrostu może powodować zanikanie żółtego barwnika, na skutek czego wytwarzane kwiaty są bladżółte lub nawet białe. Należy zaznaczyć, iż ta zmiana koloru płatków korony negatywnie wpływa na ich atrakcyjność dla owadów zapylających. W konsekwencji niedostatku siarki w stadium dojrzewania wyraźnej redukcji ulega natomiast liczba i rozmiar łuszczyń oraz ilość nasion w łuszczyźnie. Wydatnie zmniejsza się także płodność kwiatów rzepaku [39, 53].

W warunkach niedostatecznego zaopatrzenia roślin w siarkę dochodzi do zahamowania syntezy białek oraz zmniejszenia zawartości aminokwasów siarkowych. W konsekwencji uzyskujemy mniejszy plon gorszej jakości [34]. Zmianie ulega bowiem nie tylko zawartość, ale również skład kompozycyjny białka [57]. Wyraża się to obniżeniem jego wartości w związku z wyraźnym zmniejszeniem ilości aminokwasów egzogennych [2]. Dowiedziono, iż w jęczmieńniu i pszenicy, w odpowiedzi na niedostatek siarki, wzrasta koncentracja asparaginy i w mniejszym stopniu glutaminy, natomiast w lucernie i szpinaku - argininy [38]. W przypadku kukurydzy udział głównego białka magazynującego, charakteryzującego się małą zawartością siarki - zeiny, wzrasta o blisko 30%, natomiast bogatej w S gluteliny obniża się o 36 do 70% [57].

Ograniczenie syntezy białka wynika także z zakłóceń w funkcjonowaniu reduktazy azotanowej. W warunkach deficytu siarki aktywność tego enzymu ulega znacznemu zmniejszeniu, co z kolei sprzyja nadmiernemu gromadzeniu się azotu w formie niebiałkowej, zwłaszcza azotanów [27].

Obecność siarki w środowisku wzrostu roślin warunkuje prawidłowy stosunek N : S. W konsekwencji niedostatku omawianego pierwiastka dochodzi do zachwiania wzajemnych relacji pomiędzy tymi składnikami pokarmowymi, a przez to również do zwiększonej akumulacji niebiałkowych związków azotowych.

W warunkach intensywnego nawożenia azotem deficyt siarki znacznie się pogłębia, a zawartość niebiałkowych frakcji N (azot amidowy, aminowy, azotanowy oraz amoniak) może przekraczać nawet 50% ogólnej puli tego składnika, zgromadzonego w tkankach [50].

## Literatura

- [1] Haneklaus S., Bloem E. i Schnug E.: *Sulphur in agroecosystems*. Folia Univ. Agricult. Stetin., 2000, **204**(81), 17-32.
- [2] Motowicka-Terelak T. i Terelak H.: Siarka w glebach Polski - stan i zagrożenie. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Bibl. Monit. Środow., Warszawa 1998.
- [3] Kamiński J.: *Technologies and costs of SO<sub>2</sub> emissions reduction for the energy sector*. Appl. Energy, 2003, **75**, 165-172.
- [4] Knights J.S., Zhao F.J., Spiro B. i McGrath S.P.: *Long-term effects of land use and fertilizer treatments on sulfur cycling*. J. Environ. Qual., 2000, **29**(6), 1867-1874.
- [5] Zhao F.J., Spiro B., Poulton P. R. i McGrath S.P.: *Use of sulfur isotope ratios to determine anthropogenic sulfur signals in a grassland ecosystem*. Environ. Sci. Technol., 1998, **32**, 2288-2291.
- [6] Kaczor A. i Kozłowska J.: *Wpływ kwaśnych opadów na agroekosystemy*. Fol. Univ. Stetin., Agricultura, 2000, **204**(81), 55-68.
- [7] Fotyma E.: *Wpływ nawożenia siarką na wykorzystanie azotu z nawozów mineralnych przez rośliny uprawy polowej*. Nawozy Nawoż., 2003, **4**(17), 117-136.
- [8] Endersen Ø., Bakke J., Sørgård E., Berglen T.F. i Holmvang P.: *Improved modeling of ship SO<sub>2</sub> emissions - a fuel-based approach*. Atmos. Environ., 2005, **39**, 3621-3628.
- [9] Girma K., Mosali J., Freeman K.W., Raun W.R., Martin K.L. i Thomason W.E.: *Forage and grain yield response to applied sulfur in winter wheat as influenced by source and rate*. J. Plant Nutr., 2005, **28**, 1541-1553.
- [10] Riley N.G., Zhao F.J. i McGrath S.P.: *Availability of different forms of sulphur fertilizers to wheat and oilseed rape*. Plant Soil, 2000, **222**, 139-147.
- [11] Cofala J., Amann M., Gyarfas F., Schoepp W., Boudri J.C., Hordijk L., Kroeze C., Junfeng Li, Lin D., Panwar T.S. i Gupta S.: *Cost-effective*



- control of CO<sub>2</sub> emissions in Asia. J. Environ. Manage., 2004, **72**, 149-161.
- [12] Kiepuł J.: *Działanie następcze stymulowanej emisji siarki oraz wapnowania na bilans siarki w glebie*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1999, **467**, 539-545.
- [13] GUS. 1991-2008. Ochrona środowiska i gospodarka wodna, Warszawa.
- [14] Filipek T.: *Dynamika antropogenicznych przyczyn oraz skutków zakwaszenia gleb w Polsce*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1998, **456**, 7-12.
- [15] Filipek T.: *Dynamika antropogenicznych przyczyn zakwaszenia gleb w Polsce ostatnich 30 latach*. Nawozy Nawoż., 2005, **2**(23), 67-77.
- [16] Kalembasa D., Symanowicz B., Kuziemska B., Wiśniewska B., Godlewska A. i Wysokiński A.: *Zawartość siarki w nawozach i minerałach organicznych*. Nawozy Nawoż., 2004, **1**(18), 124-128.
- [17] Wielebski F.: *Aktualne problemy nawożenia rzepaku w Polsce*. Mat. Monograficzne pt. "Zbilansowane nawożenie rzepaku. Aktualne problemy." (red.) W. Grzebisz. Wyd. AR, Poznań 2000, 261-276.
- [18] Siuta J. i Rejman-Czajkowska M.: *Siarka w biosferze*. PWRiL, Warszawa 1980.
- [19] Scherer H.W.: *Sulphur in crop production - invited paper*. Eur. J. Agron., 2001, **14**, 81-111.
- [20] Biskupski A., Winiarski A. i Malinowski P.: *Stan produkcji krajowej nawozów zawierających siarkę oraz tendencje światowe ich wytwarzania i stosowania*. Nawozy Nawoż., 2003, **4**(17), 9-30.
- [21] Stępień W.: *Pod jakie rośliny i dlaczego siarczan potasu*. Wieś Jutra, 2000, **11**(28), 37.
- [22] Pedersen C.A., Knudsen L. i Schnug E.: *Sulphur fertilization*. [In:] Sulphur in agroecosystems. ed. E. Schnug, 1998, 115-133.
- [23] Hitsuda K., Sfredo G.J. i Klepker D.: *Diagnosis of sulfur deficiency in soybean using seeds*. Soil Sci. Soc. Amer. J., 2004, **68**, 1445-1451.
- [24] Hitsuda K., Tamada M. i Klepker D.: *Sulfur requirement of eight crops at early stages of growth*. Agron. J., 2005, **97**, 155-159.
- [25] Eriksen J. i Askegaard M.: *Sulphate leaching in an organic crop rotation on sandy soil in Denmark*. Agricult., Ecosyst. and Environ., 2000, **78**, 107-114.
- [26] Klikocka E.: *Sulphur status in environment*. J. Elementol., 2005, **10**(3), 625-643.
- [27] Zhao F.J., Hawkesford M.J. i McGrath S.P.: *Sulphur assimilation and effects on yield and quality of wheat*. J. Cereal Sci., 1999, **30**, 1-17.
- [28] Weil R.R. i Mughogho S.K.: *Sulfur nutrition of maize in four regions of Malawi*. Agronomy Journal, 2000, **92**, 649-656.
- [29] Dubuis P.H., Marazzi C., Städler E. i Mauch F.: *Sulphur deficiency causes a reduction in antimicrobial potential and leads to increased disease susceptibility of oilseed rape*. J. Phytopathol., 2005, **153**, 27-36.
- [30] Kertesz M.A. i Mirleau P.: *The role of soil microbes in plant sulphur nutrition*. J. Exp. Bot., 2004, **55**(404), 1939-1945.
- [31] Hawkesford M. J. i Kok L. J.: *Managing sulphur metabolism in plants*. Plant, Cell Environ., 2006, **29**, 382-395.
- [32] Eriksen J.: *Sulphur cycling in Danish agricultural soils: inorganic sulphate dynamics and plant uptake*. Soil Biol. Biochem., 1997, **29**(9/10), 1379-1385.
- [33] Eriksen J., Mortensen J.V., Nielsen J.D. i Nielsen N.E.: *Sulphur mineralization in five Danish soils as measured by plant uptake in a pot experiment*. Agricult. Ecosyst. Environ., 1995, **56**, 43-51.
- [34] Eriksen J., Olesen J.E. i Askegaard M.: *Sulphate leaching and sulphur balances of an organic cereal crop rotation on three Danish soils*. Eur. J. Agron., 2002, **17**, 1-9.
- [35] Brown L., Scholefield D., Jewkes E.C., Preedy N., Wadge K. i Butler M.: *The effect of sulphur application on the efficiency of nitrogen use in two contrasting grassland soil*. J. Agricultural Science, Cambridge, 2000, **135**, 131-138.
- [36] Kulczycki G. i Spiak Z.: *Zawartość siarki ogólnej i siarczanowej w glebach Polski południowo-zachodniej*. Nawozy Nawoż., 2004, **1**(18), 75-81.
- [37] Zhao F.J., McGrath S.P., Blake-Kalff M.M.A., Link A. i Tucker M.: *Crop responses to sulphur fertilization*. Nawozy Nawoż., 2003, **3**(16), 26-51.
- [38] Zhao F.J., Wood A.P. i McGrath S.P.: *Effects of sulphur nutrition on growth and nitrogen fixation of pea (pisum sativum L.)*. Plant Soil, 1999, **212**, 209-219.
- [39] Schnug E., Gaj R. i Haneklaus S.: *Visual diagnosis of sulphur nutrition in major agricultural crops*. Nawozy Nawoż., 2003, **4**(17), 78-91.
- [40] Dobermann A., Cassman K.G., Mamaril C.P. i Sheehy J.E.: *Management of phosphorus, potassium, and sulfur in intensive, irrigated lowland rice*. Field Crops Research, 1998, **56**, 113-138.
- [41] Fotyma E., Fotyma M. i Boreczek B.: *The efficiency of nitrogen and sulphur fertilization in Poland. Fertilization for sustainable plant production and soil fertility*. 11<sup>th</sup> World Fertilizer Congress 1997.
- [42] Kalmbacher R.S., Ezenwa I.V., Arthington J.D. i Martin F.G.: *Sulfur fertilization on bahiagrass with varying levels of nitrogen fertilization on a florida spodosol*. Agron. J., 2005, **97**, 661-667.
- [43] Chen L., Dick W. A. i Nelson S.: *Flue gas desulfurization products as sulfur for alfalfa and soybean*. Agron. J., 2005, **97**, 265-271.
- [44] Kaczor A. i Brodowska M. S.: *Wpływ wapnowania i nawożenia siarką na wzrost, rozwój i plonowanie jarych form pszenicy i rzepaku. Cz. II. Rzepak jary*. Acta Agrophys., 2003, **1**(4), 661-666.
- [45] Kozłowska-Strawska J. i Kaczor A.: *Wpływ nawożenia roślin różnymi związkami siarki na zawartość siarki siarczanowej w glebie*. Ann. UMCS, sec. E, 2004, **59**(2), 515-520.
- [46] Hogan G.D., Rennenberg H. i Fink S.: *Role and effect of sulfur in tree biology*. Sulphur in the environment. Maynard D.G., New York 1998.
- [47] Ahmad M.R., Allen V.G., Fontenot J.P. i Hawkins G.W.: *Effect of sulfur fertilization on chemical composition, ensiling characteristics, and utilization by lambs of sorghum silage*. J. Anim. Sci., 1995, **73**, 1803-1810.
- [48] Marazzi C. i Städler E.: *Influence of plant sulphur nutrition on oviposition and larval performance of the diamondback moth*. Entomol. Exp. Appl., 2004, **111**, 225-232.
- [49] Wang Y.F., Wang S.P., Cui X.Y., Chen Z.Z. Schung E. i Haneklaus S.: *Effects of sulphur supply on the morphology of shoots and roots of alfalfa (Medicago sativa L.)*. Grass Forage Sci., 2003, **58**, 160-167.
- [50] Podleśna A.: *Wpływ nawożenia siarką na plonowanie i jakość roślin pastewnych*. Wieś Jutra, 2005, **4**(81), 48-49.
- [51] Thomas S.G., Hocking T.J. i Bilsborrow P.E.: *Effect of sulphur fertilization on growth and metabolism of sugar beet grown on soils of differing sulphur status*. Field Crops Res., 2003, **83**, 223-235.
- [52] Hell R. i Rennenberg H.: *The plant sulphur cycle*. [In:] Sulphur in agroecosystems. ed. E. Schnug, 1998, 134-173.
- [53] Marska E. i Wróbel J.: *Znaczenie siarki dla roślin uprawnych*. Fol. Univ. Stetin., Agricultura, 2000, **204**(81), 69-76.
- [54] Rausch T. i Wachter A.: *Sulfur metabolism: a versatile platform for launching defoliation operations*. Trends Plant Sci., 2005, **10**(10), 503-509.
- [55] Saito K.: *Sulfur assimilatory metabolism. The long and smelly road*. Plant Physiol., 2004, **136**, 2443-2450.
- [56] Duke S.H. i Reisenauer H.M.: *Roles and requirements of sulfur in plant nutrition*. Sulphur Agricult., 1986, **27**, 123-167.
- [57] Marschner H.: *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, Inc. London 1995.
- [58] Fismes J., Vong P.C., Guckert A. i Frossard E.: *Influence of sulfur on apparent N-use efficiency, yield and quality of oilseed rape (Brassica napus L.) grown on a calcareous soil*. Eur. J. Agron., 2000, **12**, 127-141.
- [59] Podleśna A.: *Wstępna ocena potrzeb nawożenia siarką rzepaku ozimego*. Rośl. Oleis., 2003, **2**, 641-649.
- [60] Farahbakhsh H., Pakgohar N. i Karimi A.: *Effects of nitrogen and sulphur fertilizers on yield, yield components and oil content of oilseed rape (Brassica napus L.)*. Asian J. Plant Sci., 2006, **5**(1), 112-115.
- [61] Wielebski F. i Wójtowicz M.: *Wpływ wiosennego nawożenia siarką na plon i zawartość glukozyolanów w nasionach odmian mieszańcowych złożonych rzepaku ozimego*. Rośl. Oleis., 2003, **1**, 109-119.
- [62] Jackson G.D.: *Effects of nitrogen and sulfur on canola yield and nutrient uptake*. Agron. J., 2000, **92**, 644-649.
- [63] Podleśna A.: *Wzrost, rozwój i plonowanie odmian rzepaku ozimego w zależności od nawożenia siarką*. Nawozy Nawoż., 2006, **1**(26), 157-170.
- [64] Schnug E. i Haneklaus S.: *Sulphur deficiency in oilseed rape flowers: symptomatology, biochemistry and ecological impacts*. Proc. 9<sup>th</sup> Int. Rapeseed Congress 1, Cambridge UK 1995, 296-299.
- [65] Podleśna A., Jędrzycka M. i Lewartowska E.: *Występowanie chorób grzybowych na rzepaku ozimym w warunkach zróżnicowanego nawożenia siarką i azotem*. Rośl. Oleis., 2005, **1**, 173-184.

- [66] Hussain Z. i Leitch M.H.: *The effect of applied sulphur on the growth, grain yield and control of powdery mildew in spring wheat*. Ann. Appl. Biol., 2005, 147, 49-56.
- [67] Fitzgerald M.A., Ugalde T.D. i Anderson J.W.: *Sulphur nutrition affects delivery and metabolism of S in developing endosperms of wheat*. J. Exp. Bot., 2001, 52(360), 1519-1526.
- [68] Griffiths M.W., Kettlewell P.S. i Hocking T.J.: *Effects of foliar-applied sulphur and nitrogen on grain growth, grain sulphur and nitrogen concentrations and yield of winter wheat*. J. Agricult. Sci., Cambridge, 1995, 125, 331-339.
- [69] Monaghan J.M., Scrimgeour C.M., Stein W.M., Zhao F.J. i Evans E.J.: *Sulphur accumulation and redistribution in wheat (Triticum aestivum): a study using stable isotope ratios as a tracer system sulphur*. Plant, Cell Environ., 1999, 22, 831-839.
- [70] Sunarpi i Anderson J.W.: *Effect of nitrogen nutrition on the export of sulphur from leaves in soybean*. Plant Soil, 1997, 188, 177-187.
- [71] Hawkesford M.J.: *Plant responses to sulphur deficiency and the genetic manipulation of sulphate transporters to improve S-utilization efficiency*. J. Exp. Bot., 2000, 51(342), 131-138.

**Ewa Radziemska, Witold Lewandowski, Ewa Szukalska, Maria Tynek, Andrzej Pustelnik i Krzysztof Ciunel**

Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska  
80-952 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12  
email: ewarad@chem.pg.gda.pl  
tel./fax 58 347 18 74

**BIOPALIWA Z RZEPAKU.  
PRZYGOTOWANIE SUROWCA DO OTRZYMYWANIA BIODIESLA  
W WARUNKACH GOSPODARSTWA ROLNEGO  
ORAZ PILOTOWE METANOLIZY**

**RAPESEED BIOFUEL.**

**PREPARATION OF RAW MATERIAL FOR BIODIESEL PRODUCTION IN AGRICULTURAL  
HOUSEHOLD CONDITIONS. PILOT METHANOLYSIS PROCESSES**

**Abstrakt:** Scharakteryzowano olej rzepakowy jako surowiec do produkcji biodiesla i opisano etapy procesu transestryfikacji. Oceniono metody wydobywania oleju rzepakowego poprzez tłoczenie w warunkach gospodarstwa rolnego i scharakteryzowano oleje pod względem przydatności do reakcji metanolizy (zawartość fosforu, LK, LOO, skład kwasów tłuszczowych). Przeprowadzono wstępne laboratoryjne reakcje transestryfikacji i na ich podstawie wytypowano parametry reakcji w skali ćwierćtechnicznej. Stopień konwersji oleju do estrów metylowych kwasów tłuszczowych (EMKT) oznaczano poprzez pomiar współczynnika załamania światła.

**Słowa kluczowe:** biopaliwo, olej rzepakowy, transestryfikacja

**Summary:** Rapeseed oil has been characterized as a raw material in biodiesel production and stages of this process have been described. An evaluation of methods of extracting oil from rapeseed has been performed. The oil has been evaluated on its usefulness for methanolysis process (phosphorus content, fatty acid composition, acid and peroxide values). Preliminary transesterification reactions have been conducted on a laboratory scale and, based on the obtained results, parameters for household scale process have been chosen. The stage of oil-into-FAME conversion has been determined through refractive index measurement.

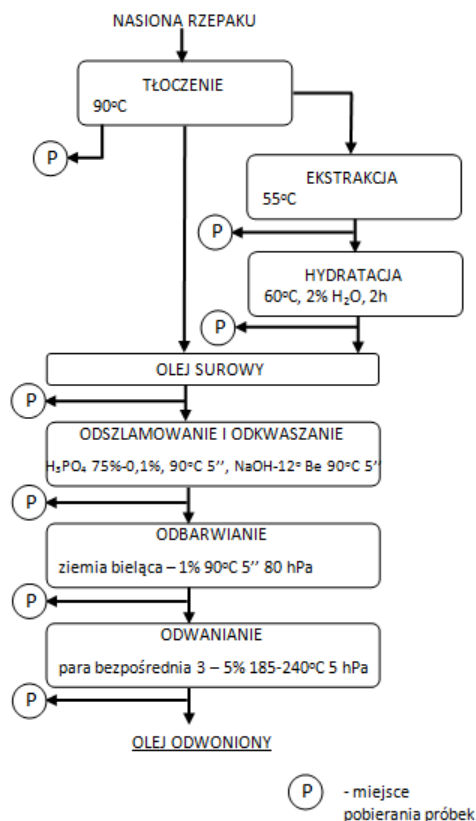
**Keywords:** biodiesel, rapeseed oil, transesterification

**Olej rzepakowy -  
polski surowiec do otrzymywania biodiesla**

Biopaliwa, czyli paliwa pochodzące z biomasy roślinnej, powstają wskutek chemicznego przetwarzania olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych. Surowcem do otrzymywania biodiesla w Polsce jest przede wszystkim olej rzepakowy z odmian nasion podwójnie ulepszonych, tzw. dwuzerowych („00”), tj. małoerukowych (zawartość kwasu erukowego <1%) i małowłókocynolowych (zawartość glukozylinolowych alkenowych < 25  $\mu\text{mol/g}$  s.m. beztłuszczowej). Olej przeznaczony na biopaliwa musi spełniać określone standardy. Wymagania te, zawarte w normie dotyczącej estrów metylowych jako paliw do silników wysokoprężnych [1, 2], spełnia olej rzepakowy. Liczba jodowa (LJ) nie przekracza 120 jednostek, zawartość kwasu linolenowego nie przekracza 12%, a kwasy tetraenowe w tym oleju nie występują. Natomiast zawartość wolnych kwasów tłuszczowych

(WKT) i zawartość fosforu zależą od metody wydobywania oleju oraz metody i stopnia rafinacji oleju surowego. Obecne w oleju surowym stosunkowo duże ilości soli Fe i Cu, wpływające niekorzystnie na jego odporność na utlenianie, również są w znacznym stopniu usuwane podczas rafinacji.

Na właściwości oleju wpływa sposób jego pozyskiwania z nasion. W przypadku oleju rzepakowego jego wydobywanie w warunkach przemysłowych odbywa się metodą dwustopniową, tj. poprzez tłoczenie, a następnie ekstrakcję wyciągu rozpuszczalnikami (heksan, benzyna ekstrakcyjna). Następnie olej surowy poddawany jest częściowej lub pełnej rafinacji. Przykładowy schemat technologiczny wydobywania oleju rzepakowego i jego rafinacji podaje Płatek i współpracownicy [3] - rysunek 1.



Rys. 1. Schemat technologiczny wydobycia oleju rzepakowego i jego rafinacji

Fig. 1. Technological scheme for rapeseed oil extraction and refining

Charakterystykę oleju rzepakowego po poszczególnych etapach wydobycia i rafinacji przemysłowej podaje tabela 1. Sposób tłoczenia (np. na zimno lub gorąco), metody filtracji oleju tłoczonego i ewentualnie jego rafinacja powodują duże zróżnicowanie jakościowe oleju rzepakowego [5, 6]. W tabeli 2 porównano oleje rzepakowe tłoczone w różny sposób.

Tabela 1. Porównawcza charakterystyka olejów rzepakowych surowych i rafinowanych [4]

Table 1. Comparison of raw and refined rapeseed oil characteristics [4]

Lp.	Wskaźniki jakościowe oleju	Rodzaj badanego oleju			
		1	2	3	4
1	Stabilność oksydacyjna [godz.] (met. Rancimat, 120°C)	7,42	4,91	4,44	5,59
2	Liczba nadtlenkowa [milirównoważniki aktywnego tlenu/kg]	3,36	6,99	2,83	0,49
3	Zawartość fosforu [mg/kg]	149	21,0	12,5	5,9
4	Zawartość WKT [%]	1,47	0,06	0,08	0,05
5	Zawartość żelaza [mg/kg]	2,34	2,15	1,0	0,66
6	Zawartość miedzi [mg/kg]	0,32	0,26	<0,05	<0,05

Legenda:

- 1 - olej surowy (mieszanka oleju tłoczonego i ekstrakcyjnego hydratowanego w stosunku ok. 3:1)
- 2 - olej odszlamowany i odkwaszony
- 3 - olej odbarwiony
- 4 - olej odwoniony

Tabela 2. Porównawcza charakterystyka olejów rzepakowych tłoczonych i rafinowanych [5]

Table 2. Comparison of extracted and refined rapeseed oil characteristics [5]

Wyróżniki jakościowe	Rodzaj oleju					
	A	B	C	D	E	F
Barwa ogólna spektrofotometryczna 1000 ( $A_{460} + A_{666}$ )	780	401	1240	492	17	14
Zawartość wody i substancji lotnych [%]	0,1	0,04	0,05	0,04	0,06	0,02
LK [mg KOH/g]	1,3	0,88	3,05	0,88	0,2	0,12
LOO [m.równ.aktywnego tlenu/kg]	2,0	1,6	2,8	1,6	0,4	0,2
Zawartość P [mg/kg]	162	88,9	211	60,9	5,9	8,9
Zawartość Fe [mg/kg]	1,8	0,6	4,8	0,7	0,03	0,04
Stabilność oksydacyjna [godz.] Test Rancimat, 120°C	4,37	4,81	3,79	5,41	6,01	5,43

Legenda:

- A - tłoczony na zimno
- B - tłoczony na zimno z nasion łuszczonego
- C - tłoczony na gorąco (filtracja - filtr Niagara)
- D - tłoczony na gorąco (filtracja - prasa ramowa, filtr membranowy)
- E - tłoczony i rafinowany met. klasyczną
- F - tłoczony i odkwaszony destylacyjnie

Surowiec do otrzymywania biopaliwa powinien być maksymalnie tani, dlatego proces wydobywania oleju z nasion rzepaku ogranicza się do tłoczenia, a pomija się drogi zabieg ekstrakcji, czego wadą jest pozostawienie znaczącej ilości tłuszczu w wytloku, który jest produktem ubocznym. Również proces rafinacji oleju surowego ogranicza się do minimum.

Wstępna rafinacja oleju do produkcji biodiesla prowadzona jest w celu usunięcia nadmiaru fosfolipidów, soli Fe i Cu i uzyskania możliwie małej liczby kwasowej (LK), tj. małej zawartości wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) i nadtlenkowej (LOO). W procesie transestryfikacji WKT reagują z KOH, tworząc mydła, co jest niepożądane, gdyż utrudnia oczyszczenie fazy glicerynowej, a dodatkowo wzrasta zapotrzebowanie na katalizator. Według Walisiewicz-Niedbalskiej [7], LK oleju do transestryfikacji nie powinna przekraczać 1 mg KOH/g (tj. zawartość WKT < 0,5%). Według innych danych dopuszcza się zawartość 3% WKT (tj. LK = 6) [8].

Obecne w oleju fosfolipidy podnoszą jego odporność na utlenianie (tj. rośnie stabilność oksydacyjna), ale jednocześnie jako związki powierzchniowo czynne silnie emulgują układ reakcyjny i utrudniają rozdział fazy estrowej od glicerynowej. Zawartość fosforu w oleju kierowanym do transestryfikacji nie powinna przekraczać 10 ppm [1]; wg Walisiewicz-Niedbalskiej [7] dopuszcza się stężenie 50 ppm.

Olej rzepakowy kierowany do metanolizy powinien być pozbawiony wilgoci (zawartość wody < 0,5%) [7], gdyż jej obecność powoduje hydrolizę triacyloglicerolu TG, w wyniku czego powstają WKT, co sprzyja tworzeniu się mydeł.

Uzyskanie oleju o pożądanych wskaźnikach zależy również od jakości nasion rzepaku, na którą wpływają:

- stopień dojrzałości nasion,
- obecność nasion uszkodzonych,
- wilgotność nasion kierowanych do przechowywania,
- warunki i czas przechowywania.

W nasionach drobnych, niedojrzałych, skielkowanych, zepsutych i mechanicznie uszkodzonych stwierdza się większą zawartość WKT [9].

Drugim surowcem do otrzymywania EMKT jest alkohol metylowy. W warunkach przemysłowych stosuje się alkohol techniczny, który zależnie od gatunku zawiera mniejsze lub większe ilości wody. Im wyższa jest zawartość wody, tym większe będzie zużycie katalizatora i większa zawartość wytworzonych mydeł.

Stosując oleje starannie rafinowane, o większej czystości, np. oleje przeznaczone na cele spożywcze, a także czysty i bezwodny metanol, otrzymuje się biopaliwo o dużej zawartości estru metylowego (96,5÷99%) [7, 10].

## Otrzymywanie biopaliwa

Proces technologiczny otrzymywania biodiesla z oleju rzepakowego składa się z następujących etapów:

### 1. Otrzymanie oleju z nasion rzepaku

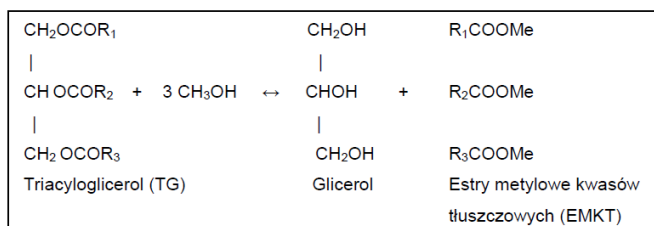
W warunkach gospodarstwa rolnego otrzymywanie oleju z nasion rzepaku może odbywać się wyłącznie poprzez tłoczenie.

### 2. Przygotowanie oleju do estryfikacji

Celowe jest przeprowadzenie rafinacji wstępnej: odśluzowania i odkwaszenia. W warunkach gospodarstwa rolnego przeprowadzenie tych procesów nie jest możliwe. Olej tłoczony powinien przynajmniej zostać poddany procesowi sedymentacji lub filtrowania. Należy zatem spodziewać się, że otrzymane paliwo będzie gorszej jakości - może nie spełniać wszystkich wymogów normy [1], a przede wszystkim wydajność transestryfikacji może być mniejsza od wymaganej, tj. 96,5%.

### 3. Transestryfikacja (metanoliza)

W typowej produkcji biodiesla olej i metanolowy roztwór katalizatora (jest to najczęściej KOH, NaOH lub ich metanolany) są mieszane ze sobą. Mechaniczne mieszanie jest niezbędne, gdyż olej i metanol nie rozpuszczają się wzajemnie. Sumaryczna, uproszczona reakcja olejów roślinnych (a ściślej: TG) z metanolem przedstawia się następująco:



Po zakończonej reakcji następuje w stosunkowo krótkim czasie rozdział na polarną fazę glicerolową (faza dolna) i niepolarną fazę estrową (faza górna). Dla wzbogacenia fazy estrową poddaje się niekiedy powtórnej estryfikacji metanolem [11].

Stechiometryczna ilość metanolu to 3 mole na 1 mol triacyloglicerolu. Najczęściej jednak, w celu przesunięcia stanu równowagi w kierunku estru (reakcja metanolizy jest reakcją równowagową), stosuje się nadmiar alkoholu, np.

100%. Wówczas stosunek molowy  $\text{CH}_3\text{OH}$  do TG wynosi 6:1 [10,12].

## Katalizatory

W reakcji transestryfikacji mogą być stosowane różne katalizatory chemiczne. Najefektywniejsze są katalizatory alkaliczne - NaOH, KOH i ich metanolany [10, 12-15]. W przypadku stosowania metanolanów substraty reakcji, tj. olej i metanol, muszą być bezwodne, gdyż woda rozkłada katalizator. Jeżeli do katalizacyjnej metanolizy jest używany wodorotlenek sodu lub potasu, to prawdopodobnie rzeczywistym katalizatorem jest metanolan sodu/potasu, powstający w reakcji NaOH/KOH z  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Obecnie coraz częściej proponowane są dla tej reakcji biokatalizatory, którymi są immobilizowane lipazy [16]. Reakcja metanolizy może być również prowadzona bez katalizatora, w warunkach nadkrytycznych, pod ciśnieniem 8,7÷36 MPa [17].

Ilość katalizatora zależy od jego rodzaju, jakości substratów, czasu i temperatury reakcji. W przypadku powszechnie stosowanych katalizatorów alkalicznych zmienia się w zakresie od 0,2 do 2% masowych w stosunku do masy oleju (najczęściej od 1 do 1,7%) [10, 11, 13]. Olej nierafinowany wymaga większych ilości katalizatora. Przy katalizatorach zasadowych zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) w oleju nie powinna przekraczać 0,5÷1%. Oprócz konieczności zastosowania w tym przypadku większych ilości katalizatora, powstające w tym procesie mydła utrudniają rozdział fazy estrowej i glicerolowej.

## Temperatura reakcji

Stosując katalizatory alkaliczne można prowadzić reakcję w temperaturze pokojowej [10-12]. Inne katalizatory wymagają wyższych temperatur [18].

## Czas reakcji

Czas reakcji jest bardzo zróżnicowany i w zależności od pozostałych parametrów może zmieniać się od kilku minut do kilku godzin [10, 11, 14, 18]. Dla katalizatorów alkalicznych nie przekracza zazwyczaj 30÷60 min [11, 15].

## Mieszanie

Parametr ten jest ważny zwłaszcza w początkowym okresie reakcji ze względu na brak wzajemnej rozpuszczalności substratów [10]. Odpowiednio intensywne mieszanie zwiększa powierzchnię kontaktu substratów.

4. Rozdział grawitacyjny fazy estrowej i glicerolowej lub poprzez odwirowanie.
5. Odzyskiwanie metanolu z obu faz metodą destylacji.
6. Oczyszczanie biodiesla.
7. Oczyszczanie fazy glicerolowej.

Celem tej pracy było opracowanie technologii wydobywania oleju rzepakowego poprzez tłoczenie i jego wstępne oczyszczenie w warunkach możliwych do uzyskania w gospodarstwie rolnym oraz przeprowadzenie wstępnych, labo-

ratoryjnych badań reakcji metanolizy tego oleju w celu wytypowania parametrów reakcji w skali ćwierćtechnicznej.

### Wydobywanie oleju z nasion rzepaku metodą tłoczenia

Celem badań było opracowanie metody tłoczenia oleju z nasion rzepaku, która dawałaby maksymalny stopień odolejenia przy możliwie najmniejszym nakładzie energetycznym.

#### Surowiec

Nasiona rzepaku odmiany podwójnie ulepszonej zakupiono w gospodarstwie rolnym. Enzym ułatwiający wydobycie oleju z nasion zakupiono w firmie ONT Biopaliwa. Według dostawcy, enzym stosowany w ilości 1 kg/Mg nasion podnosi wydajność wydobycia tłuszczu o ok. 5÷7%. Dodatkową jego zaletą ma być zmniejszenie zawartości fosforu w oleju tłoczonym.

#### Analizy

Zawartość wilgoci i substancji lotnych oznaczano przy użyciu wagosuszarki typ Max 50/1, firmy Radwag. Metoda ta jest zgodna z obowiązującą normą [19]. Zawartość tłuszczu w nasionach i wyłoku oznaczano metodą Soxhleta, zgodnie z normą [20]. Zawartość fosforu oznaczano metodą spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP) [21], w aparacie Perkin Elmer „Optima 4200 DV”. Liczbę kwasową (LK) i nadtlenkową (LOO) oznaczano zgodnie z normami, odpowiednio, [22] i [23]. Stabilność oksydacyjną oleju oznaczano metodą Rancimat [24] w temperaturze 120°C. Pomiar współczynnika załamania światła przeprowadzono w temperaturze 30°C ( $n_D^{30}$ ), zgodnie z normą [25]. Skład kwasów tłuszczowych oleju oznaczono metodą GLC. Stosowano chromatograf gazowy Perkin

Elmer Autosystem XL z kolumną kapilarną J&W Scientific DB-23 o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m oraz detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Wyniki są średnią 3 pomiarów.

#### Tłoczenie oleju

Stosowano wyłaczarkę do nasion roślin oleistych o wydajności 6 kg/godz. Do tłoczenia używano każdorazowo od 2 do 3 kg nasion. Zastosowano 4 warianty obróbki nasion:

- bez obróbki (próba odniesienia),
- suszenie nasion przez 30 min, w temperaturze 80°C, w kondycjonerze laboratoryjnym (prażni),
- suszenie nasion przez 60 min, w temperaturze 80°C, w kondycjonerze laboratoryjnym (prażarni),
- obróbka nasion enzymem; operację przeprowadzono w prażarni (jw.), w temperaturze pokojowej, w czasie 15 min, stosując stężenie enzymu zalecane przez producenta, tj. 1 kg/Mg. Enzym w roztworze rozpylono na nasiona.

#### Wyniki

Tabela 3 podaje charakterystykę nasion przed tłoczeniem oraz ilość wytłoczonego tłuszczu przed i po filtracji, prowadzonej w laboratoryjnym filtrze Seitza. Olej przed filtracją był ciemny, mętny i zawierał widoczne części włókien nasiennych. Po filtracji był klarowny, o barwie żółtopomarańczowej. Szczególnie dużo osadu przy filtracji stwierdzono dla próbki nr IV. Było to powodem dużej różnicy w ilości wydobytego tłuszczu przed i po filtracji. Nie podano wyników dla obróbki nasion enzymem, gdyż nie uzyskano poprawy wydajności tłoczenia. Dodatkowo należy nadmienić, że trudne jest równomierne rozproszanie małej ilości enzymu na stosunkowo dużą masę nasion.

Tabela 3. Charakterystyka nasion rzepaku oraz efektywność metod tłoczenia

Table 3. Rapeseed characteristics and effectiveness of extraction methods

Oznaczana wielkość	Obróbka nasion przed tłoczeniem			
	I bez obróbki	II bez obróbki	III 30 min, 80°C	IV 60 min, 80°C
Charakterystyka nasion				
Zawartość wody [%]	6,51	6,05	5,93	4,37
Zawartość tłuszczu [%] w przeliczeniu na masę nasion	42,0	41,8	42,7	43,9
Zawartość tłuszczu [%] w przeliczeniu na suchą masę	44,7	44,7	45,4	45,9
Wydobyty tłuszcz				
Ilość tłuszczu [%] w przeliczeniu na masę nasion	przed filtracją	24,8	24,7	27,3
	po filtracji	22,9	22,7	25,7
Ilość tłuszczu [%] w przeliczeniu na suchą masę	przed filtracją	26,5	26,3	28,9
	po filtracji	24,5	24,2	27,2

Tabela 4. Charakterystyka oleju tłoczonego

Table 4. Extracted oil characteristics

Badana wielkość	Olej z tłoczenia			
	I	II	III	IV
Zawartość wody i substancji lotnych [%]	0,22	0,15	0,16	0,15
Zawartość fosforu [mg/kg]	11,3	12,4	35,9	41,4
LK [mg KOH/g]	1,63	1,49	0,84	0,76
LOO [m.równ. aktywnego tlenu/kg]	1,1	1,0	1,5	1,3
Stabilność oksydacyjna [godz.] (Rancimat, 120°C)	4,14	3,92	4,54	5,24
$n_D^{30}$	1,4697	1,4696	1,4698	1,4698

Tabela 4 podaje charakterystykę chemiczną olejów tłoczonych. Skład kwasów tłuszczowych olejów rzepakowych wydobytych różnymi metodami był, w granicach błędów oznaczenia, jednakowy (14:0 - 0,1%; 16:0 - 4,4%; 16:1 - 0,3%; 18:0 - 1,8%; 18:1 - 62,6%; 18:2 - 19,6%; 18:3 - 9,1%; 20:0 - 0,6%; 20:1 - 0,1%; 22:0 - 0,4%; 22:1 - 1,0%). Obliczona liczba jodowa (LJ) wynosiła 112,2.

### Wnioski

1. Pilotowe badania tłoczenia oleju z nasion rzepaku wykazały, że największą wydajność tłuszczu otrzymuje się w przypadku suszenia nasion przez 30 min w temperaturze 80°C. Dłuższe podgrzewanie nasion (60 min) powoduje, że olej zawiera dużą ilość śluzów, co w konsekwencji daje mały uzysk oleju po filtracji.
2. Zastosowanie enzymu nie polepsza wydajności tłoczenia.
3. Oleje uzyskane z nasion wstępnie ogrzewanych mają zdecydowanie większą zawartość fosforu. Oleje te charakteryzują się większą stabilnością oksydacyjną, co można przypisać większej zawartości w nich fosfolipidów, które działają przeciwutleniająco.

### Wstępne badania laboratoryjne metanolizy oleju rzepakowego

Reakcję metanolizy prowadzono w płaskodennej kolbie stożkowej, umieszczonej w łaźni glicerolowej, stojącej na mieszadle magnetycznym. Parametry reakcji: ilość oleju - 20 g, ilość metanolu - 100% nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej, tj. 6 moli alkoholu:1 mol TG, stęż. KOH: od 0,5 do 2% w stosunku do masy oleju, temperatura pokojowa (ok. 20°C) oraz 50°C, intensywność mieszania: 300 obr./min, czas reakcji: od 0,5 do 30 min. Po upływie ok. 30 min od zakończenia reakcji następowało samoistne rozdzielanie mieszaniny na 2 fazy: estrową - górną i glicero-

lową - dolną. Fazę estrową oczyszczano przez 3-krotne przemycie nasyconym roztworem NaCl, a następnie wodą do uzyskania odczynu obojętnego wobec fenoloftaleiny. Estry suszono przez dobę bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Przeprowadzono szereg prób transestryfikacji metanolem oleju rzepakowego tłoczonego. Ze względu na założone w pracy oszczędności energetyczne reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej i w 30°C. Ponadto zmieniano stężenie katalizatora, stosunek molowy metanolu do oleju (w granicach od 4:1 do 8:1) i intensywność mieszania (300 i 600 obr./min). Parametry reakcji i charakterystykę produktu podaje tabela 5. Zawartość EMKT (czyli stopień konwersji TG w estry) obliczono z równania:  $y = -5832,2x + 8563,9$ , gdzie:  $y$  = zawartość EMKT [%],  $x = n_D^{30}$  [26].

Badania prowadzono na oleju z I i IV próby tłoczenia. Mimo różnic w zawartości fosforu i LK w tych olejach nie stwierdzono różnic w przebiegu metanolizy. Większość prób przeprowadzono w temperaturze pokojowej ze względu na założoną w pracy maksymalną oszczędność energii. W żadnej z prób uzyskanego biodiesla nie otrzymano wymaganej przez normę zawartości estrów, równej co najmniej 96,5%.

Zawartość estrów ok. 92% uzyskano, stosując następujące parametry reakcji: CH<sub>3</sub>OH:oleju = 6:1; 1,5% KOH; temperatura pokojowa; czas reakcji = 30 min i mieszanie = 300 obr./min. Podniesienie obrotów do 600 obr./min lub zwiększenie ilości metanolu (CH<sub>3</sub>OH:oleju = 8:1) lub temperatury do 30°C podnosi zawartość estru w produkcie do ok. 94%. Natomiast obniżenie stosunku CH<sub>3</sub>OH:oleju do 4:1 zmniejsza zawartość estru do ok. 80÷88%. Najmniejsza zawartość estru była w tym przypadku po 10 i 20 min reakcji. Należy nadmienić, że dla oleju rzepakowego rafinowanego, w podwyższonej temperaturze reakcji (50°C) i przy dużym stężeniu KOH (2%), wysoki stopień konwersji osiągany jest bardzo szybko - już w pierwszych minutach reakcji [26].

Tabela 5. Parametry zmiennej reakcji metanolizy oleju rzepakowego tłoczonego i charakterystyka produktów

Table 5. Methanolysis reaction variable parameters for extracted rapeseed oil and product characteristics

Lp.	Nr tłoczenia	Temp. [°C]	Czas reakcji [min]	Stęż. KOH [%]	Mieszanie obr./min	CH <sub>3</sub> OH:oleju [mol/mol]	$n_D^{30}$	EMKT [%]	
1	I	Pokojowa	30	0,5	300	6:1	1,4565	68,3	
2	I			1,0		6:1	1,4536	86,2	
3	I			1,5		6:1	1,4532	88,5	
4	IV			1,5		6:1	1,4526	91,7	
5	IV			1,5		8:1	1,4523	93,8	
6	IV			1,5		6:1	1,4522	94,4	
7	I		10	1,0	4:1	1,4545	81,0		
8	I		20	1,0	4:1	1,4547	79,8		
9	I		30	30	1,0	600	4:1	1,4538	85,0
10	I				1,5		4:1	1,4532	88,5
11	I				1,5		4:1	1,4530	89,7
12	I				1,5		6:1	1,4524	93,2
13	IV				1,5		6:1	1,4523	93,8
Wzorzec (estry oleju tłoczonego otrzymane metodą z BF <sub>3</sub> )							1,4517	97,3	

## Wnioski

Biorąc pod uwagę uzyskane laboratoryjnie wyniki, reakcja transestryfikacji oleju tłoczonego, nierafinowanego powinna być prowadzona w następujących warunkach:

1. CH<sub>3</sub>OH:oleju - co najmniej jak 6:1,
2. stężenie KOH - co najmniej 1,5%,
3. czas - ok. 30 min,
4. temperatura pokojowa lub wyższa,
5. mieszanie możliwie jak najintensywniejsze.

Zwiększenie stężenia estrów w produkcji powyżej maksymalnie uzyskanych - 94% może wymagać przedłużenia czasu reakcji lub zastosowanie metody dwustopniowej metalizacji.

## Podziękowania

Praca została wykonana w ramach grantu MNiSzW Nr N504 479534.

## Literatura

- [1] PN-EN 14214: Paliwa do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody.
- [2] Knothe G.: *Analyzing biodiesel: standards and other methods*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2006, **84**, 823-833.
- [3] Płatek T., Węgrowski J. i Krygier K.: *Wpływ procesów rafinacyjnych na stabilność oleju rzepakowego. Cz. I. Charakterystyka surowców*. Tłuszcze Jadalne, 1997, **32**(1), 3-24.
- [4] Płatek T., Węgrowski J., Jerzewska M. i Krygier K.: *Wpływ procesów rafinacyjnych na stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego. Cz. V. Podsumowanie i wnioski*. Tłuszcze Jadalne, 1999, **34**(1-2), 32-41.
- [5] Mińkowski K. i Ptasznik S.: *Metoda pozyskiwania oleju rzepakowego a jego przydatność do produkcji estrów metylowych*. Materiały II Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Biopaliwa 2003 - uprawy - technologia - zastosowanie”. Warszawa, czerwiec 2003.
- [6] Górecka A., Wroniak M. i Krygier K.: *Wpływ ogrzewania nasion rzepaku na jakość wytłoczonego oleju*. Rośl. Oleis., 2003, **24**, 567-576.
- [7] Walisiewicz-Niezbalska W.: *Metanoliza*, [W:] Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku, red. W. Podkówo. Wyd. Uczeln. Akademii Rolniczo-Technicznej, Bydgoszcz 2004, 42-69.
- [8] Vogel, Noot, Patent nr WO-92/00266, cyt. [5].
- [9] Niewiadomski H.: *Technologia tłuszczów jadalnych*. WNT, Warszawa 1993.
- [10] Matyschok H.: *Chemiczno-technologiczne aspekty procesu transestryfikacji olejów roślinnych i tłuszczów małowcząsteczkowymi alkoholami, głównie alkoholem metylowym*. Chemik, 2001, **10**, 267-277.
- [11] Makareviciene V. i Prutenis J.: *Aspekty produkcji biopaliwa rzepakowego*. Tłuszcze Jadalne, 2002, **37**(1-2), 9-19.
- [12] Mahajan S., Konar S. i Boocock D.: *Standard biodiesel from soybean oil by a single chemical reaction*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2006, **83**, 641-644.
- [13] Mahajan S., Konar S. i Boocock D.: *Variables affecting the production of standard biodiesel*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2007, **84**, 189-195.
- [14] Haas M. i Scott K.: *Moisture removal substantially improves the efficiency of in situ biodiesel production from soybeans*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2007, **84**, 197-204.
- [15] Zhou W. i Boocock D.: *Phase distributions of alcohol, glycerol and catalyst in the transesterification of soybean oil*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2006, **83**, 1047-1052.
- [16] Hsu A., Jones K., Marmer W. i Foglia T.: *Production of alkyl esters from tallow and grease using lipase immobilized in a phyllosilicate sol-gel*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2001, **78**, 585-588.
- [17] He H., Sun S., Wang T. i Zhu S.: *Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2006, **83**, 399-404.
- [18] Nimecevic D., Puntigam R., Wörgetter M. i Gapes R.: *Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2000, **77**, 275-280.
- [19] PN-EN ISO 665:1995. Nasiona oleiste. Oznaczanie wilgotności i zawartości substancji lotnych.
- [20] PN-EN ISO 659:1995. Nasiona oleiste. Oznaczanie zawartości oleju (metoda odwoławcza).
- [21] PN-EN: 14107:2004. Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów - estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) - Oznaczanie zawartości fosforu metodą spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP).
- [22] ISO 660:1996. Animal and vegetable fats and oils - Determination of acid value and acidity.
- [23] ISO 3960: 1998. Animal and vegetable fats and oils - Determination of peroxide value.
- [24] ISO 6886:1996. Animal and vegetable fats and oils - Determination of oxidation stability.
- [25] ISO 6320:1995. Animal and vegetable fats and oils - Determination of refractive index.
- [26] Radziemska E., Szukalska E., Tynek M., Pawłowicz R., Pustelnik A. i Ciunel K.: *Biopaliwa z rzepaku. Wybór i adaptacja do oleju rzepakowego metody określania stopnia konwersji oleju do estrów metylowych*. Tłuszcze Jadalne, 2009, w druku.



**Roman Zarzycki, Zofia Modrzejewska, Katarzyna Nawrotek i Agata Skwarczyńska**

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska  
Politechnika Łódzka  
ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź  
email: zmodrzej@wipos.p.lodz.pl

**PROCESY ADSORPCYJNE W TWORZENIU HYBRYDOWYCH UKŁADÓW  
DO KONTROLOWANEGO UWALNIANIA  
PREPARATÓW FARMACEUTYCZNYCH****ADSORPTION PROCESSES IN FORMING OF HYBRID STRUCTURES  
FOR CONTROLLED RELEASE OF PHARMACEUTICALS**

**Abstrakt:** Przedstawiono możliwości wytwarzania układów hybrydowych do kontrolowanego uwalniania środków farmakologicznych przy wykorzystaniu nośników hydrożelowych i struktury w skali mikro i nano. Szczególną uwagę zwrócono na wytwarzanie takich układów w procesie adsorpcji, korzystając z nośnika chitozanowego. Przedstawiono modele opisujące stan równowagi oraz kinetykę w procesie sorpcji substancji modelowych.

**Słowa kluczowe:** adsorpcja, kontrolowane uwalnianie, chitozan, równowaga adsorpcyjna, kinetyka

**Abstract:** Possibilities of formation of hybrid systems for controlled drug release from hydrogel carriers and structures in micro- and nanoscale are discussed in the study. Attention is focussed on the formation of such systems in the adsorption process from a chitosan carrier. Models which describe the equilibrium state and sorption kinetics of model substances are presented.

**Keywords:** adsorption, controlled release, chitosan, equilibrium, kinetics

**Wstęp**

Tworzenie układów hybrydowych (nośnik + środek farmakologiczny) do kontrolowanego uwalniania stanowi podstawowy kierunek badań nad opracowaniem nowych postaci leków, mających na celu uzyskanie lepszej dostępności i skuteczności, przy ograniczonych działaniach ubocznych, a zatem najbardziej korzystny dla prowadzonej terapii. Hybrydowy układ można uzyskać, wprowadzając lek w trakcie jego formowania, bądź nanosić na nośnik w procesie adsorpcji. Wprowadzając środek farmakologiczny w trakcie formowania układu, uzyskuje się równomierne jego rozłożenie w strukturze, natomiast w przypadku formowania na drodze adsorpcyjnej stężenie leku w przekroju nośnika nie zawsze jest stałe, a w warstwie powierzchniowej może być zdecydowanie większe. Ilość zaadsorbowanego środka i głębokość jego penetracji w strukturę nośnika zależy zarówno od formy fizycznej nośnika (jego porowatości), jak i od charakteru oddziaływań nośnik-środek farmakologiczny. Najczęściej w przypadku wprowadzenia leku drogą adsorpcji profile uwalniania charakteryzują się gwałtowną desorpcją na początku procesu, czyli tzw. "burst effect". Wiadomo, że w ogólnym przypadku dąży się do eliminacji tego efektu. Tym niemniej układy takie również mogą być interesujące, np. gdy wymagana

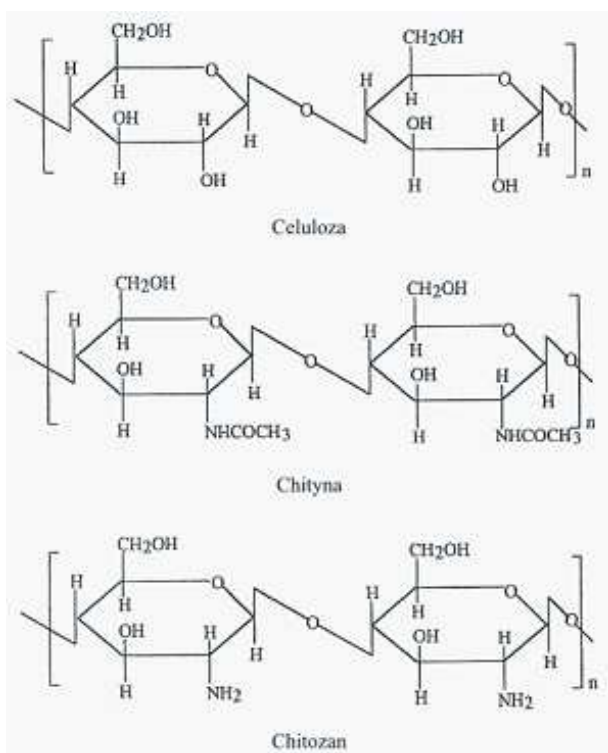
jest w pierwszym etapie leczenia duża dawka leku (zainfekowana rana), a następnie wystarczająca jest dawka podtrzymująca.

W przypadku adsorpcyjnego wprowadzania leku wpływ na profil uwalniania ma zarówno rodzaj polimeru wykorzystanego jako nośnik, jak i jego postać fizyczna.

**Rodzaje nośników**

Najczęściej nośnik wytwarzany jest z celulozy i jej pochodnych. Tym niemniej prowadzone są intensywne badania nad wykorzystaniem do tego celu innych polimerów pochodzenia naturalnego. Szczególne zainteresowanie budzi chityna, a zwłaszcza jej zdeacetylowana postać - chitozan. Chitozan jest kopolimerem (1,4- $\beta$ -)-2-acetyloamino-2-dezoksy-D-glukopiranozy i (1,4- $\beta$ -)-2-amino-2-dezoksy-D-glukopiranozy. Różnice w budowie chemicznej polimerów pochodzenia naturalnego przedstawiono na rysunku 1. Wykorzystanie chitozanu jako nośnika wynika z jego unikalnych właściwości. Jest polimerem stosunkowo łatwo ulegającym rozpuszczeniu w rozcieńczonych kwasach organicznych, takich jak: kwas octowy, mrówkowy, mlekowy, pirogronowy czy szczawiowy, a zatem

(w przeciwieństwie do polimeru wyjściowego - chityny) łatwo daje się przetworzyć w formy użyteczne (membrany, granulki w skali mikro czy makro itp.). Posiada reaktywną grupę aminową oraz pierwszo- i drugorzędowe grupy wodorotlenowe, występujące przy węglu C(3) i C(6), dzięki którym ma dobre właściwości adsorpcyjne, co w przypadku wytwarzania układów hybrydowych ma duże znaczenie. Wprowadzony bowiem lek może wiązać się z molekułą chitozanu w wyniku reakcji chemicznej (odwracalnej bądź nieodwracalnej). W przypadku reakcji nieodwracalnej desorpcja wymaga zmiany warunków zewnętrznych (np. zmiany pH), co daje podstawę do wykorzystania chitozanu jako nośnika czułego na bodźce zewnętrzne (*stimuli responsive*) [1-3]. Z danych literaturowych wynika, że jest to jeden z głównych kierunków badań nad nowymi postaciami leku, a możliwości wykorzystania takich materiałów są ogromne.



Rys. 1. Budowa chemiczna głównych polimerów naturalnych

Fig. 1. Chemical structure of natural polymers

### Nośniki czułe na bodźce

Materiały „czułe na bodźce” są takie, dla których fizyczne bodźce zewnętrzne (temperatura, światło, pole mechaniczne, elektryczne lub magnetyczne) bądź bodźce o charakterze chemicznym (zmiana warunków pH, obecność ściśle określonych jonów lub molekuł chemicznych) wywołują szybkie, specyficzne zmiany ich właściwości, tzn. objętościowe przejście fazowe (OPF) lub też przejście typu żel-zol.

Najczęściej wytwarzane i stosowane są układy wykazujące objętościowe przejście fazowe w odpowiedzi na zmianę temperatury i pH [4-7].

### Nośniki termowrażliwe

W przypadku układów wykazujących to przejście pod wpływem temperatury wykorzystane jest zjawisko utraty mieszalności polimeru powyżej pewnej temperatury zwanej krytyczną temperaturą rozpuszczalności. Mechanizm przejścia fazowego polimerów termowrażliwych został zaproponowany przez Heskina i Guilleta. Przejście fazowe związane jest z oddziaływaniami pomiędzy łańcuchami polimerowymi i molekułami wody oraz oddziaływaniami łańcuch-łańcuch. Położenie krytycznej temperatury rozpuszczalności wynika z nietrwałej równowagi pomiędzy oddziaływaniami hydrofilowymi a hydrofobowymi polimeru z wodą i zależy od zawartości elementów hydrofilowych i hydrofobowych w molekułach polimeru, ich rozkładu (kopolimery bezładne lub blokowe), topologii (polimery liniowe, szczepione, rozgałęzione) oraz masy molowej i obecności substancji małowcząsteczkowych w roztworze. Poniżej temperatury przejścia fazowego makromolekuła utrzymywana jest w roztworze dzięki sferze solwatacyjnej. Powstaje ona w wyniku utworzenia wiązań wodorowych pomiędzy hydrofilowymi fragmentami łańcucha polimerowego a molekułami wody. Dlatego polimery wykorzystywane do otrzymywania układów termoczulych zawierają ugrupowania chemiczne zarówno hydrofilowe, jak i hydrofobowe. Wzrost temperatury powoduje osłabienie wiązań wodorowych polimer-woda i dodatkowo promuje oddziaływanie hydrofobowe polimer-polimer (dipolowe, wodorowe, van der Waalsa itp.). Wytrąceniu polimeru z wodnego roztworu przy wzroście temperatury towarzyszy wzrost entropii układu. W rezultacie prowadzi to do zmiany struktury łańcucha do postaci kłębaka, separacji faz, a w przypadku trójwymiarowej sieci polimerowej objawia się to objętościowym przejściem fazowym. Formy te są odpowiednie do podawania parenteralnego. Aplikacja takiej postaci leku jest mniej inwazyjna i bolesna w porównaniu do implantów, których podanie wymaga interwencji chirurga oraz zastosowania znieczulenia miejscowego. Wprowadzać je można ponadto w trudno dostępne miejsca. Substancje lecznicze, np. antybiotyki, substancje przeciwnowotworowe wprowadzone są do roztworu polimeru i pod wpływem temperatury są unieruchomione w strukturze. Uwalnianie ich zachodzi powoli [8-12]. Termowrażliwe nośniki wytwarza się także, wykorzystując chitozan. Wytwarza się je z roztworów soli chitozanowych (głównie chlorku chitozanu) przy użyciu  $\beta$ -glicerofosforanu jako środka neutralizującego i umożliwiającego wzrost oddziaływań hydrofobowych [13-16]. Prowadzone są również badania nad otrzymywaniem termowrażliwych żeli chitozanowych na drodze reakcji enzymatycznych (enzymatyczna hydroliza mocznika przy użyciu ureazy aktywnej w temperaturze ciała ludzkiego) [17] oraz z użyciem alkoholu poliwinylowego PVA i wodorowęglanu sodu NaHCO<sub>3</sub> [18].

### Nośniki wrażliwe na pH

Wrażliwość na zmiany pH z kolei wynika z chemicznej budowy nośnika polimerowego. Związane to jest z obecnością w łańcuchu polimerowym grup funkcyjnych

pochodzących od słabych zasad lub słabych kwasów. Przy małym pH segmenty polikwasów przyciągają się dzięki wodorowym oddziaływaniom pomiędzy niezjonizowanymi grupami karboksylowymi COOH. Oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe powodują kurczenie makromolekuły do zwartej globuli, natomiast oddziaływania międzymolekularne odpowiedzialne za agregacje makromolekuł powodują wytrącenie polimeru z roztworu. Wraz ze wzrostem pH grupy karboksylowe ulegają jonizacji, odpychają się, powodując rozluźnienie łańcucha polimerowego, co prowadzi do przejścia polimeru do roztworu. Mechanizm przejścia fazowego dla polizasad ma podobny charakter, ale kierunek zmian jest odwrotny: dla małych wartości pH polimer rozpuszcza się, natomiast w środowisku zasadowym niejonizowane grupy aminowe tworzą między sobą wiązania wodorowe, a oddziaływania wewnątrz- i międzymolekularne powodują agregację makromolekuł i wytrącenie polimeru z roztworu [8-12]. Typowym przykładem słabego polielektrolitu zasadowego jest chitozan, a więc może on służyć jako nośnik wrażliwy na zmiany pH [19].

### Nośniki hydrożelowe

Układy hybrydowe obecnie najczęściej wytwarzane są z hydrożeli oraz nośników w skali mikro, nano.

Hydrożelem według Hermansa jest jednorodny, ciągły, wzajemnie się przenikający dwuskładnikowy układ utworzony przez substancję stałą zdyspergowaną lub rozpuszczoną w fazie ciekłej. Pod działaniem sił mechanicznych zachowuje się on jak ciało stałe.

Układ taki powstaje na skutek różnorodnych oddziaływań między molekułami. Z uwagi na charakter tych oddziaływań żele można podzielić na:

1. chemiczne, w których makromolekuły są połączone ze sobą poprzez wiązania kowalencyjne, żele te są odporne chemicznie i termicznie, zerwanie wiązań sieciujących (na skutek reakcji chemicznych bądź pod wpływem naprężeń mechanicznych) powoduje zniszczenie struktury w sposób nieodwracalny;
2. fizyczne, w których makromolekuły połączone są wiązaniami wodorowymi bądź jonowymi. Przejście zolu w żel ma charakter odwracalny, następuje zazwyczaj w podwyższonej temperaturze bądź przy zmianie pH. O stabilności żelu decyduje przede wszystkim rodzaj oddziaływań polimer-rozpuszczalnik, polimer-polimer i rozpuszczalnik-rozpuszczalnik.

Szczególnie interesujące są ww. układy hybrydowe wytworzone z hydrożeli „czułych na bodźce”.

Hydrożele są wykorzystywane zarówno jako nośniki leków w procesie kontrolowanego uwalniania, jak i wykorzystywane jako implanty. Ich wielostronne zastosowanie wynika z ich licznych zalet: są elastyczne, miękkie, zbliżone swymi właściwościami do żywej tkanki, a zatem powodują minimalne mechaniczne podrażnienie po wszczepianiu *in vivo*. Z uwagi na obecność wody w strukturze brak jest adsorpcji białek i adhezji komórek w wyniku niskiego napięcia powierzchniowego między wodą

a hydrożelem. Możliwość sieciowania i zdolność do pęcznienia umożliwia modulowanie uwalniania inkorporowanej w matrycy substancji leczniczej. Ta droga podania leków stwarza możliwość aplikacji bardzo wrażliwych substancji leczniczych, takich jak peptydy czy białka. W przypadku termowrażliwych hydrożeli formujących się w fizjologicznej temperaturze ciała ludzkiego istnieje możliwość pozajelitowego wprowadzania leku (w formie iniekcji) w trudno dostępne chorobowo zmienione miejsca. Z kolei termowrażliwe hydrożele, które wykazują objętościowe przejście fazowe w zakresie temperatur  $36,6\div 42^{\circ}\text{C}$ , mogą być z powodzeniem wykorzystane jako „kierowany nośnik leku”, gdzie molekuły leku zostają uwolnione w specyficznym organie lub tkance. Wykorzystanie takich układów jest szczególnie wskazane w chorobach charakteryzujących się lokalną hipertermią patologicznej tkanki. W takim przypadku molekuły leku umieszczone w żelu po dotarciu do tkanki o podwyższonej temperaturze są uwolnione na skutek zmiany konformacji żelu i lek dociera do chorej tkanki [8-12, 20, 21].

Chitozan w postaci hydrożelu jest najczęściej badaną formą nośnika. Hydrożele wytwarzane są głównie w formie membran, granulek, struktur spienionych. Formuje się je w procesie inwersji faz (wykorzystując jako środek neutralizujący wodny roztwór wodorotlenku sodu NaOH, czy gazowy amoniak) [22], a także w reakcji polianion-polikation (przy użyciu alginianu sodu czy tri-, heksametafosforanu sodu) [23, 24].

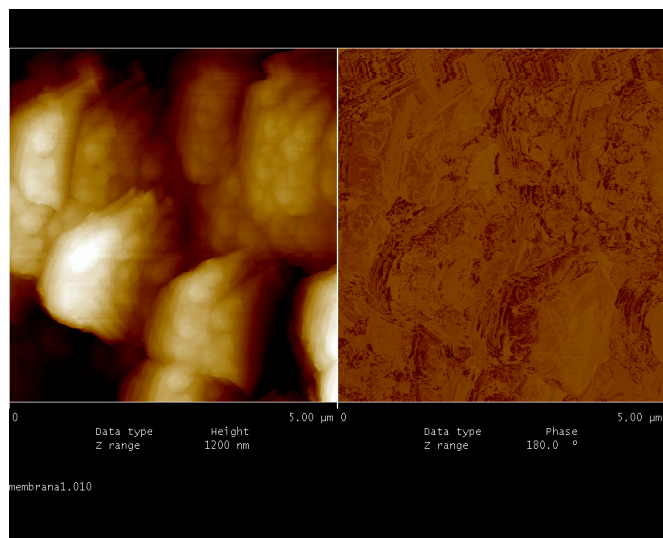
### Nośniki w postaci mikrosfer

Szeroko opisane w literaturze i stosowane w praktyce do kontrolowanego uwalniania obok hydrożeli są mikrosfery. Ich średnica wynosi od 1 do 1000  $\mu\text{m}$ . Morfologia, rozmiary cząstek, dystrybucja średnic i wydajność procesu zależą od metody wytwarzania. Podstawowy podział tych technik bierze pod uwagę rodzaj fazy, w której następuje formowanie się cząstek: faza gazowa lub faza ciekła. Do pierwszej grupy zalicza się techniki suszenia rozpyłowego oraz atomizację elektrohydrodynamiczną (EHDA), druga grupa obejmuje polimeryzację lub modyfikację chemiczną prowadzoną w roztworze oraz odparowanie rozpuszczalnika z emulsji.

Bardzo ważny, szczególnie w niektórych zastosowaniach (inhalacje) jest rozkład ich średnic. Lek wprowadzony w strukturę (w trakcie jej formowania bądź na drodze adsorpcji po jej uformowaniu) jest uwalniany w kontrolowany sposób najczęściej na drodze dyfuzji. W przypadku polimerów biodegradowalnych może jednocześnie zachodzić degradacja matrycy.

Mikrosfery wykorzystywane są także przy tworzeniu implantacyjnych systemów terapeutycznych, wykonane z biodegradowalnego materiału zawierające lek, są unieruchamiane w tkance (np. mięśniowej lub pod skórą). Taka droga podania umożliwia zarówno terapię lokalną, jak i ogólnoustrojową. Lek uwalnia się powoli, w sposób kontrolowany, co zmniejsza uciążliwość farmakoterapii. Wykorzystanie cząstek w skali mniejszej od średnicy naczyń

włosowatych pozwala ponadto na terapię celowaną, w której lek dociera selektywnie tylko do tkanek chorobowo zmienionych [8-12, 25].



**Rys. 2.** Mikrosfery otrzymane w procesie suszenia w warunkach nadkrytycznych [28]

**Fig. 2.** Microspheres formed by supercritical fluid processing [28]

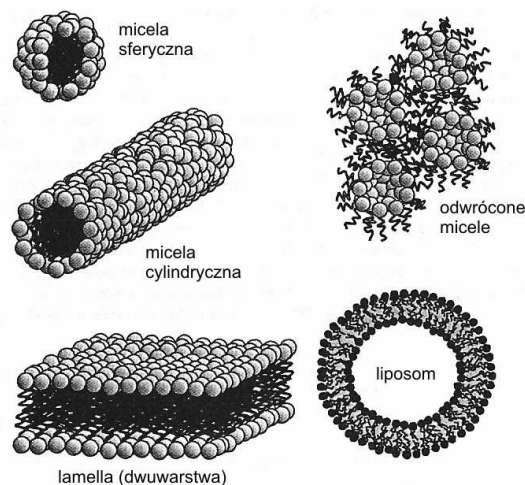
Mikrosfery chitozanowe wytwarza się głównie w procesie suszenia rozpyłowego [26, 27]. Wytwarza się je również w postaci hydrożeli, głównie na drodze reakcji polianion-polikation (głównie z fosforanami). Interesujące są również mikrogranulki otrzymane z emulsji o/w (olej/wodny roztwór chitozanu zawierający środki farmakologiczne), które stabilizuje się przy użyciu dodatkowych środków sieciujących bądź wykorzystuje zamiast sieciowania koalescencję, powodującą wytrącenie mikrogranulek w wyniku kontaktu emulsji zawierającej chitozan z emulsją zawierającą ług sodowy. Do wytwarzania mikrogranulek wykorzystuje się również proces suszenia hydrożeli w warunkach nadkrytycznych [28].

### Nośniki w postaci nano

W kręgu zainteresowania inżynierii biomedycznej znajdują się obecnie również struktury w skali nano, a więc o rozmiarach rzędu  $10^{-9}$  m. Szczególne nadzieje wiąże się z nimi w przypadku terapii antynowotworowych. Ich właściwości umożliwiają bowiem ingerencję w procesy biochemiczne zachodzące we wnętrzu komórki. Nanocząstki (<20 nm) mogą łatwo przechodzić przez ściany naczyń oraz pokonywać barierę krew-płyn mózgowo-rdzeniowy. Cząstki, przechodząc do przestrzeni pozanaczyniowej, mogą koncentrować się w guzie i, docierając do specyficznych białek na powierzchni komórki, przenosić przeciwciała molekularne lub białka integryny. Nośnikami tego typu mogą być liposomy, dendrymery, nanozłoto czy nanoplatyna [7-12, 29-31].

Do wytwarzania granulek chitozanowych w skali nano wykorzystuje się metodę odwróconych miceli [28, 32]. Użycie nośnika micelnego pozwala na uzyskanie

ultracienkich monodispersyjnych nanocząstek z wąskim rozkładem porów.



**Rys. 3.** Liposomy

**Fig. 3.** Liposomes

### Liposomy

Liposomy są sferycznymi, zamkniętymi strukturami zbudowanymi z bimolekularnej warstwy lipidowej, która zamyka część rozpuszczalnika, w którym są zawieszone. Wbudować w nie można substancje o charakterze lipofilowym, amfifilowym i hydrofilowym. Amfifilowe rozmieszczają się w sposób zorientowany: grupa lipofilowa zwraca się w kierunku polisadowej części błon, a hydrofilowa w kierunku przestrzeni wodnej. Uwalnianie substancji czynnej odbywa się na drodze:

- asocjacji, która polega na tym, że zewnętrzna warstwa błony bimolekularnej łączy się z zewnętrzną częścią błony komórkowej, liposom zostaje unieruchomiony, a substancja lecznicza uwalnia się do wnętrza komórki;
- fuzji komórek, która z kolei polega na tym, że łączy się jedna warstwa liposomu z błoną komórkową, a liposom pomniejszony o jedną swoją warstwę przenika do wnętrza komórki, gdzie następuje strawienie otoczki;
- endocytozie - wchłaniana substancja nie przechodzi przez błonę komórkową, lecz błona komórkowa otacza liposom, który zostaje wchłonięty do wnętrza komórki [9, 33, 34].

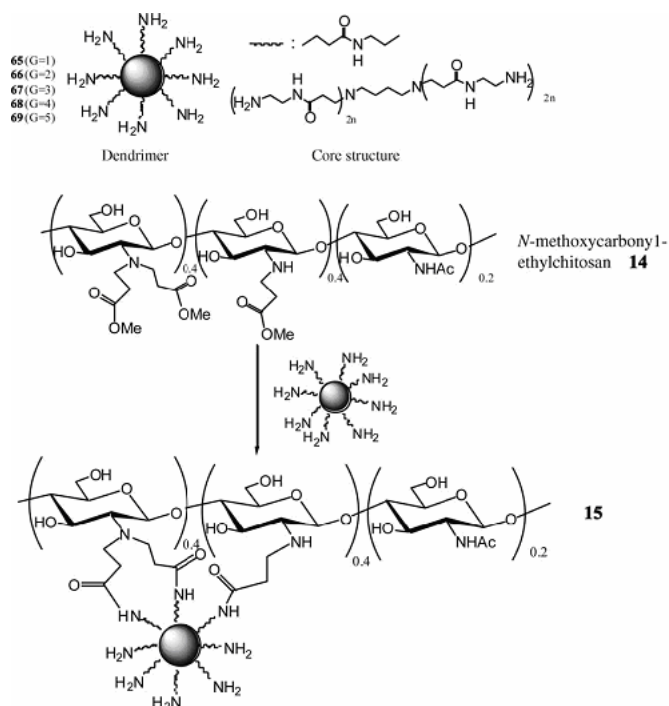
### Dendrymery

Dendrymery mają budowę kulistą o gęsto upakowanej powierzchni i wolnych wewnętrznych przestrzeniach. Są cząstkami o bardzo wielu ramionach, symetrycznie usytuowanych wokół centralnego rdzenia, a ich rozmiar i kompozycja może być regulowana przez pH, temperaturę i koncentrację. Struktura ich zatem stwarza niemal idealne warunki do unieruchamiania środków farmakologicznych i tworzenia układów hybrydowych. Najczęściej stosowaną drogą wprowadzenia środków farmakologicznych jest adsorpcja. Ponieważ dendrymer ma wiele takich grup, istnieje możliwość unieruchomienia na jego powierzchni



dużej liczby molekuł leku na drodze adsorpcji chemicznej. Ponadto, odpowiednio modyfikując powierzchnię dendrymeru (np. resztami kwasu foliowego), można spowodować uwalnianie leku w miejscu chorobowo zmienionym (terapia celowana), co jest szczególnie ważne w przypadku nowotworów [35, 36].

Chitozan wykorzystywany jest również do tworzenia układów hybrydowych z dendrymerami [37].



Rys. 4. Przykładowa struktura hybrydowa chitozan-dendrymer [37]

Fig. 4. Hybrid structure of chitosan-dendrymer

#### Nanocząstki polimerowe i metale

Równie interesujące jako nośniki leków są nanocząstki polimerowe oraz metale.

Dla przenoszenia leków najbardziej obiecujące są nanomuszelki. Obecnie badane są złote nanomuszelki, które, sterowane przez promieniowanie podczerwone, wchodzą do guza i niszczą go przez miejscowe podgrzewanie.

Stosuje się także kompleksy żelowe nanodiamentów związanych z lekami np. doksorubicyną.

Opracowano także kuliste, elastyczne nanocząstki z tlenków żelaza, które są powiązane z peptydami atakującymi guz i łańcuchem DNA. W łańcuchach DNA z kolei wprowadzony jest lek, np. cisplatyna. Gdy całość dotrze do guza, jest traktowana falami elektromagnetycznymi, nanocząstki rozgrzewają się i powodują, że łańcuch DNA rozplątuje się i lek zostaje uwolniony. Temperatura, w której DNA się rozplątuje, zależy od długości łańcucha. Można więc stworzyć cząstki, które reagują na różne temperatury. Poprzez zmianę częstotliwości fali elektromagnetycznej można rozgrzewać je w różnym stopniu, wielokrotnie stopniowo uwalniając lekarstwo.

Nanocząstki polimerowe są także doskonałymi nośnikami leków, ale z uwagi na bardzo szybkie usuwanie

z krążenia stosowanie ich jest poważnie ograniczone. W celu wydłużenia czasu przebywania w organizmie proponuje się przyłączenie ich np. do erytrocytów. Czas ich przebywania w krwiobiegu zwiększa się i teoretycznie wynosi tyle, ile żywot krwinki czerwonej. Nie grozi im fagocytoza, gdyż erytrocyty są przed nią chronione. Nie zaburza to normalnego krążenia krwi, a nanocząstki ostatecznie oddzielają się od erytrocytów na skutek działania sił mechanicznych i interakcji między komórkami, i usuwane są z krwiobiegu za pośrednictwem wątroby i śledziony. Metodę tę można zastosować przede wszystkim do leków, które będą nadal aktywne biologicznie po połączeniu z erytrocytem [29-31, 38].

#### Unieruchamianie w procesie sorpcji

Procesy sorpcji są alternatywnym sposobem, pozwalającym na wytworzenie układów hybrydowych do kontrolowanego uwalniania środków farmakologicznych. Unieruchamianie środków farmakologicznych w tym procesie jest wykorzystywane głównie w przypadku, gdy środek farmakologiczny jest polianionem i układ hybrydowy tworzy się w wyniku interakcji jonowej polianion-polikation. Z uwagi na obecność w molekuł chitozanu grup aminowych nadających polimerowi charakter polikationu można z jej udziałem tworzyć układy hybrydowe drogą adsorpcyjną. Układy z nośnikiem chitozanowym wytwarzano głównie z białkami bądź genami [39-42]. Obiecujące także są prace nad unieruchomieniem w ten sposób insuliny [43, 44]. Ponadto istnieje możliwość wytwarzania układów hybrydowych z jonami metali stanowiącymi potencjalny środek farmakologiczny (srebro - antybakteryjny; platyna - antynowotworowy) [45-47]. Jako sorbent wykorzystywano w tych przypadkach zarówno hydrożele, jak i struktury w skali nano. Interesujące jako sorbenty albuminy są np. magnetyczne nanocząstki chitozanowe wytworzone metodą mikro-emulsyfikacji (10÷20 nm) zawierające żelazo [39].

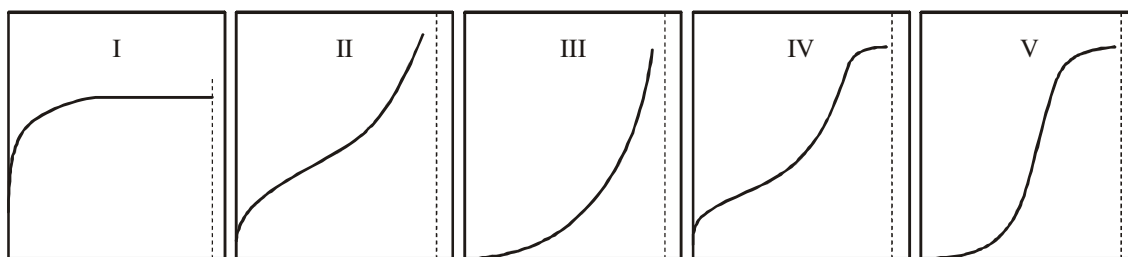
Metodą adsorpcyjną do nośnika chitozanowego wprowadzano także leki stosowane w terapii antynowotworowej (cisplatyna, fluorouracyl, centchroman), niesteroidowe leki przeciwzapalne (indometacyna), leki z grupy diuretyków (furosemid), antyalergenty (fumarany ketotiofenu oraz cyklodekstryny i koenzym A) [47-55].

Na hydrożelowych granulach chitozanowych możliwa jest również sorpcja lipidów, tłuszczów, kwasów żółciowych czy kwasu fulwinowego [52, 56, 57].

#### Równowaga w procesie sorpcji

W celu określenia maksymalnej ilości wprowadzonego leku wyznacza się izotermy sorpcji. Izotermy sorpcji przedstawiają zależność pojemności sorpcyjnej nośnika ( $q_A^*$ ) od stężenia równowagowego środka farmakologicznego pozostającego w roztworze ( $C_A^*$ ).

Brunauer sklasyfikował izotermy do opisu równowagi w procesie adsorpcji fizycznej w pięciu typach przedstawionych na rysunku 5.



Rys. 5. Typy izoterm sorpcji fizycznej

Fig. 5. Isotherm types of physical sorption

Typ I jest podstawową równowagą opisaną przez równanie Langmuira, stosowaną do mikroporowatych adsorbentów. Izotermi typu II i III uzyskuje się dla adsorbentów o szerokim rozkładzie porów. Typ IV sugeruje formowanie się dwóch warstw na powierzchni, a typ V obserwuje się przy dużych oddziaływaniach wewnątrzcząsteczkowych [58].

Przy opisie równowagi w procesie adsorpcji chemicznej, z którą często mamy do czynienia w przypadku sorpcji środków farmakologicznych na nośnikach mających reaktywne grupy, najczęściej przyjmuje się adsorpcję monowarstwową na powierzchni homogennej, a równowaga opisywana jest izotermą Langmuira. Zakłada ona, że na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba miejsc aktywnych, proporcjonalna do pola powierzchni. Na każdym takim miejscu może zaadsorbować się tylko jedna molekula adsorbentu. Energia stanów każdej zaadsorbowanej molekuli nie zależy od obecności innych atomów lub cząsteczek adsorbentu w sąsiedztwie rozpatrywanego miejsca - wszystkie centra aktywne mają jednakowe powinowactwo do adsorbentu. Wiązanie adsorbentu z adsorbentem niezależnie, czy chemiczne czy fizyczne, jest dostatecznie silne, aby zaadsorbowane molekule nie przemieszczały się po powierzchni. Ponadto brak jest możliwości tworzenia wielowarstwy, energia adsorpcji jest stała, tzn. powierzchnia jest energetycznie jednorodna (homogenna). Izotermi wielowarstwowe zakładające nadbudowywanie na monowarstwie kolejnych warstw adsorbentu (BET Brunauera-Emmetta-Tellera, BDDT Brunauera-Deminga-Deminga-Tellera) dla sorpcji leków nie są wykorzystywane. Rzadko wykorzystuje się również równania dotyczące adsorpcji na powierzchniach energetycznie niejednorodnych (heterogennych).

W literaturze opisy równowag, wskazujące na heterogeny charakter powierzchni, korzystają głównie z równania Freundlicha. Szeroką dyskusję nad opisem stanu równowagi w przypadku sorpcji jonów metali w mikrogranulkach chitozanowych z uwzględnieniem równań opisujących adsorpcję na powierzchniach energetycznie niejednorodnych przeprowadzono w pracach [26, 59, 60].

W przypadku powierzchni energetycznie niejednorodnych (heterogennych) do opisu chemisorpcji wykorzystuje się izotermi wyprowadzone dla adsorpcji fizycznej, takie jak: izoterma Freundlicha (której odpowiada eksponencjalnie malejąca funkcja rozkładu), Totha

(zakładająca z kolei asymetryczny quasi-gaussowski rozkład energii adsorpcji poszerzony w kierunku małych energii adsorpcji), Langmuira-Freundlicha (znana pod nazwą izotermi Sipsa (o symetrycznym quasi-gaussowskim rozkładzie energii adsorpcji), Gaussa (zakładająca gaussowski rozkład energii adsorpcji), UNILAN (związana z prostokątnym rozkładem energii adsorpcji), oraz jej przybliżenie - dwuparametrowa izoterma Tiomkina (odpowiadająca ciągłemu, nieskończonemu rozkładowi energii miejsc adsorpcyjnych), a także izoterma Redlicha-Petersona.

Do opisu adsorpcji w mikroporach w ogólnym przypadku stosuje się izotermę Stoecklego. Pozwala ona w sposób ogólny opisać adsorpcję na ciele stałym o dowolnym rozkładzie mikroporów (tzn. strukturalnie niejednorodnym); różnice w modelu adsorpcji wynikające z kształtu mikroporów uwzględnia się poprzez odpowiedni dobór tzw. izotermi lokalnej. Jako izotermę lokalną wykorzystuje się przede wszystkim równanie Dubinina-Raduszkiewicza. Często, zgodnie z teorią objętościowego zapełniania mikroporów wykorzystuje się zarówno izotermę Freundlicha, jak również Dubinina-Astachowa. Układy adsorpcyjne o właściwościach pośrednich pomiędzy ww. izotermami opisać można izotermą eksponencjalną (izoterma eksponencjalna Jarońca). W przypadku adsorbentu charakteryzującego się mezoporami ważnym zjawiskiem w procesie adsorpcji jest kondensacja kapilarna. Jako izotermi adsorpcji w mezoporach stosuje się zwykle izotermi Harkinsa-Jury i Halseya.

Równowagi sorpcji opisuje się także teorią objętościowego zapełniania mikroporów, wykorzystując równanie Dubinina-Raduszkiewicza.

Najczęściej wykorzystywane w literaturze modele można przedstawić następującymi równaniami:

- Langmuira (L):

$$q_A^* = \frac{K_A C_A^* q_{\max}}{1 + K_A C_A^*} \quad (1)$$

gdzie:  $q_A^*$  - stężenie równowagowe jonu w fazie stałej,  $K_A$  - stała równowagi,  $C_A^*$  - stężenie równowagowe jonu w fazie ciekłej,  $q_{\max}$  - pojemność sorpcyjna.

- Freundlicha (F):

$$q_A^* = K_A C_A^{*n} \quad (2)$$

- Langmuira-Freundlicha (L-F):

$$q_A^* = \frac{(K_A C_A^*)^n q_{\max}}{1 + (K_A C_A^*)^n} \quad (3)$$

gdzie  $n$  - stała określająca heterogeniczność powierzchni sorbentu.

- Redlicha-Petersona (R-P):

$$q_A^* = \frac{K_A C_A^* q_{\max}}{1 + (K_A C_A^*)^n} \quad (4)$$

- Totha (T):

$$q_A^* = \frac{K_A C_A^* q_{\max}}{\left[1 + (K_A C_A^*)^n\right]^{1/n}} \quad (5)$$

- Dubinina-Raduszkiewiczza (D-R):

$$\log q_A^* = -n \left[ \log^2 (K_A C_A^*) \right] + \log q_{\max} \quad (6)$$

Parametry modeli wyznacza się, stosując linearyzację równań bądź wykorzystując metody analizy regresji nieliniowej (programy komputerowe np. Mathematica®, Origin). W przypadku chitozanu, z uwagi na zmianę ładunku powierzchniowego w zależności od pH adsorbentu i równoległe zachodzące procesy protonowania i chelatowania, dokładny opis procesu adsorpcji jest trudny. Modele uwzględniające wpływ pH na profil izotermy sorpcji opisują równania zawierające dodatkowy człon uwzględniający obecność protonów, np. model Langmuira przedstawiony jest równaniem:

$$q_A^* = \frac{q_{\max} K_A C_A^*}{1 + K_A C_A^* + K_A K_H C_H^*} \quad (7)$$

gdzie:  $K_H$  - pozorna stała dysocjacji dla protonów,  $C_H^*$  - stężenie równowagowe protonów w roztworze.

### Kinetyka sorpcji

Opis kinetyki procesu sorpcji jest skomplikowany z uwagi na różnorodność zjawisk tam zachodzących. Zazwyczaj przyjmuje się, że proces składa się z następujących etapów:

1. dyfuzja zewnętrzna - substraty dyfundują z rdzenia fazy ciekłej do zewnętrznej powierzchni złoża,
2. dyfuzja w porach adsorbentu,
3. adsorpcja na powierzchni, oraz często
4. na powierzchni zachodzi reakcja chemiczna. Równocześnie mogą zachodzić procesy odwrotne:
5. desorpcja,
6. dyfuzja związku w porach adsorbentu w kierunku zewnętrznej powierzchni,
7. wnikanie związku z powierzchni adsorbentu do rdzenia fazy płynnej.

Etapy 1, 2, 6 i 7 zachodzące w fazie płynnej mają charakter fizyczny. Zmiany wewnętrznej struktury charakterystyczne dla chemisorpcji dokonują się na powierzchni w etapach 3-5. Etapy te nazwane są procesem powierzchniowym.

Określenie szybkości całego procesu przy uwzględnieniu wszystkich etapów jest bardzo trudne. Procesy 1-2; 6-7 mają charakter szeregowy; procesy adsorpcyjno-reakcyjne 3-5 szeregowo-równoległy, ponadto nie jest również znany mechanizmu sorpcji, a więc opis procesu sorpcji metodami analitycznymi jest praktycznie niemożliwy.

Najczęściej szybkość procesu opisuje się etapem najwolniejszym bądź, nakładając pewne założenia, prowadzi się modelowanie całego procesu.

Tabela 1  
Reakcyjne modele opisu kinetyki procesu sorpcji

Table 1  
Reaction models of the sorption kinetics process

Modele reakcyjne	
1	2
Reakcja I rz. nieodwracalna	
$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\frac{dq_A}{dt} = k_1 (q_A^* - q_A)$
Reakcja I rz. odwracalna	
$-\frac{dC_A}{dt} = k_{11} C_A +$ $-k_{12} (C_{A0} - C_A)$	$\frac{dq_A}{dt} = k_{11} (q_{\max} - q_A) - k_{12} q_A$
Reakcja II rz. nieodwracalna	
$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$	$\frac{dq_A}{dt} = k_2 (q_A^* - q_A)^2$
Reakcja II rz. odwracalna	
$-\frac{dC_A}{dt} = k_{21} C_A^2 +$ $-k_{22} (C_{A0} - C_A)^2$	$\frac{dq_A}{dt} = k_{21} (q_{\max} - q_A)^2 - k_{22} q_A$
Reakcje mieszane	
II rz. $\rightleftharpoons$ I rz.	
$\frac{dq_A}{dt} = k_1 (q_{\max} - q_A)^2 - k_2 q_A$	
I rz. $\rightleftharpoons$ II rz.	
$\frac{dq_A}{dt} = k_1 (q_{\max} - q_A) - k_2 q_A^2$	
Równanie Ritchie	
$\frac{d\Theta}{dt} = k_R (1 - \Theta)^n$	
Równanie Avramiego	
$\alpha = 1 - \exp^{-(k_{Av} t)^n}$	

gdzie:  $q_A$  - ilość sorbowanego składnika w fazie stałej w danym czasie,  $C_A$  - stężenie składnika w fazie ciekłej w danym czasie,  $C_{A0}$  - początkowe stężenie składnika w fazie ciekłej,  $k$  - stałe szybkości reakcji z indeksem 1 dla reakcji pierwszorzędowej, 2 dla drugorzędowej,  $k_R$  - stała szybkości równania Ritchie,  $k_{Av}$  - stała szybkości równania Avramiego,  $q_A^*$  - ilość sorbowanego składnika w fazie stałej w równowadze,  $q_{\max}$  - maksymalna ilość zaadsorbowanego składnika w fazie stałej,  $K_A$  - stała szybkości adsorpcji,  $K_d$  - stała szybkości desorpcji,  $\Theta = \frac{q_A}{q_{\max}}$  - pokrycie powierzchni,

$\alpha$  - stopień adsorpcji,  $n = 1$  lub  $n = 2$  w zależności, czy zachodzącą reakcję traktuje się jako I- lub II-rzędową.

W literaturze do opisu kinetyki procesu sorpcji najczęściej stosuje się dwa modele: reakcyjny i dyfuzyjny. W obu pomija się dyfuzję zewnętrzną, zakładając, że nie jest ona etapem limitującym. W obu modelach przyjmuje się, że całkowity opór procesu leży w jednym z procesów cząstkowych.

W modelu reakcyjnym proces ma charakter chemisorpcji zachodzącej z jednakową szybkością w całej objętości adsorbentu, mieszanie powoduje homogenny rozdział między roztworem zawierającym substancję adsorbowaną a adsorbentem w postaci ciała stałego - reakcja zachodzi w całej objętości, w związku z czym szybkość reakcji jest niezależna od średnicy adsorbentu. Można ją opisać równaniami przedstawionymi w tabeli 1; gdzie w kolumnach (1) oznaczono proces rozpatrywany od strony fazy ciekłej, (2) od strony fazy stałej.

W modelu dyfuzyjnym całkowita szybkość zależy od dyfuzji. Stosuje się dodatkowo alternatywnie dwa założenia:

1. zupełny brak reakcji,
2. reakcja jest natychmiastowa.

Końcowe postacie zależności modelowych otrzymuje się, rozwiązując różniczkowe równania dyfuzji w ziarnie.

W ogólnym przypadku w modelach dyfuzyjnych kinetyka sorpcji może być kontrolowana przez zewnętrzną bądź wewnętrzną opór transportu masy oraz przez oba opory jednocześnie. Można otrzymać wtedy równanie modelowe w obszarach o liniowym przebiegu izotermy równowagi Langmuira. Najczęściej jednak przyjmuje się, że kinetyka kontrolowana jest przez wewnętrzną opór transportu masy i bierze się pod uwagę prostoliniową część izotermy, zakładając tym samym, że front sorpcji przesuwa się stopniowo w głąb ziarna sorbentu - modele te nazywane są modelami nieprzereagowanego rdzenia.

W literaturze można znaleźć opisy szybkości procesu, gdy całkowity opór zlokalizowany jest na etapie adsorpcji. Szybkość procesu opisana jest wtedy równaniem:

Langmuira

$$\frac{dq_A}{dt} = K_a C_A (q_{\max} - q_A) - K_d q_A \quad (8)$$

Nikolskiego

$$\frac{dq_A}{dt} = K_a C_A (q_{\max} - q_A) - K_d q_A (C_{A0} - C_A) \quad (9)$$

Wadą tych modeli jest założenie, że opór ruchu masy ma miejsce w jednym z etapów cząstkowych:

- dyfuzji wewnętrznej,
- adsorpcji,
- reakcji chemicznej.

Celem uniknięcia tych wad opracowano model procesów sorpcji (adsorpcji oraz desorpcji), w którym uwzględnia się w modelowaniu te trzy procesy cząstkowe. Istota modelu pokazana jest na rysunku 6. Składnik A (np. lek) dyfunduje w porach hydrożelu z szybkością  $N_A$  i równocześnie sorbuje się na jego powierzchni. Szybkość dyfuzji opisana jest prawem Ficka:

$$N_A \Big|_{r=R} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (10)$$

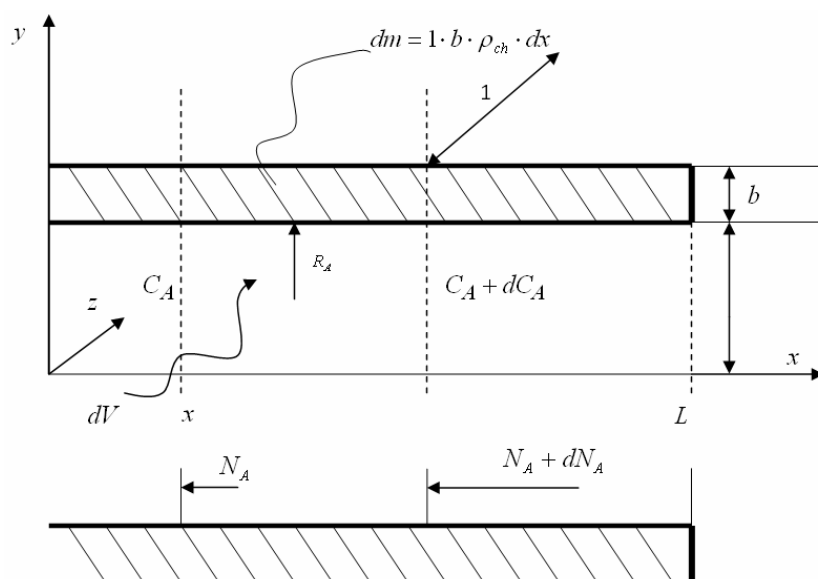
a szybkość procesów reakcyjno-powierzchniowych zależnością:

$$R_A = k_A (C_A - C_{Aeq}) \quad (11)$$

gdzie:  $k_A$  - współczynnik procesu powierzchniowego,  $C_A$  - stężenie składnika A w porze,  $C_{Aeq}$  - stężenie składnika A na granicy rozdziału faz.

Na powierzchni pora istnieje stan równowagi fizykochemicznej opisany zależnością Langmuira:

$$C_{Aeq} = f(q^*) \quad (12)$$



Rys. 6. Istota modelu równoczesnej dyfuzji i adsorpcji

Fig. 6. The model with simultaneous diffusion and adsorption



Procesy sorpcji są opisane trzema równaniami różniczkowymi, których rozwiązanie opisuje kinetykę całego procesu.

Dla różniczkowej objętości płynu w porach zmianę stężenia opisuje równanie:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left( \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} \right) - R_A \cdot a_w \quad (13)$$

Dla fazy płynnej (kąpieli zewnętrznej):

$$\alpha \cdot n \cdot 4\pi \cdot R^2 \cdot N_A \Big|_{r=R} = V_f \cdot \frac{dC_f}{dt} \quad (14)$$

Bilans masy składnika A dla ciała stałego przedstawia równanie:

$$dm \cdot \frac{dq}{dt} = R_A \cdot a_w \cdot \varepsilon \cdot dV \quad (15)$$

Model opracowano do procesu sorpcji jonów w hydrożelu chitozanowym o homogennym rozkładzie porów. Proces opisany jest tylko jednym stałym, niezależnym od stężenia parametrem - tzw. stałą procesu powierzchniowego. Weryfikacja z danymi doświadczalnymi prezentowana w pracy wskazuje, że model dobrze opisuje proces sorpcji.

Rudziński i Plaziński [2008] proponują jako alternatywne do istniejącej teorii kinetyki reakcji chemicznych wykorzystanie przy opisie kinetyki Statystycznej Teorii Transportu SRT.

Teoria SRT pozwala na zidentyfikowanie możliwych (najbardziej prawdopodobnych) ścieżek dysocjacji i adsorpcji.

## Podsumowanie

- Struktury hybrydowe do kontrolowanego uwalniania środków farmakologicznych wytwarza się, wprowadzając środek farmakologiczny w trakcie formowania tego układu oraz alternatywnie nanosi się na nośnik w procesie sorpcji.
- Proces sorpcji wykorzystuje się najczęściej w tworzeniu układów hybrydowych w przypadku, gdy nośnik i środek farmakologiczny łączą się w wyniku reakcji jonowej.
- Interesujące zarówno z punktu widzenia badawczego, jak i aplikacyjnego są nośniki hydrożelowe i struktury w skali mikro i nano. Szczególną uwagę zwraca się na nośnik chitozanowy. Przedmiotem badań są zarówno hydrożele chitozanowe (szczególnie formujące się w fizjologicznej temperaturze ciała ludzkiego), jak i struktury w skali mikro i nano (nanocząstki wytwarzane drogą emulsyfikacji).
- Proces sorpcji opisuje się, wyznaczając stan równowagi oraz przedstawiając kinetykę. Równowaga najczęściej opisywana jest równaniem Langmuira - kinetyka modelami reakcyjnymi (I lub II rzędu). W hydrożelach kinetykę sorpcji dobrze opisuje model łączący proces dyfuzji z zachodzącą równocześnie reakcją chemiczną.

## Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2009 w ramach projektu badawczego N208 2940 33.

## Literatura

- [1] Saito K., Fujieda T. i Yoshioka H.: Eur. J. Pharm. Biopharm., 2006, **64**(2), 161-166.
- [2] Sinha V.R., Singla A.K., Wadhawan S., Kaushik R., Kumria R., Bansal K. i Dhawan S.: Int. J. Pharm., 2004, **274**(1-2), 1-33.
- [3] Hui-Chia Y. i Min-Hsiung H.: Microchem. J., 2009, **92**(1), 87-91.
- [4] Srinivas G., Harikrishna D., Aliasgar S. i Mansoor A.: J. Control. Release, 2008, **126**(3), 187-204.
- [5] Hideaki T., Masahiro S. i Shuji S.: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006, **273**(1-3), 70-74.
- [6] Salehi R., Arsalani N., Davaran S. i Entezami A.A.: J. Biomed. Mater. Res. A, 2009, **89**(4), 919-28.
- [7] Biodegradable pH/thermosensitive hydrogels for sustained delivery of biologically active agents, United States Patent 6451346
- [8] Pluta J. i Karolewicz B.: Polimery Med., 2004, (3), 63-81.
- [9] Utrata-Wesołek, Trzebiecka B. i Dworak A.: Polimery, 2008, **53**(10), 717-724.
- [10] El Fray M.: Polimery Biomed., 2005, **9**(4), 10-14.
- [11] Pluta J. i Karolewicz B.: Polimery Med., 2004, (2), 3-19.
- [12] Bartkowiak A.: Kompozytowe żele polisacharydowe, praca doktorska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny Szczecin 1996.
- [13] Xia J.Q., Guang C.X., Sheng Z.Q., Sheng L.C., Jie C.X. i Chong W.L.: J. Mater. Sci.: Mater. Med., 2009, **20**(8), 1603-1610.
- [14] Yun Z.H., Guang C.X., Ming K., Sheng L.C., Su C.D. i Kennedy J. F.: Carbohydr. Polymers, 2008, **73**(2), 265-273.
- [15] Zhao Q.S., Ji Q.X., Xing K., Li X.Y., Liu C.S. i Chen X.G.: Carbohydr. Polymers 2009, **76**, 410-416.
- [16] Zarzycki R., Modrzejewska Z. i Wojtasz-Pajak A.: Progr. Chem. Appl. Chitin Derivat., 2008, 35-41.
- [17] Chenite A., Gori S., Shive M., Desrosiers E. i Buschmann M.D.: Carbohydr. Polymers, 2006, **64**(3), 419-424.
- [18] Yu-Feng T., Yu-Min D., Xian-We H., Xiao-Wen S. i Kennedy J.F.: Carbohydr. Polymers, 2007, **67**(4), 491-499.
- [19] Shu X.Z., Zhu K.J. i Weihong S.: Int. J. Pharm., 2001, **212**(1), 19-28.
- [20] Chien-Chi L. i Anseth K.S.: Pharm. Rev., 2009, **26**(3), 631-643.
- [21] Chien-Chi L. i Andrew T.: Adv. Drug Delivery Rev., 2006, **58**, 1379-1408.
- [22] Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O. i Gurny R.: Eur. J. Pharm. Biopharm., 2004, **57**(1), 35-52.
- [23] Shu X.Z. i Zhu K.J.: Eur. J. Pharm. Biopharm., 2002, **54**(2), 235-243.
- [24] Meera G. i Emilia T.: J. Control. Release, 2006, **114**(1), 1-14.
- [25] Van Tomme S.R., van Nostrum C.F., Dijkstra, Marjolein D., De Smedt i Stefaan C.: Eur. J. Pharm. Biopharm., 2008, **70**(2), 522-530.
- [26] Gupta K.C. i Jabrail F.H.: Carbohydr. Polymers, 2006, **66**(1), 43-54.
- [27] Adamiec J. i Modrzejewska Z.: Drying Technol., 2005, 1601-1611.
- [28] Dorabalska M.: Granulki chitozanowe wytwarzane w procesie suszenia w warunkach nadkrytycznych, praca doktorska. Polit. Łódź, Łódź 2007.
- [29] Kułakowski A.: NANO - technologia XXI wieku, Puls, 2009, 10.
- [30] Chen X. i Schluessener H.J.: Toxicol. Letts, 2008, **176**(1) 1-12.
- [31] Mukherjee P., Bhattacharya R., Wang P., Wang L., Basu S., Nagy J.A., Atala A., Mukhopadhyay D. i Soker S.: Clinical Cancer Res., 2010, 1-4.
- [32] Hui-Chia Y. i Min-Hsiung H.: *The effect of the molecular weight of chitosan nanoparticles and its application on drug delivery.* Microchem. J., 2009, **92**(1), 87-91.
- [33] Kenji K.: Adv. Drug Delivery Rev., 2001, **53**(3), 307-319.
- [34] Si-Shen F., Gang R. i Qiu-Tian L.: Biomaterials, 2004, **25**(21), 5181-5189.
- [35] Cloninger M.J.: Curr. Opinion Chem. Biol., 2002, **6**(6), 742-748.

- [36] Chie K., Celeste R., Yasuhito U., Hisataka K. i Kenji K.: *Int. J. Pharm.*, 2010, **383**(1-2), 293-296.
- [37] Hitoshi S. i Sei-ichi A.: *Progr. Polymer Sci.*, 2004, **29**(9), 887-908.
- [38] Knopp D., Tang D. i Niessner R.: *Anal. Chim. Acta*, 2009, **647**(1), 14-30.
- [39] Quan G. i Wang T.: *Colloids Surf., B: Biointerf.*, 2007, **59**(1), 24-34.
- [40] Wang Y., Wang X., Guangsheng L. i Youyuan D.: *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**(9), 3881-3884.
- [41] Gerrit B.: *Advan. Drug Deliv. Rev.*, 2001, **52**(2), 145-150.
- [42] Lee J.I., Jung I., Sung K.H. i Sang Y.H.: *Int. J. Pharm.*, 2009, **373**(1-2), 93-99.
- [43] Lian-Yan W., Yong-Hong G., Zhi-Guo Su. i Guang-Hui M.: *Int. J. Pharm.*, 2006, **311**(1-2), 187-195.
- [44] Mueller B.Y.: *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2008, **69**(1), 388-395.
- [45] Chunmeng S., Ying Z., Xinze R., Meng W., Yongping Su. i Tianmin C.: *J. Surgical Res.*, 2006, **133**(2), 185-192.
- [46] Wen-Li D., Shan-Shan N., Ying-Lei X., Zi-Rong X. i Cheng-Li F.: *Carbohydr. Polym.*, 2009, **75**(3), 385-389.
- [47] Carraher C.E.Jr. i Swift G.G.: *Functional Condensation Polymers, Towards the Synthesis of Water Soluble Cancer Drugs*. Springer US, 2007.
- [48] Zhang D.Y., Shen X.Z. i Wang J.Y.: *World J. Gastroenter.*, 2008, **14**(22), 3554-3562.
- [49] Tze-Wen C., Shyr-Yi L., Der-Zen L., Yu-Chang T. i Juin-Sen Y.: *Int. J. Pharm.*, 2009, **382**(1-2), 39-44.
- [50] Fwu-Long Mi., Shin-Shing S., Chin-Ta C. i Juin-Yih L.: *Polymer*, 2002, **43**(3), 757-765.
- [51] Gupta K.C. i Habeeb J.F.: *Carbohydr. Res.*, 2006, **341**(6), 744-756.
- [52] Jia Z., Yujun W. i Guangsheng L.: *React. Funct. Polymers*, 2005, **65**(3), 249-257.
- [53] Alkhamis K.A., Salem M.S. i Khanfar M.S.: *AAPS Pharm. Sci. Technol.*, 2008, **9**(3), 866-869.
- [54] Fei Z., Shaoguang L. i Yue C.: *Carbohydr. Polymers*, 2008, **72**(3), 456-461.
- [55] Baolin G., Jinfang Y. i Qingyu G.: *J. Mater. Sci.: Mater. Medic.*, 2007, **18**(5), 753-757.
- [56] Helgason T., Gislason J., McClements D.J., Kristbergsson K. i Weiss J.: *Food Hydrocol.*, 2009, **23**(8), 2243-2253.
- [57] Kequan Z., Wenshui X., Can Z. i Yu Liangli L.: *LWT - Food Sci. Technol.*, 2006, **39**(10), 1087-1092.
- [58] Ruthven D. M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley, New York 1984.
- [59] Hideaki T., Ryoichi K. i Shuji S.: *Separat. Purificat. Technol.*, 2005, **44**(2), 152-159.
- [60] Zarzycki R., Rogacki G. i Modrzejewska Z.: *Chem. Proc. Eng.*, 2008, **29**, 801-811.

**Iwona Maciejowska**

Zakład Dydaktyki Chemii  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Jagielloński  
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

## **PISANIE ESEJÓW JAKO METODA KSZTAŁCENIA STUDENTÓW OCHRONY ŚRODOWISKA**

**WRITING ESSAYS  
AS A TEACHING METHOD OF ENVIRONMENTAL PROTECTION STUDENTS**

**Abstrakt:** Jeśli absolwenci kierunku ochrona środowiska podejmą pracę w wyuczonym zawodzie, do ich zadań może należeć m.in. sporządzanie raportów i opracowań, ocen, planów rozwoju itp., negocjowanie decyzji z inwestorami i społecznością lokalną, prowadzenie edukacji ekologicznej. Niezbędne w tym celu jest wykształcenie umiejętności skutecznego komunikowania się w mowie i piśmie. W publikacji zaproponowano pisanie esejów jako jedną z metod nauczania/uczenia się, sformułowano kryteria oceny prac pisemnych, przedstawiono materiał dydaktyczny gotowy do zastosowania na zajęciach ze studentami.

**Słowa kluczowe:** ochrona środowiska, prace pisemne, esej

**Abstract:** When the graduates of environmental protection work in their field, their tasks will include, among others, preparing reports and elaborations, evaluations, development plans, negotiations with investors and a local society, as well as running environmental education. In this aim it is necessary to develop communication skills. Writing essays has been proposed as one of the teaching and learning methods. Assessment criteria and didactic aids are presented in this paper.

**Keywords:** environmental protection studies, essay, teaching methods

### **Czy studenci ochrony środowiska muszą umieć pisać?**

To, że absolwenci kierunku ochrona środowiska powinni umieć dobrze komunikować się w mowie i piśmie, wynika w prosty sposób z obowiązków, jakie na nich będą spoczywały, jeśli zdecydują się pracować w wyuczonym zawodzie. Do ich zadań może należeć m.in. sporządzanie raportów i opracowań, ocen, planów rozwoju itp., negocjowanie decyzji z inwestorami i społecznością lokalną, prowadzenie edukacji ekologicznej. Zostało to uwzględnione w standardach kształcenia zatwierdzonych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego [1], wymieniających takie wymagania, jak: promowanie w pracy zawodowej zrównoważonego rozwoju, posiadanie umiejętności pisemnego i ustnego przekazywania informacji itd. Jak można przypuszczać, osoby podejmujące naukę na kierunku ochrona środowiska zwykle realizowały edukację polonistyczną na poziomie liceum nie w zakresie rozszerzonym, lecz podstawowym, przez co ich umiejętności komunikacyjne nie są dobrze rozwinięte. Implikuje to potrzebę dużego wkładu pracy ze strony wykładowców w kształcenie tych umiejętności w toku nauki na uczelniach wyższych.

### **Prace pisemne w kształceniu studentów - wady i zalety**

Kształcenie ww. umiejętności miękkich realizuje się różnymi metodami, o czym można przeczytać w dostępnej literaturze [2]. Jedną z nich może być pisanie esejów naukowych na zadany temat lub innych form prac śródsesemestralnych i/lub zaliczeniowych. Pisanie prac (innych niż standardowe sprawozdania z zajęć laboratoryjnych lub wycieczek naukowych) jest metodą dość popularną w świecie [2, 3]. Oprócz esejów, typowych dla uczelni amerykańskich, na niektórych uniwersytetach proponuje się studentom pisanie artykułów do czasopism popularnonaukowych, tekstów dla stron internetowych promujących wiedzę w sposób przystępny dla czytelnika itd.

Zaletą prac pisemnych jest m.in. umożliwienie studentom podjęcia rozbudowanej próby wypowiedzenia własnego zdania z wykorzystaniem danych literaturowych. Przy okazji kształci się umiejętności: poszukiwania, porządkowania i krytycznej oceny informacji, posługiwania się fachową terminologią, formułowania wniosków itd. Jednak, jeśli podejmiemy się jej stosowania, trzeba zdawać sobie sprawę z kilku ograniczeń:

- W dobie Internetu najważniejszą trudnością jest konieczność ustalenia autorstwa pracy (a przynajmniej własnego wkładu danego studenta), w czym mogą pomóc programy typu plagiat.pl oraz porównanie stylu innych wypowiedzi studenta (zwykle dość „chropowatych”) ze stylem reprezentowanym w ocenianej pracy (w przypadku plagiatu znacznie bardziej „gładkim”).
- Jeśli chce się podejść rzetelnie do oceny tego typu prac, na wpisanie uwag i komentarzy trzeba poświęcić każdej z nich (zakładając objętość pracy studenta ok. 6-8 stron) co najmniej 30 min, co przy dużych grupach kumuluje się w całkiem pokaźną liczbę godzin.
- Nie do zaniedbania jest nakład pracy nauczyciela związany z przygotowaniem jasnych kryteriów oceny, co nie jest tak proste jak w przypadku egzaminu testowego, ale porównywalne z egzaminem pisemny o pytaniach otwartych.
- Nie wystarczy „zadać” studentom napisania pracy. Jeśli chce się wymagać jakiejś umiejętności, trzeba jej najpierw nauczyć. W tym przypadku oznacza to, że trzeba poświęcić część bardzo cennego czasu wykładowego lub seminaryjnego (zwykle jest go za mało, by omówić związane z tematyką przedmiotu zagadnienia) na przekazanie wiedzy na temat zasad pisania eseju lub rozprawy naukowej.

### Dlaczego esej?

Na potrzeby nauk przyrodniczych definicję eseju można podać studentom, korzystając z najchętniej wykorzystywanego przez nich źródła, czyli Wikipedii, następująco [4]:

- „**Esej** (fr. *essai* - próba, *essayer* - próbować) - forma literacka lub literacko-naukowa, prezentująca punkt widzenia autora.”  
Lub też czerpiąc z poradników literackich [5]:
- „Esej kwalifikuje się do wypowiedzi o charakterze informacyjno-refleksyjnym [...], wyróżnia go podmiotowa perspektywa, z której zaprezentowane zostają jego treści [...], ujawnia on zaangażowanie autora w rozważaną problematykę, odwołuje się do jego doświadczeń, skali wartości.” Zastosowanie właśnie takiej formy literackiej wydaje się być przydatne z punktu widzenia wykładowcy akademickiego nie tylko przekazującego wiedzę, rozwijającego umiejętności, ale także kształtującego postawy studentów ochrony środowiska.
- „Gatunek eseju z jednej strony realizuje zasady wywodu naukowego (argumentacji przyczynowo-skutkowej) właściwego dla takich gatunków, jak rozprawa czy traktat, z drugiej strony zostają w nim wykorzystane środki typowo literackie. Kompozycja eseju ma charakter luźny, niesystematyczny, choć nieprzypadkowy! Zakończenie eseju nie przedstawia rozwiązania problemu, lecz otwiera perspektywę, pokazuje wielość możliwych dróg, stanowisk, pozostaje otwarte.”
- „Przystępując do pisania eseju, należy rozpocząć od zebrania materiału, który pozwoli snuć rozważania na dany temat. Sporządzenie planu wypowiedzi jest nie-

zbędne, gdyż pozwoli uporządkować zebrany materiał, respektowanie zasad kompozycji tekstu. Ukazanie tematu jak najbardziej wszechstronnie (!).”

Esej, ze względu na akcent położony na osobisty punkt widzenia, konieczność zaprezentowania zaangażowania w omawianą tematykę, odwołanie do wartości, otwarte zakończenie, jest znacznie lepszą formą wypowiedzi dla studentów ochrony środowiska niż np. chemii.

### Jak oceniać?

Kryteria oceny prac powinny, moim zdaniem, zawierać nie tylko wymagania merytoryczne, ale i edytorskie, co z jednej strony znacznie ułatwia wykładowcy ocenianie, w tym porównanie prac pomiędzy sobą, z drugiej uczy umiejętności przydatnej obecnie w prawie każdym zawodzie. Dobrym rozwiązaniem jest rozdanie studentom (umieszczenie na stronie internetowej) wymagań, podobnych do tych, które są stosowane przez redakcje czasopism, a więc określenie:

- rozmiaru marginesów, czcionki i odstępów pomiędzy linijkami (duża czcionka i marginesy „nabijają”, mówiąc żargonem studenckim, liczbę stron),
- zakresu liczby stron i sposobu numeracji stron (bardzo pomaga, gdy luźne kartki się rozsypią),
- sposobu przedstawiania wykresów (wraz z informacją, że są **preferowane** w stosunku do tabel) oraz opisu tabel, wykresów, rysunków i zdjęć,
- sposobu odwoływania się do literatury (przypomnienie, że w ogóle wszystkie dane liczbowe, cytaty, zdjęcia itd. muszą mieć podane źródło!),
- konieczności wyjaśniania akronimów zastosowanych w tekście (okazuje się, że studenci nie znają rozwinięcia niektórych z nich w pełne nazwy, np. NOT) itp. itd.

Choć ta wiedza wydaje się być trywialna, to w moim przypadku, gdy prace pisali studenci 3 semestru studiów I stopnia, większość z ww. informacji była dla nich nowa.

Szczegółowe opracowanie na temat kryteriów oceny esejów na przykładzie kierunku pielęgniarstwa można przeczytać m.in. w Wiadomościach Akademickich [6].

### Jak nauczyć studentów pisania prac?

Jeśli chodzi o przekazanie studentom wiedzy na temat sposobu pisania prac, sensowne wydaje się oczywiście rozpoczęcie działań od odesłania do literatury, która nie jest mała [7-22] i w zasadzie łatwo dostępna, jak choćby bardzo starannie opracowana strona internetowa „Praca dyplomowa krok po kroku”<sup>1</sup>. Warto ich zachęcić do korzystania przy pisaniu pracy z „listy kontrolnej” zawierającej kryteria i pytania pozwalające na wychwycenie ew. błędów i niedociągnięć [23].

Często jednak literatura jest stosunkowo ogólna, nie uwzględnia specyfiki przedmiotu i wymagań konkretnego wykładowcy. Prowadząc różnorodne zajęcia zarówno na kierunku chemia, jak i ochrona środowiska przekonałam się

<sup>1</sup> Biblioteka Główna Politechniki Warszawskiej  
[http://www.bg.pw.edu.pl/prac\\_nauk.html](http://www.bg.pw.edu.pl/prac_nauk.html), przeglądano 29.01.2009

do zalet przedstawiania studentom zebranych dla całej grupy uwag i komentarzy na temat ich wcześniejszych prac i/lub uwag zebranych w latach poprzednich wraz, co bardzo ważne, z anonimowymi przykładami. Podawanie przykładów jest dobrą praktyką stosowaną często w naukach przyrodniczych i technicznych.

Chciałabym się podzielić zbieranymi przez kilka lat uwagami i przykładami z czytelnikami czasopisma Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia, gdyż, moim zdaniem, po wprowadzeniu własnych zmian, uzupełnień, innych przykładów każdy może je stosunkowo łatwo wykorzystać jako materiał dydaktyczny dla studentów, czy to w postaci prezentacji wprowadzającej czy materiałów dystrybuowanych na wykładzie lub opublikowanych na stronie WWW danego kursu. Część z tych zaleceń może się wydawać tak trywialna, a przykłady tak szokujące, że aż wstyd o nich pisać, jednak wszystkie pochodzą z konkretnych prac studenckich, a nie są li tylko teoretycznymi rozważaniami. Uwagi nie są pisane (jak w większości poważnych opracowań dydaktycznych) w formie bezosobowej, lecz bezpośrednio zwracam się do studenta, co zdaniem fachowców powinno zwiększyć prawdopodobieństwo ich zastosowania w praktyce [24]. Stosuję też w tym materiale język stosunkowo kolokwialny, by tym sposobem zachęcić studentów do zapoznania się z tekstem.

### Opis zadania

Po raz pierwszy pisemną pracę zaliczeniową zamiast egzaminu wprowadziła na Uniwersytecie Jagiellońskim na kursie „Zagrożenia cywilizacyjne i zrównoważony rozwój” dr hab. E. Szczepaniec-Cięciak. Ponieważ wśród studentów ochrony środowiska znajdują się zarówno osoby bardziej zainteresowane biologią, jak i te bardziej zainteresowane chemią lub innymi dziedzinami wiedzy, zakres zaproponowanych przez mnie tematów był dość szeroki. Studenci mieli za zadanie napisać<sup>2</sup>:

Esej dwuczęściowy:

- a) jeden wybrany temat (na przykładzie lokalnym):
- ocena zasobów i możliwości regeneracyjnych przyrody;
  - ocena funkcjonowania człowieka w przyrodzie w skali lokalnej;
  - ocena przyczyn i skutków procesów społecznych, ekonomicznych i ekologicznych;
  - ocena zagrożeń powodowanych działalnością człowieka;
  - opis i ocena wdrażania zasad zrównoważonego rozwoju;
- b) podsumowanie w formie argumentacji na rzecz zrównoważonego rozwoju oraz związanych z tym propozycji na przyszłość dla danej społeczności lokalnej
- Podstawowymi kryteriami oceny eseju były:
1. zgodność z wybraną tematyką,
  2. poprawność merytoryczna,
  3. przegląd literaturowy (zakres, rodzaj źródeł),
  4. uczciwość, samodzielność pracy,
  5. prezentacja własnego zdania autora,
  6. głębokość poruszenia tematu.

<sup>2</sup> Wszystkie tematy odnoszą się bezpośrednio do umiejętności, jakie powinien zdobyć absolwent kierunku ochrona środowiska studiów I stopnia, opisanych w standardach kształcenia zatwierdzonych przez MNiSzW.

### Materiał dydaktyczny

Poniżej prezentuję materiały, jakie otrzymują ode mnie studenci ochrony środowiska na zajęciach poświęconych informacji naukowej, na których omawiam też zasady pisania prac. Podział na poszczególne bloki jest mocno rozmyty, bowiem wiele wskazówek można zaliczyć do paru kategorii. Jak piszą Brytyjczycy, “*There are three fundamental aspects to good science writing - planning the structure, thinking about your reader, and choosing your words*” [25].

### UWAGI MERYTORYCZNE I DOTYCZĄCE KONSTRUKCJI WYPOWIEDZI

#### STRUKTURA

- Zaczynajcie pisanie pracy od przemyślenia jej celu, struktury, zaplanowania wątków (esej) lub rozdziałów (praca naukowa). Zastanówcie się, jaką główną myśl chcecie przekazać czytelnikowi.
- Dbajcie o logiczny układ treści. Strzeżcie się chaosu.
- Nie każdy musi znać Wasze miasto/gminę. Opiszcie je na początku pracy w skrócie, odnosząc się jednak do takich danych, które są ważne w związku z tematem pracy (2 strony historii regionu w 6-stronicowej pracy z ochrony środowiska to lekka przesada).
- Postarajcie się o sformułowanie własnych wniosków. To nic, że nie są one tak „gładkie”, jak w cytowanych dziełach, ważne jest tylko to, żeby były sensowne.
- Myślcie, co piszecie i na koniec przeczytajcie całość! cyt. „*przemysł i turystyka zawsze mają negatywne znaczenie*” - dla gospodarki mają zwykle znaczenie pozytywne (autor chciał chyba napisać, że mają negatywny wpływ na środowisko).
- Wasze wypowiedzi powinny być ścisłe i nie mogą sobie zaprzeczać, np. na pierwszej stronie czytam: „*W mieście X sporym problemem są zanieczyszczenia środowiska*”, a na stronie czwartej tej samej pracy: „*Nie występowały przekroczenia stężeń substancji szkodliwych. Miasto X zaliczono do najwyższej klasy A*”.
- Unikajcie zbędnych, niezmiernych powtórzeń.
- Ostateczna wersja powinna spełniać wszystkie kryteria poprawności, tzn. merytoryczne, logiczne i redakcyjne.

#### LOGIKA WYPOWIEDZI

- Przy wymienianiu czegokolwiek stosujcie wspólne kryterium kwalifikacyjne - przykład negatywny: „*produkty ropopochodne* (kryterium: pochodzenie i skład chemiczny) i *zawiesziny* (kryterium: rodzaj mieszaniny)”; „*emisja niska* (wysokość komina) i *emisja antropogenna* (pochodzenie)”.
- Zastosowany podział treści musi być rozłączny, tzn. wymienione podzakresy nie mogą na siebie zachodzić.
- Jeśli klasyfikacja nie jest pełna, tzn. nie wymieniacie wszystkich możliwych przypadków, to uczciwość wymaga dodania „np.” na początku lub „itd.” na końcu.
- Część z autorów ma kłopoty z rozróżnieniem, co jest przyczyną, a co skutkiem, proszę zwracajcie na to uwa-

gę. W warstwie pojęciowej wygląda to na przykład tak: zatrucie wody powoduje jej degradację (a nie odwrotnie - jak ktoś napisał).

#### ŹRÓDŁA WIEDZY

- Korzystajcie z różnorodnych źródeł wiedzy. W miarę możliwości docierajcie do materiałów źródłowych, nie opierajcie swojej pracy li tylko na opracowaniach zbiorczych: encyklopediach i podręcznikach.
- Oceniajcie krytycznie wiarygodność swoich źródeł.
- Artykuły z prasy codziennej, tygodników, forów internetowych itd. nadają się do wskazania potencjalnego problemu, postawienia tezy, przedstawienia ograniczeń lub niedociągnięć proponowanych rozwiązań (zwłaszcza z punktu widzenia mieszkańców), natomiast nie są źródłem sprawdzonych danych (te znajdziecie w publikacjach naukowych).
- Wikipedii nie cytuje się w pracach naukowych, natomiast może ona być niezłym punktem startowym do poszukiwań we właściwej literaturze.
- Źródła należy dobierać stosownie do rodzaju danych, np. wskaźniki demograficzne niech pochodzą ze spisu ludności, danych GUS, rocznika statystycznego, a nie z Programu Ochrony Środowiska.
- Wiele stwierdzeń, które znajdujecie na stronach internetowych np. przedsiębiorstw, można stosunkowo łatwo sprawdzić w innych źródłach. **Bądźcie dociekliwi** - to podstawowa cecha osób, które chcą pracować w ochronie środowiska.
- **Bądźcie dociekliwi cz. 2** - szukajcie przyczyn, nie kończcie na podaniu suchych danych, np. dlaczego „w Chabówce występuje wysoki poziom niklu w glebie”? Dlaczego „dwa punkty pomiarowe w N. Sączu dają różne wyniki pomiarów”?
- Jeśli brakuje Państwu jakiś danych, zachęcam do udania się do źródła, czyli np. do odpowiedniego inspektora ochrony środowiska w gminie i zapytanie go. Pamiętajcie, że ustawowo macie zagwarantowany dostęp do informacji o stanie środowiska.
- Uważajcie na aktualność danych. Ponieważ piszecie o własnych gminach zróbcie wizję lokalną i porównajcie np. to, co przeczytaliście w planach na lata 2002-2007, z tym, co jest w rzeczywistości. Ochrona środowiska nie polega (nawet jeśli tak się niektórym wydaje) na wyłącznie pracy papierkowej, ale na pracy w terenie.
- Bądźcie czujni, korzystając z literatury, która została opublikowana jakiś czas temu, np. „miasto o prawie 60-letniej historii” w rzeczywistości uzyskało prawa miejskie w 1945, czyli w roku 2008 (data oddania pracy) miało już 63 lata.
- „Przeprowadzone badania wykazały, że ...” - tak pisze autor raportu z badań, ponieważ Państwo go tylko cytujecie, musicie napisać „Badania przeprowadzone przez ... w ... wykazały, że...”.
- Jeśli sami możecie coś zaobserwować lub jest to ogólnie wiadome: np. „Sękowa jest gminą wiejską”, to nie musicie w tym miejscu odwoływać się do autorytetów i literatury.

- Jeśli jakieś dane pochodzą z Państwa bezpośrednich rozmów z fachowcami (co jest cenne!), to należy to zaznaczyć w literaturze np. „na podstawie rozmowy z Kierownikiem Wydziału Ochrony Środowiska Urzędu Miasta w X dnia ...”.
- Cytaty umieszcza się w cudzysłowach. Zaniedbanie tego zostanie uznane za plagiat.

#### NAUKOWOŚĆ

- Stawiane tezy podpierajcie konkretnymi danymi. Jeśli przytaczacie jakieś ogólne stwierdzenia, musicie też podać adekwatne przykłady, np. „występuje wiele chronionych roślin i zwierząt”, „wykorzystanie roślin energetycznych” - a konkretnie, to których?
- **Bądźcie ostrożni w uogólnieniach**, sprawdzajcie dane w paru źródłach, np. zdanie „Nowa Huta uchodzi za niebezpieczną pod względem ilości zanieczyszczeń powietrza” można skonfrontować z faktem, że jednym z miejsc o powietrzu najwyższej jakości w Krakowie są Wzgórza Krzesławickie w Nowej Hucie (jego dzielnicy).
- **Sposób wnioskowania, wzięcie pod uwagę różnych czynników to bardzo ważne wskaźniki** charakteryzujące podejście naukowe, np. twierdzenie „Ponieważ na mocy ustawy ... wprowadzono ograniczenia w emisji obniżyły się stężenia .... na danym terenie” wskazuje na jednostronny punkt widzenia. A może przyczyną obniżenia stężeń było zamknięcie w tym czasie dwóch głównych ‘trucicieli’ z powodu kryzysu w branży? A może i jedno, i drugie?
- Własne doświadczenia, obserwacje generalizujcie tylko wtedy, jeśli spełniają wymagania statystyki, np. „Z własnego podwórka wiem, że coś takiego jak segregacja na poziomie gospodarstw domowych nie istnieje w większości dzielnic w Krakowie” - aby to stwierdzenie było prawdziwe, trzeba, by autor znał zachowanie statystycznie istotnej liczby mieszkańców ze statystycznie istotnej liczby dzielnic (wybranych wśród 18). W innym przypadku to tylko wskazówka, przyczynek.
- Cenne jest opisywanie własnych doświadczeń w odpowiedniej formie, np. „W czasie pobytu w Norymberdze w roku 2006 widziałam kosze do segregacji odpadów w Mc'Donalds. Zapytany pracownik powiedział mi, że tak jest w całej Bawarii”, zamiast „W Niemczech każdy Mc'Donalds segreguje odpady” bez podania stosownego odnośnika, bowiem jednostkowa obserwacja, nawet w przypadku sieci handlowej czy usługowej, nie jest jeszcze podstawą do tak daleko idących uogólnień.
- Bądźcie dokładni. Niech Wasza/Państwa praca odpowiada standardom II roku ochrony środowiska, a nie wypracowania ze szkoły podstawowej lub gimnazjum, np. nie można pisać „wprowadzono nakaz”, trzeba podać nazwę jednostki administracyjnej, która ten nakaz/zakaz itd. wprowadziła, kiedy, jaką decyzją itp.
- Stosujcie podstawowe zasady naukowej interpretacji danych, np. dane z trzech lat o zmienności: „średnia wartość - duża - mała” nie dają jeszcze podstaw do określenia i przewidywania trendu (maleje/rośnie).

## UJĘCIE TEMATU

- Piszcie konkretnie, nie przepisujcie wstępnych rozdziałów podręczników, notatek z innych wykładów, wszystkiego, co wiecie na dany temat np. „**Kraków** [...] **eksploatacja kopalń powoduje całkowite wybranie gleby; wyrzucanie śmieci na plaży nad morzem**” albo „...wydzielana jest w Ameryce Południowej...” - w 8-stronicowej pracy na tematy lokalne nie ma miejsca na tak odległe odniesienia; chyba że piszecie o tzw. efekcie motyla.
- Jeśli już napiszecie Państwo akapit o planach na przyszłość dla społeczności lokalnej na podstawie własnych przemyśleń (i chwała Wam za to), to porównajcie go z rzeczywistością, np. „**Trzeba wprowadzić nagrody dla przedsiębiorstw wprowadzających u siebie działania proekologiczne**” - jest trochę takich nagród np. Ekolaur, Firma Przyjazna Środowisku, „**Powinny być przeprowadzane kontrole przedsiębiorstw, które mogą emitować nadmierne ilości różnego rodzaju zanieczyszczeń**” - a co robią inspektorzy ochrony środowiska urzędu miast i gminy w czasie pracy? Znajomość realiów jest niezwykle ważna. Waszą **jedyną** propozycją nie może być „**zwiększenie finansowania działań związanych z ochroną środowiska**” lub sugestie, by *gmina/miasto* **placiły mieszkańcom za ....** Trzeba jeszcze znaleźć źródło tych funduszy, budżet to nie jest worek bez dna (w żadnym kraju).
- W ochronie środowiska (jak w życiu) należy zawsze rozważyć argumenty za i przeciw. Jedna z autorek uważa, że mleko powinno być sprzedawane wyłącznie w szklanych butelkach. Należy jednak wziąć pod uwagę, że: np. dla osób starszych dodatkowo ciężar butelki oraz możliwość jej rozbicia jest dużym utrudnieniem (gdzie tu jest ta część definicji zrównoważonego rozwoju (ZR), która mówi o standardzie życia wszystkich mieszkańców?), dla producentów koszty mycia i spełnienia wymogów Sanepidu z tym związanych są duże, a przy okazji produkuje się ścieki wcale nie łatwe do oczyszczenia, butelki szklane są trudniejsze do upakowania w tej samej objętości - w związku z czym samochody zużywają więcej benzyny i produkują więcej spalin itd. itp. Zadaniem Państwa jest porównanie skumulowanych skutków jednego i drugiego rozwiązania.
- **Wyważajcie swoje poglądy**, w większości prac dominuje albo totalne czarnowidztwo („**jest źle, będzie gorzej, bo nie ma funduszy, a mieszkańcy nie mają świadomości ekologicznej**”), albo są to laurki dla konkretnych zakładów pracy, które zrobiły coś na rzecz ochrony środowiska i mają opracowaną strategię zrównoważonego rozwoju.

## JĘZYK PRACY

- Esej może być pisany w formie osobowej, praca naukowa nie. W eseju można (a nawet należy) stosować sformułowania emocjonalne, a w pracy naukowej absolutnie nie!
- Niektórzy z Państwa mają duże problemy z wystawia-

niem się, np. „*jakość powietrza staje się toksyczna*” - jakość może być dobra albo zła, ale nie toksyczna; „*monitorowany komputerowo lub przez różnego rodzaju badania*” - komputer sam nic nie robi, jeśli nie dostanie danych z badań empirycznych. Trzeba takie błędy wyeliminować.

- Stosujcie Państwo aktualną terminologię chemiczną, np. podchloryn sodu nazywa się obecnie chloran(I) sodu.
- Należy unikać kolokwializmów i języka potocznego np. „*duże toksyny*”, konieczne jest słownictwo naukowe.
- Nie używajcie słowa „ekologia” w znaczeniu potocznym!!! np. „*ochrona środowiska służy ekologii*”. Studentom ochrony środowiska po kursie ekologii (w ramach zajęć biologicznych) to nie przystoi.
- Warto dać swoją pracę do przeczytania osobie postronnej - jej łatwiej wyłapać literówki, błędy w interpunkcji, gramatyce, ortografii i logice (!) wypowiedzi, np. „*mało Straży Miejskiej pilnuje ...*”, „*zwiększyć świadomość edukacji*”, „*nawet najmniejsze stężenie substancji chemicznych wpływa negatywnie na środowisko*” - a tlen? woda?; „*substancjami degradującymi są: liczba bakterii..., azot Kjeldahla*”; „*argumentem za zrównoważonym rozwojem jest ...uściślenie zdań*”.
- **Używajcie w pracy tylko słów, których znaczenia jesteście pewni!**
- Formułujcie krótkie zdania, dzielcie tekst na akapity.

## PREZENTACJA DANYCH

- Tabele (czytelne i z **małą** ilością danych), wykresy, mapy są w pracach naukowych mile widziane, jako że ich zadaniem jest wsparcie argumentacji autora, ale wymagają koniecznie opisu i odniesienia w tekście.
- Same dane liczbowe nic nie znaczą, trzeba je skomentować - to dobrze czy źle, że „*ścieki nieoczyszczone stanowią 0,6%*”? Jeśli chcecie powiedzieć, że wartość bezwzględna lub udział są duże/małe, to trzeba to z czymś porównać (poprzednimi pomiarami, inną miejscowością itd.).
- Dane muszą być jak najbardziej aktualne, podobnie nazwy, np. kombinat metalurgiczny w Nowej Hucie od paru lat nie nazywa się Hutą Sędzimir, Polfa to obecnie Pliva SA.
- Jeśli umieszczacie w tytule miasto, np. „*Ocena zasobów przyrody miasta Myślenice*”, to dane w tekście powinny się odnosić głównie do miasta, a nie do całej gminy czy powiatu.
- Proszę brać pod uwagę jednostki, w jakich podane są wartości liczbowe, oraz tzw. cyfry znaczące. Emisja = 0 [Mg/km<sup>2</sup>] nie oznacza, że w ogóle nie ma emisji, ale podaje informację, że jest ona na pewno mniejsza od 500 kg/km<sup>2</sup> (przy utrzymaniu matematycznych zasad zaokrąglania).
- Nie używajcie pojęć „*zeszły rok/przyszły rok*”, bo w styczniu, trudno się domyślić, co mieliście na myśli, pisząc pracę być może pod koniec grudnia.
- Jeśli piszecie „*wartość odstaje od przeciętnej/średniej*”, a nie podajecie tych wartości, to trzeba zaznaczyć, o ile

odstaje, a przynajmniej, w którym kierunku (jest mniej-sza/większa).

#### UWAGI OGÓLNE

- Forma pracy powinna uwzględniać rodzaj odbiorcy - dla osób zaangażowanych w ochronę środowiska niech to będzie druk dwustronny, chętnie na papierze słabo (lub wcale) bielonym, bez osobnych koszulek foliowych dla każdej strony. Jeśli natomiast będziecie przygotowywać materiały, które mają trafić do biznesu, władz itp., można się zastanowić, czy papier kredowy, druk jednostronny, kolorowe zdjęcia nie zapewnią Wam większego efektu. Forma skoroszytu z wpiętymi kartkami ułatwia czytanie.
- Pełnienie plagiatu dyskwalifikuje autora. Zmieniający się w środku pracy odstęp pomiędzy linijkami, zróżnicowana bez powodu czcionka, brak dopasowania formy podmiotu i orzeczenia np. „*wywozem odpadów zajmują się: Przedsiębiorstwo X*” (wymienione tylko jedno), „*są także zanieczyszczeń przemysłowe*” budzą podejrzenie o pracę na gotowym tekście skopiowanym z Internetu.
- Jeśli macie Państwo orzeczenie o dysleksji, proszę je przedstawić przed oceną pracy!

#### Podsumowanie

Warto uświadomić studentom, że pisanie prac śródmestranych to nie dodatkowe obciążenie, lecz przede wszystkim dobra wprawka przed pracą licencjacką czy magisterską, zwłaszcza w zakresie: poszukiwania i porządkowania informacji, wnioskowania oraz stosowania podstawowych zasad edycji tekstu.

Współprowadzący omawiany kurs twierdzi, że najlepszym sposobem na naukę eseju byłoby pisanie go w czasie specjalnych, przeznaczonych właśnie na ten cel zajęć. „Studenci znaliby wcześniej temat, musieliby się przygotować, a potem mieliby 1-2 godz. na napisanie pracy. W ten sposób uniknęłoby się działań polegających na kopiowaniu i wklejaniu tekstów z Internetu lub kupowaniu ich od kolegów (także z Internetu), co prowadzi do tego, że wielu z nich niczego nie napisało przez całe swoje studenckie życie (łącznie z pracą licencjacką lub magisterską).” Jest to jedna z wartych rozważenia opcji.

PS. Ta praca nie spełnia wszystkich wymogów eseju naukowego. Wszelkie uwagi pozwalające ulepszyć zaprezentowane powyżej materiały dla studentów będą mile widziane.

#### Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie standardów kształcenia dla poszczególnych kierunków oraz poziomów kształcenia, a także trybu tworzenia i warunków, jakie musi spełniać uczelnia, by prowadzić studia międzykierunkowe oraz makrokierunki z dnia 12 lipca 2007 r.
- [2] Maciejowska I., Kurdziel M., Sadowska-Rociek A. i Szczepaniec-Cięciak E.: *Rozwijanie umiejętności ponadprzedmiotowych w ramach zajęć o tematyce ekologicznej na Wydziale Chemii UJ*. Chem.-Dydakt.-Ekol.-Metrol., 2007, **12**(1/2), 1-5 i literatura tam cytowana.
- [3] Kovac J. i Sherwood D.W.: *Writing in chemistry: an effective learning tool*. J. Chem. Educ., 1999, **76**, 1399-1403.
- [4] Wikipedia. Wolna Encyklopedia, <http://pl.wikipedia.org/wiki/Esej>, przeglądano 28.01.2009.
- [5] Kuziak M i Rzepczyński S.: Jak pisać? ParkEdukacja, Bielsko-Biała 2002, 174-183.
- [6] Kram M., Barczykowska E. i Dowbor A.: *Esej: student pisze - nauczyciel ocenia*. Wiad. Akad., 2004, **12**, 16-18.
- [7] Bielec E.: Podręcznik pisania prac albo technika pisania po polsku. Wyd. EJB, Kraków 2000.
- [8] Boć J.: Jak pisać pracę magisterską? Kolonia Ltd, Wrocław 1999.
- [9] Borcz L.: Vademecum pracy dyplomowej. WSEiA, Bytom 2001.
- [10] Gambarelli G.: Jak przygotować pracę dyplomową lub doktorską? TAIWPN Universitas, Kraków 1996.
- [11] Godziszewski J.: Ogólne zasady pisania, recenzowania i obrony prac dyplomowych. Towarz. Nauk. Org. i Kierow., Zielona Góra 1987.
- [12] Kamiński T.: Poradnik dla prowadzącego i piszącego prace dyplomowe. Wyd. Wyż. Szkoły Ekon-Informat., Warszawa 2000.
- [13] Krajewski M.: Praca dyplomowa z elementami edytorstwa. WSH-E, Wrocław 1998.
- [14] Pabian A.: Pisanie i redagowanie prac dyplomowych. Wyd. Polit. Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
- [15] Pułło A.: Prace magisterskie i licencjackie. Wyd. Prawn. PWN, Warszawa 2001.
- [16] Rozpondek M.: Poradnik dyplomanta i absolwenta. Wyd. Polit. Śląskiej, Gliwice 2003.
- [17] Urban S. i Ładoński W.: Jak napisać dobrą pracę magisterską. Wyd. Akad. Ekon., Wrocław 2001.
- [18] Weiner J.: Technika pisania i prezentowania przyrodniczych prac naukowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2000.
- [19] Węglińska M.: Jak pisać pracę magisterską? Oficyna Wyd. Impus, Kraków 1997.
- [20] Wójcik K.: Piszę pracę magisterską. Oficyna Wyd. SGH, Warszawa 1999.
- [21] Zaczyński W.: Poradnik autora prac seminaryjnych. Wyd. Żak, Warszawa 1995.
- [22] Żółtowski B.: Seminarium dyplomowe. Wyd. Uczeln. Akademii Tech.-Roln., Bydgoszcz 1997.
- [23] Wójcik K.: Piszę akademicką pracę promocyjną. PLACET, Warszawa 2005, 118-123.
- [24] Cialdini R.: Wywieranie wpływu na ludzi. GWP, Gdańsk 2007.
- [25] Garratt J. i Mattinson B.: Education in Chemistry, 1995, **32**(5), publikacja osiągalna na stronie: <http://www.soton.ac.uk/~pw/teach/cheminfo/comchem/writing/writing.html>, przeglądano 17.11.2009.



## Krzysztof Barbusiński

Institute of Water and Wastewater Engineering  
Silesian University of Technology  
18 Konarskiego Street, 44-100 Gliwice, Poland  
tel. 32 237 11 94, email: krzysztof.barbusinski@polsl.pl

### HENRY JOHN HORSTMAN FENTON - SHORT BIOGRAPHY AND BRIEF HISTORY OF FENTON REAGENT DISCOVERY

#### HENRY JOHN HORSTMAN FENTON - KRÓTKA BIOGRAFIA I HISTORIA ODKRYCIA ODCZYNNIKA FENTONA

**Abstract:** The short biography of H.J.H. Fenton, an outstanding chemist, and brief history of Fenton reagent discovery were presented. Fenton reagent is defined, as a mixture of hydrogen peroxide and iron(II) ion ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ). This is one of the most effective oxidizing agents for destroying organic compounds. The extraordinariness of Fenton chemistry results from the fact that it is very common in chemical, biological, and natural environmental systems. Nowadays, Fenton reagent plays a very important role in free radical biology and medicine. A very important role it also plays in natural environmental systems, and environment protection engineering (for example in wastewater treatment and remediation of groundwater). Therefore, it can be assumed, that the Fenton's discovery has played a very important role in all aspects of our life.

**Keywords:** Fenton's biography, Fenton reaction, Fenton reagent, Fenton chemistry, hydroxyl radical, ferryl ion, advanced oxidation

**Abstrakt:** W artykule przedstawiono krótką biografię H.J.H. Fentona, wybitnego chemika, a także opisano zwięźle historię odkrycia tzw. odczynnika Fentona, definiowanego jako mieszanina nadtlenu wodoru i soli żelaza(II). Odczynnik Fentona jest jednym z najbardziej efektywnych czynników zdolnych do utleniania i degradacji substancji organicznych. Niezwykłość odczynnika Fentona (oraz reakcji Fentona) wynika z faktu, że powszechnie występuje w systemach chemicznych, biologicznych oraz w środowisku naturalnym. Obecnie odczynnik Fentona odgrywa bardzo ważną rolę w biologii rodnikowej oraz w medycynie. Również bardzo ważną rolę spełnia w środowisku naturalnym oraz inżynierii ochrony środowiska jako czynnik degradujący zanieczyszczenia. Dlatego można stwierdzić, że odkrycie dokonane przez Fentona ma bardzo duże znaczenie we wszystkich aspektach naszego życia.

**Słowa kluczowe:** biografia Fentona, reakcja Fentona, odczynnik Fentona, chemia Fentona, rodnik hydroksylowy, jon ferrylowy, pogłębione utlenianie

#### Short biography of H.J.H. Fenton

Henry John Horstman Fenton was born on 18 February 1854 at Ealing, London. He received his earlier education at Magdalen College School, Oxford, and afterwards went to King's College, London, where he studied chemistry under professor C.L. Bloxam, and at the end of his course acted as demonstrator. As joint first holder of a scholarship established by the Clothworkers' Company for noncollegiate students of the physical sciences, he entered the University of Cambridge in 1875. After some 8 month at Cambridge, Fenton gained an entrance scholarship at Christ's College, which he entered in May of 1876. He was then 22 and thus older than the majority of undergraduates. His chemical knowledge and experience were also greatly in advance of those of men of the same university standing. By the time he

took his first-class B.A. in 1877, he was already an assistant demonstrator by Professor G.D. Liveing, who persuaded the University in 1878 to formalize Fenton's position by establishing for him the post of "Additional Demonstrator in Chemistry" [1-3].

Fenton was naturally a shy man, but he had a very independent spirit, and it was therefore perhaps not unnatural that he chafed at the discipline then imposed on members of the University *in statu pupillari* and not infrequently came into conflict with University and College authorities. On the other hand, Fenton's lectures were for many years an outstanding feature in the instruction given in the University Laboratory. They were meticulously prepared, stimulating, devoid of dogma, and usually presented in the form of

a debate. The value of his lectures was greatly enhanced by the informal discussions which he encouraged - at the close of every lecture a number of eager young men would come down to the lecture table and discuss with him, often for half an hour or more, the questions in which he had aroused their interest [4]. Moreover, Fenton was gifted with keen powers of observation and acuteness of interpretation and the whole of his experimental work were marked by its elegance.

Fenton obtained his M.A. in 1881. He married in 1892, Edith, daughter of George Fergusson of Richmond. They left no children. In 1899 Fenton was elected into the Royal Society (FRS), and served on the Council of that body from 1913 until 1916. FRS (*Fellow of the Royal Society*) is an

honour accorded to distinguished scientists and a category of membership of the Royal Society. Fellows are entitled to put the letters FRS after their names. The Certificate of a Candidate for Election [5] (Fig. 1) mentions his most important work with hydrogen peroxide and iron(II):

*“Has made the remarkable discovery that hydrogen peroxide, although inactive alone, in presence of an iron salt, at once oxidises tartaric and other similar acids, carbohydrates, &c, giving rise to very characteristic products - a discovery of special importance in connection with plant metabolism, which he has elaborated with particular skill and thoroughness (...).”*

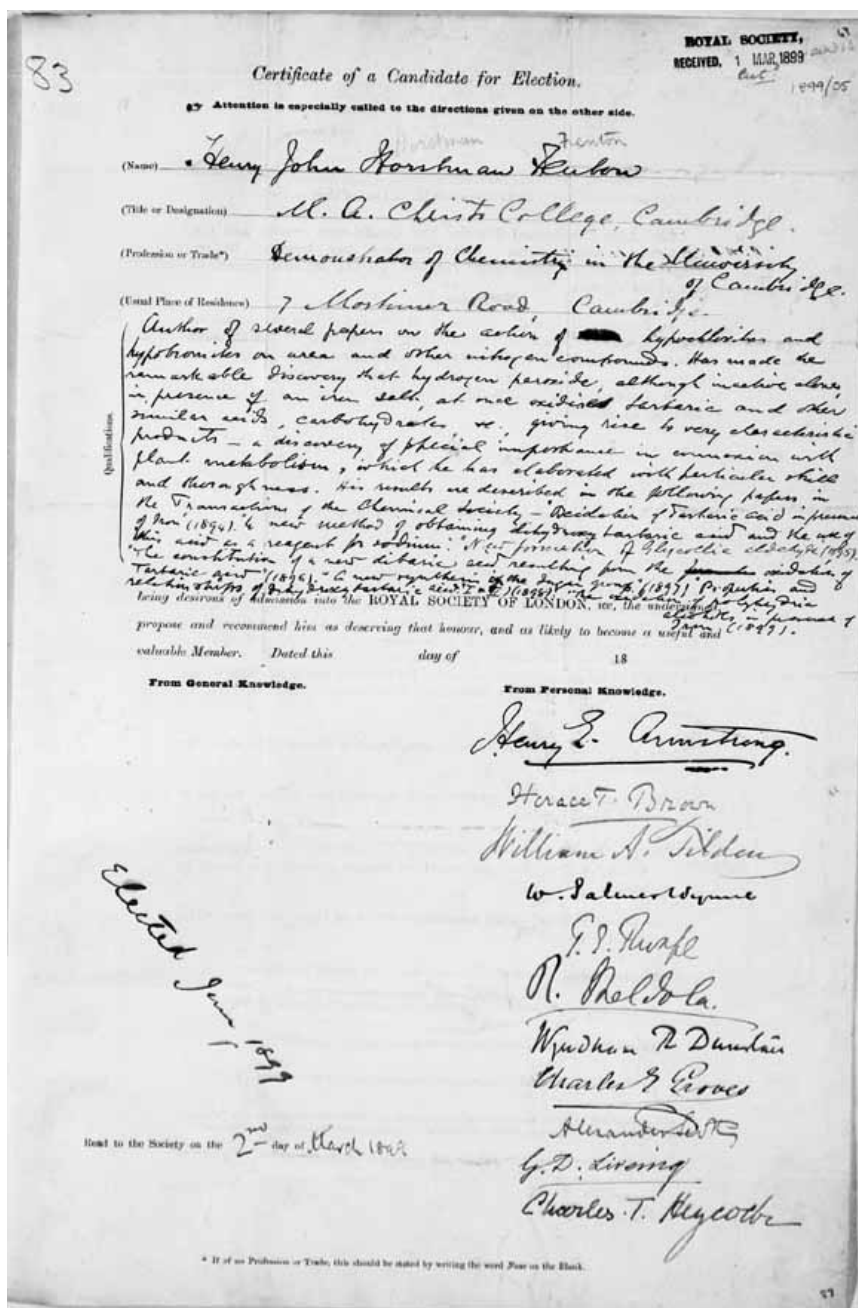


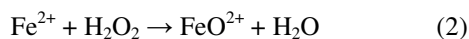
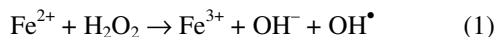
Fig. 1. The Fenton's certificate as a candidate for election to the Royal Society [5]

Fenton was awarded his doctorate (ScD) in 1906. In 1911 he was made an honorary fellow of Christ's College. In 1924 he retired from the University of Cambridge, and after several years of illness he died in a nursing home in London on January 13, 1929, at the age of 74 [2, 3]. More details concern biography and career of H.J.H. Fenton are presented in Obituary Notices [3] and in "Studies of the British Chemical Community: the Principal Institutions, 1881-1972", by Dr. Gerrylynn K. Roberts and Dr. Robin Mackie of the Faculty of Arts, The Open University, UK [6].

### What is the Fenton reaction?

In 1894, H.J.H. Fenton published a descriptive study describing how iron(II) ions in the presence of certain oxidizing agents yielded a solution with powerful and extraordinary oxidizing capabilities, and this mixture is typically referred as "Fenton reagent" [7].

Now, in literature, the Fenton reagent (or Fenton reaction) is defined as a mixture of hydrogen peroxide and iron(II) ion ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ). The process is based on the formation of reactive oxidizing species, able to efficiently degrade the pollutants of the wastewater stream but the nature of these species is still under discussion and its formulation is a subject of controversy in the past and recent Fenton oxidation related literature [8-12]. Two reaction pathways for the first step of Fenton chemistry have been advanced: a radical pathway, which considers an OH radical production (reaction (1)) and a non-radical pathway considering ferryl ion ( $\text{FeO}^{2+}$ , an oxidizing  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  species) production (reaction (2)) [13]:



Although the Fenton reagent has been known for more than a century, its application as an oxidizing process for destroying hazardous organics was not applied until the late 1960s [14, 15]. At present (independently from this controversy) we know that the Fenton reagent is one of the most effective methods of the oxidation of organic pollutants. The efficiency of the Fenton reaction depends mainly on  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ratio, pH and reaction time. Also, initial concentration of the pollutant and its character as well as temperature, have a substantial influence on final efficiency.

The main advantage of Fenton reagent is its simplicity: the components are commonly available and there is no need for special equipment like UV lamps, complex reaction vessels,  $\text{TiO}_2$  particles, or ozone generators [16]. Because of its simplicity, Fenton reagent has the potential for widespread use in environmental protection technologies. Fenton reagent is an attractive oxidative tool for degradation of contaminants because of iron is very abundant and non-toxic element and hydrogen peroxide is easy to handle and environmentally safe [17].

The Fenton reagent destroys a wide variety of organic compounds without the formation of toxic by-products. Among the different technologies reported in literature for

the treatment of highly contaminated effluents, Fenton's reagent is characterized by its cost-effectiveness, simplicity and suitability to treat aqueous wastes showing a variable composition [18, 19]. This method offers a cost-effective source of highly oxidizing species, using easy-to-handle reagents. The important advantage of the Fenton process is that oxidation and coagulation take place simultaneously. The comprehensive investigations showed that Fenton reagent is effective in treating various industrial wastewater components including aromatic amines [20], a wide variety of dyes [21], pesticides [22], surfactants [23], explosives [24] as well as many other substances. Therefore, the Fenton reagent has been applied to treat a variety of wastes such as those associated with the textile industry, chemical manufactures, refinery and fuel terminals, engine and metal cleaning, etc. [18]. Also, the Fenton reagent can be effectively used for the destruction of toxic wastes and non-biodegradable effluents to render them more suitable for a secondary biological treatment [25].

Fenton reaction existed also in biological systems. The oxidative reactions of the Fenton chemistry show analogies with fundamental processes in biology, which are involved in the etiology of diseases [26]. Some reactive species, which arise in Fenton reaction, such as hydroxyl radical, are possible to damage different biological target molecules such as DNA, proteins, or lipids. Fenton chemistry plays an important role in these reactions [27]. Therefore, its occurrence plays a major role in the aging process and a variety of diseases.

### Brief history of Fenton's discovery

Although Fenton's chief interest always seemed to lie in general and physical chemistry, the greater part of his original work was carried out in organic chemistry and his most important investigations centred round dihydroxymaleic acid [4]. He was led to the discovery of this compound in a curious way. The origin of the Fenton reagent appears to be a case of serendipity [1]. A fellow student was mixing reagents at random and obtained a solution with a violet colour that he showed to Fenton. The reagents were hydrogen peroxide, tartaric acid, a Fe(II) salt, and a base. On April 25<sup>th</sup>, 1876, Fenton (then an undergraduate at Christ's College, Cambridge, England) send a brief letter, titled "On a new reaction of tartaric acid", to the editor of *Chemical News* [28] reporting this experiment. This letter was published 10 days later, on May 5<sup>th</sup>. The purpose of the letter was to describe a test for tartaric acid [1, 29]. Under the heading of Correspondence, it reads in part:

"I have lately noticed the following reaction, which, besides presenting one or two rather interesting peculiarities, may, as far as I can judge at present, be proposed as a test for tartaric acid. To a very dilute solution of ferrous sulphate or chloride, a small quantity of a solution of tartaric acid or tartrate is added, followed by a few drops of chlorine water or hydric peroxide, and lastly, an excess of caustic potash or soda, when a fine violet colour is obtained (...)"

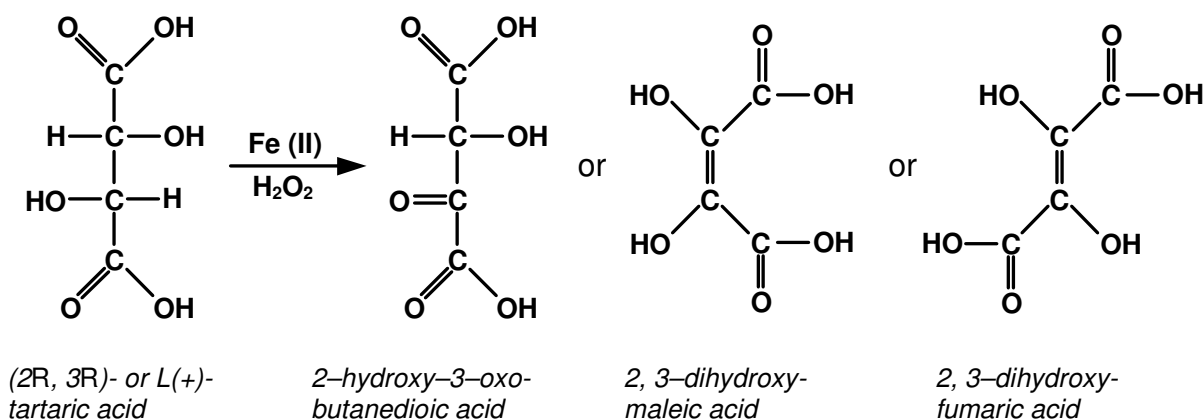


Fig. 2. Three possibilities for the structure of the oxidation product C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> [1, 37]

Now it is known, that the violet colour was indeed formed by dihydroxymaleic acid. In a second letter to the editor of *Chemical News* [30] Fenton identified the colour as arising from a complex between iron and the oxidation product of tartaric acid [2]. Several years later Fenton succeeded in the difficult task of isolating this product, and showed that it was the previously unknown compound, dihydroxymaleic acid [4]. Fenton had established the molecular formula of this acid (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) by 1894 and deduced the structure (from three possibilities - Fig. 2) two years later [1, 29].

Thus, a new reagent (Fenton reagent) had been discovered. Hydrogen peroxide and a Fe(II) salt damage tartaric acid in a characteristic way, providing a valuable and new oxidizing agent for chemistry. In collaboration with scientists such as H. Jackson, M. Gosling, H.O. Jones, J.H. Ryffiel, and others Fenton went on to show that his oxidizing system could damage almost any organic molecule challenged with it [2].

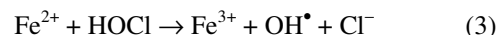
Fenton's first report [28] and his full paper [31] demonstrated three key features of what we now term "Fenton chemistry" [29]:

- (1) the oxidant may be not only hydrogen peroxide (eg chlorine water),
- (2) a reduced form of a heavy metal (in this case iron) is needed, but in low concentration,
- (3) a higher oxidation state of iron may be involved as an intermediate.

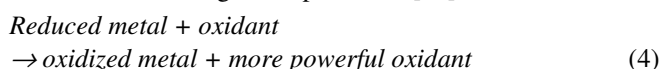
Although, Fenton described the oxidation of tartaric acid by iron(II) and hydrogen peroxide or chloric(I) (hypochlorous) acid, and found that iron acts catalytically (as a very small quantity of iron was required to bring about the reaction) [32] as well as determined the reaction product (dihydroxymaleic acid), he did not investigate the mechanism of the reaction that was later named after him; he used it as a synthetic tool to modify organic compounds [1, 33].

The term "Fenton reagent" [34] is often used to describe iron(II)/hydrogen peroxide system, and as this is the commonest choice of the metal/oxidant couple studied by Fenton, it seems a valid description. However, it is essential

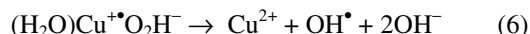
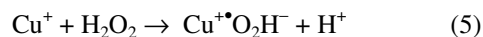
not to neglect the importance of other metals and oxidants, which participate in analogous reactions [29, 34]. Fenton himself, in his report [28], noted the use of chlorine water as an alternative to hydrogen peroxide. Chlorine water is a solution of chloric(I) (hypochlorous) acid (HOCl)/hypochlorite (OCl<sup>-</sup>), depending on pH since pK = 7.6 [29]. The chloric(I) acid (as equivalent of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in classical Fenton reaction; equation (5)), is another potential source of hydroxyl radicals or similar powerful oxidant (reaction (3)):



The Fenton reaction can also involve several alternative reduced transition metals (such as Cu<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, V<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup>), which catalyse similar reactions, and other oxidants as substitutes for hydrogen peroxide (eg CaO<sub>2</sub> [35]). It can be written in general pattern as [29]:



As an example, the reactions of Cu(I) with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, are presented below. The reaction of the copper(I) ion and hydrogen peroxide (reaction (5)) results in the formation of a copper complex, (H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> Cu<sup>+</sup>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> that may react with organics present in solution. In acidic solution and in the absence of organics, the copper complex decomposes into free copper(I) ion and hydroxyl radical (reaction (6)) [36]:



## Summary

The short biography of H.J.H. Fenton, a researcher who has demonstrated outstanding achievement in field of chemistry was presented. The brief history of Fenton reagent discovery was also described, because these data are very rarely published and contain little-known facts.

It can be assumed (after Koppenol) that if we look back at the history of the Fenton reaction, we see that it was first used as an analytical tool to detect tartaric acid, then it became a preparative tool to synthesize hydroxylated organic

compounds. Nowadays, this reaction plays a very important role in free radical biology and medicine [1]. A very important role Fenton reaction also plays in natural environmental systems, and environment protection engineering.

The extraordinariness of Fenton reagent (Fenton reaction and Fenton chemistry) results from the fact that it is very common in chemical, biological, and environmental systems. It is also a paradox that on the one hand Fenton reaction is successfully used in environment protection (for example in wastewater treatment and remediation of groundwater), and on the other hand, it is thought to be a factor, which causes damage to biomolecules (eg proteins, lipids, and DNA) and plays a major role in the aging process and a variety of diseases.

Therefore, it can be stated, that the Fenton's discovery has played a very important role in all aspects of our life.

## References

- [1] Koppenol W.H.: *Free Radical Biol. Med.*, 1993, **15**, 645-651.
- [2] Symons M.C.R. and Gutteridge J.M.C.: *Free radicals and iron: chemistry, biology, and medicine*. Oxford University Press, Oxford 1998.
- [3] Obituary Notices - Henry John Horstman Fenton. [http://www.rsc.org/delivery/\\_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=JR9300000888&JournalCode=JR.889-894](http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=JR9300000888&JournalCode=JR.889-894).
- [4] Obituary - Dr. H.J.H. Fenton, F.R.S. *Nature*, 1929, **123**(3094), 248-249.
- [5] Certificates of Election and Candidature - Fenton, Henry John Horstman. Library and Archive catalogue, The Royal Society, Ref. No. EC/1899/05. [http://royalsociety.org/Dserve/dserve.exe?dsqIni=Dserve.ini&dsqApp=Archive&dsqDb=Catalog&dsqCmd=Show.tcl&dsqSearch=\(RefNo==EC/1899/05\)](http://royalsociety.org/Dserve/dserve.exe?dsqIni=Dserve.ini&dsqApp=Archive&dsqDb=Catalog&dsqCmd=Show.tcl&dsqSearch=(RefNo==EC/1899/05)).
- [6] Biographical Database of the British Chemical Community, 1880-1970; <http://www.open.ac.uk/ou5/Arts/chemists/person.cfm?SearchID=103>.
- [7] Zhang H., Choi H.J. and Huang C.P.: *J. Hazard. Mat.*, 2005, **B125**, 166-174.
- [8] Bossmann S.H., Oliveros E., Göb S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan L. Jr., Straub M., Wörner M. and Braun A.M.: *J. Phys. Chem.*, 1998, **A102**, 5542-5550.
- [9] Walling C.: *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 155-158.
- [10] MacFaul P.A., Wayner D.D.M. and Ingold K.U.: *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 159-162.
- [11] Pignatello J.J., Liu D. and Huston P.: *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 1832-1839.
- [12] Gogate P.R. and Pandit A.B.: *Adv. Environ. Res.*, 2004, **8**, 501-551.
- [13] Deguillaume L., Leriche M. and Chaumerliac N.: *Chemosphere*, 2005, **60**, 718-724.
- [14] Huang C.P., Dong C. and Tang Z.: *Waste Manage.*, 1993, **13**, 361-377.
- [15] Neyens E. and Baeyens J.: *J. Hazard. Mat.*, 2003, **B98**, 33-50.
- [16] Arnold S.M., Hickey W.J. and Harris R.F.: *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 2083-2089.
- [17] Andreozzi R., Caprio V., Insola A. and Marotta R.: *Catal. Today*, 1999, **53**, 51-59.
- [18] Bigda R.J.: *J. Adv. Sci. Eng.*, 1996, **6**, 34-39.
- [19] Rivas F.J., Beltran F., Gimeno O. and Carvalho F.: *J. Environ. Sci. Health*, 2003, **A38**, 371-379.
- [20] Casero I., Sicilia D., Rubio S. and Pérez-Bendito D.: *Water. Res.*, 1997, **31**, 1985-1995.
- [21] Barbusiński K.: *Polish J. Environ. Stud.*, 2005, **14**, 281-285.
- [22] Barbusiński K. and Filipek K.: *Polish J. Environ. Stud.*, 2001, **10**, 207-212.
- [23] Perkowski J., Józwiak W., Kos L. and Stajszczyk P.: *Fibr. Textil. East. Eur.*, 2006, **14**, 114-119.
- [24] Ming-Jer Liou, Ming-Chun Lu and Jong-Nan Chen: *Water. Res.*, 2003, **37**, 3172-3179.
- [25] Chen R.Z. and Pignatello J.J.: *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 2399-2406.
- [26] Buda F., Ensing B., Gribnau M.C.M. and Baerends E.J.: *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 3436-3444.
- [27] Prousek J.: *Pure Appl. Chem.*, 2007, **79**, 2325-2338.
- [28] Fenton H.J.H.: *Chem. News*, 1876, **33** (858), 190.
- [29] Wardman P. and Candeias L.P.: *Radiat. Res.*, 1996, **145**, 523-531.
- [30] Fenton H.J.H.: *Chem. News*, 1881, **43**, 110-111.
- [31] Fenton H.J.H.: *J. Chem. Soc.*, 1894, **65**, 899-910.
- [32] Hofer T.: *Method development for analysis of 8-oxodG as a biomarker for oxidative stress*. Karolinska Institutet. 141 57 Huddinge. Stockholm 2001.
- [33] Koppenol W.H.: *Redox Report*, 2001, **6**, 229-234.
- [34] Goldstein S., Meyerstein D. and Czapski G.: *Free Radical Biol. Med.*, 1993, **15**, 435-445.
- [35] Barbusiński K.: Patent 198693 PL.
- [36] Masarwa M., Cohen H., Meyerstein D., Hickman D.L., Bakac A. and Espenson J.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4293-4297.
- [37] Fenton H.J.H.: *J. Chem. Soc. Trans.*, 1896, **69**, 546-562.



**Recenzje**

---

**Review**

---





Piotr KONIECZKA i Jacek NAMIEŚNIK

„Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory.  
A Practical Approach”

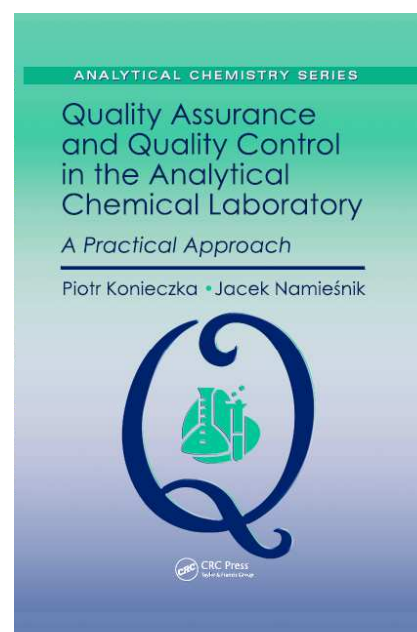
Taylor & Francis Boca Raton, London, New York 2009, 234 ss  
ISBN 978-1-4200-8270-8

Na początku 2009 roku nakładem Wydawnictwa CRC Press Taylor & Francis Group w Analytical Chemistry Series ukazała się niezwykle wartościowa monografia „Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory. A Practical Approach”. Książka ta jest bardzo ważną pozycją, wypełnia ona na rynku wydawniczym lukę w tej dziedzinie. Jest napisana w języku angielskim, co ma duże znaczenie dla szerokiego grona pracowników nauk ścisłych, ponieważ zawiera obecnie obowiązującą terminologię angielską, w którym to języku jest publikowana zdecydowana większość prac naukowych z zakresu chemii analitycznej.

Katedra Chemii Analitycznej Politechniki Gdańskiej, kierowana od wielu lat przez Prof. zw. dra hab. inż. Jacka Namieśnika, ma ważne osiągnięcia w zakresie badań dotyczących oceny i kontroli jakości wyników pomiarów analitycznych. Niedawno została wydana przez Wydawnictwa Naukowo-Techniczne w Warszawie na ten temat książka zespołu pod kierunkiem Profesora, która okazała się bestsellerem. W katalogu Wydawnictwa jest ona określana jako jeden z kilku hitów wydawniczych. I istotnie ta książka jest niezbędna każdemu polskiemu chemikowi analitykowi i nie tylko analitykowi, ponieważ dobra znajomość chemii analitycznej jest potrzebna, praktycznie rzecz biorąc, każdemu, kto zajmuje się badaniami eksperymentalnymi w obszarze nauk przyrodniczych, niekoniecznie będącemu chemikiem z wykształcenia.

Celem omawianej książki było natomiast, zgodnie z jej tytułem, dostarczenie praktycznych informacji dotyczących **zapewnienia** odpowiedniej **jakości** oraz **kontroli** analiz chemicznych. W pierwszym rozdziale książki przedstawiono rozkłady zmiennych losowych, miary i testy statystyczne wraz z literaturą. Po tym wprowadzeniu podstawowych pojęć statystyki kolejne rozdziały opisują jakość wyników analitycznych, spójność pomiarową, niepewność, materiały odniesienia, badania międzylaboratoryjne i metody walidacji. Każdy z rozdziałów po wprowadzeniu definicji i podstawowych wiadomości teoretycznych zawiera ćwiczenia praktyczne wraz z literaturą. Jest to bardzo użyteczna część książki, umożliwiająca pełną aplikację przedstawionej wcześniej wiedzy, kończy się ona załącznikiem z 15 tablicami rozkładów statystycznych. Śledzenie tych zapisów ułatwia umieszczony na jej wstępie spis akronimów. Bardzo cenną stroną tej książki jest rozbudowany skorowidz oraz płyta CD, ułatwiająca dostęp do publikacji większej liczbie osób w każdych warunkach przy wykorzystaniu komputera. Praca Piotra Konieczki i Jacka Namieśnika charakteryzuje się prostym sposobem prezentacji treści w sposób łatwy edukacyjnie. Materiały graficzne (rysunki i tabele) zostały dobrze dobrane, co ułatwia szybkie przyswajanie niełatwego, a precyzyjnego problemu oceny jakości wyników analitycznych.

Z uwagi na wysoki poziom naukowo-edukacyjny książki w pełni ją rekomenduję wszystkim pracownikom nauki, doktorantom i studentom kierunków przyrodniczych na wszystkich uczelniach w kraju i za granicą. Charakteryzuje się ona interdyscyplinarnością stosowania i to w bardzo szerokim zakresie praktyki. Recenzowana monografia nie tylko wprowadza czytelnika w bardzo specyficzny nurt jakości analityki, ale w wyczerpujący sposób zaznajamia z daleko posuniętą oceną jakości wyników analitycznych w różnych laboratoriach. Pierwsze wydanie tej książki szybko znajdzie nabywców i zapewne wkrótce zostanie wyczerpane.



Prof. zw. dr hab. Jerzy Siepak  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań



# Varia

---





# 15<sup>th</sup> ICHMET



## 15<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT

SEPTEMBER 19-23, 2010  
GDAŃSK, POLAND

ORGANIZED BY  
CHEMICAL FACULTY, GDANSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (GUT)  
TOGETHER WITH  
COMMITTEE ON ANALYTICAL CHEMISTRY  
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES (PAS)

15<sup>th</sup> ICHMET- is a continuation of a series of highly successful conferences that have been held in major cities of the world since 1975. These conferences typically draw 500-1000 participants from countries in many parts of the world. Well over 5000 scientists have taken part in this series of conferences including most leaders in the field. Apart from the city's natural beauty, Gdańsk is logical choice for the 15<sup>th</sup> Conference to highlight the outstanding work that is being done on heavy metals in Central Europe. The venue for the meeting will be the Gdansk University of Technology (GUT) which features many tourist attractions.

The Conference will include a number of invited lectures treating frontier topics prepared by specialist with international reputation, oral presentation and poster sessions. ICHMET welcomes contributions on all aspects of any heavy metal in the environment. All presentation will be connected with such topics as:

- Risk assessment and risk management pertaining to toxic metals in the environment
- Susceptibility and protection of children from toxic metals in their environment
- Measurement and exposure assessment
- Biomarkers of exposure and effects of heavy metals
- Gene-environment-metal interactions
- Trend tracking/analysis of heavy metal data - spatial and temporal

- Risk communication pertaining to heavy metals
- Life cycle analysis for metalliferous consumer products
- Soil quality criteria
- Remediation technologies
- Control strategies for heavy metal emissions and deposition
- Metal mixtures - mechanistic and epidemiological studies
- Nutrient-metal interactions
- Advancements in analytical tools (procedures and measurement devices)
- Toxicology of heavy metals, from cellular and genomic to ecosystem levels
- Heavy metals in foods
- Impact of global change on heavy metal cycle

For further information on the conference, please contact:  
Professor Jacek Namieśnik (Conference Chairman)  
Gdansk University of Technology, Chemical Faculty  
Department of Analytical Chemistry  
G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk (Poland)  
email: chemanal@pg.gda.pl  
homepage: <http://www.pg.gda.pl/chem/ichmet/>

## Invitation for ECOpole'10 Conference

### CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 19th annual Central European Conference ECOpole'10, which will be held in **13-16 X 2010** (Thursday-Saturday) on Wilhelms Hill at Uroczysko in Piechowice, the Sudety Mts., Lower Silesia, PL.

The Conference Programme includes oral presentations and posters and will be divided into five sections - SI-SV:

- **SI Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring**
- **SII Environment Friendly Production and Use of Energy**
- **SIII Risk, Crisis and Security Management**
- **SIV Forum of Young Scientists and Environmental Education**
- **SV Impact of Environment Pollution on Food and Human Health**

The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

- abstracts on the CD-ROM (0.5 page of A4 paper sheet format)
- extended Abstracts (4-6 pages) in the semi-annual journal *Proceedings of ECOpole*
- full papers will be published in successive issues of the *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.) ser. A and S.

Additional information one could find on the Conference website:

[ecopole.uni.opole.pl](http://ecopole.uni.opole.pl)

The deadline for sending the Abstracts is **15.07.2010** and for the Extended Abstracts: **1.10.2010**. The actualised list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from 15.07.2010) on the Conference website.

The papers must be prepared according to the Guide for Authors on Submission of Manuscripts to the Journals.

At the Reception Desk each participant will obtain a CD-ROM with abstracts of the Conference contributions as well as Conference Programme (the Programme will be also published on the Conference website).

*Maria Waclawek*

Further information is available from:

Dr hab. Maria Waclawek, prof. UO  
Chairperson of the Organising Committee  
of ECOpole'10 Conference

Opole University

email: [Maria.Waclawek@uni.opole.pl](mailto:Maria.Waclawek@uni.opole.pl)

and [mrjfur@o2.pl](mailto:mrjfur@o2.pl)

tel. +48 77 455 91 49 and +48 77 401 60 42

fax +48 77 401 60 51

#### Conference series

1. 1992 Monitoring '92 Opole
2. 1993 Monitoring '93 Turawa
3. 1994 Monitoring '94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole '95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole '96 Kędzierzyn Koźle
6. 1997 EKO-Opole '97 Duszniki Zdrój
7. 1998 CEC ECOpole '98 Kędzierzyn Koźle
8. 1999 CEC ECOpole '99 Duszniki Zdrój
9. 2000 CEC ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 CEC ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 CEC ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 CEC ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 CEC ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 CEC ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 CEC ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 CEC ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 CEC ECOpole'08 Piechowice
18. 2009 CEC ECOpole'09 Piechowice

## GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the manuscript should be sent by email to the Editorial Office Secretariat - mrajfur@o2.pl  
The manuscripts should be sent *via* mail to:

Dr hab. Maria Waclawek, prof. UO  
Editor-in-Chief of  
*Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology (CDEM)*  
Uniwersytet Opolski  
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole, Poland  
tel. +48 77 455 91 49, +48 77 401 60 42  
fax +48 77 401 60 51

The Editor assumes that an author submitting a paper for publication has been authorised to do that. It is understood the paper submitted to be original and unpublished work, and is not being considered for publication by another journal. After printing, the copyright of the paper is transferred to *Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej (Society of Ecological Chemistry and Engineering)*.

In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers recently published in CDEM, available on the website

[tchie.uni.opole.pl/](http://tchie.uni.opole.pl/)

Papers submitted are supposed to be written either in English or Polish language and should include a summary

and key words, if possible also in Polish language. If not then the Polish summary and keywords will be provided by the Editorial Office. All authors are requested to inform of their current addresses, phone and fax numbers and their email addresses.

It is urged to follow the units recommended by the *Système Internationale d'Unites (SI)*. Graph axis labels and table captions must include the quantity units.

Symbols recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (Pure and Appl. Chem., 1979, **51**, 1-41) are to be followed.

Graphics (drawings, plots) should be supplied in the form of digital vector - type files, *eg* Corel-Draw, Grapher for Windows or at least in a bitmap format (TIF, PCK, BMP). In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office.

Footnotes, tables and graphs should be prepared as separate files.

References cited chronologically should follow the examples given below:

- [1] Kowalski J. and Malinowski A.: Polish J. Chem., 1990, **40**(3), 2080-2085.
- [2] Nowak S.: Chemia nieorganiczna. WNT, Warszawa 1990.

Journal titles should preferably follow the Chem. Abst. Service recommended abbreviations.

Receipt of a paper submitted for publication will be acknowledged by email. If no acknowledgement has been received, please check it with the Editorial Office by email, fax, letter or phone.



## IMPORTANT INFORMATION

On website of the Society of Ecological Chemistry and Engineering

[tchie.uni.opole.pl/](http://tchie.uni.opole.pl/)

you can find links to **freely accessible** selected papers published in the journals *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* (Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology) and *Ecological Chemistry and Engineering A* as well as to **all papers** published in *Proceedings of ECOpole* and *Ecological Chemistry and Engineering S*.

On the website you can also find **abstracts of all papers** published in the journals *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* as well as *Ecological Chemistry and Engineering S*.

Our journals

- scientific semi-annual *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*
- scientific quarterly *Ecological Chemistry and Engineering S*. This journal is on the **Thomson Scientific Master Journal List, Philadelphia**
- scientific monthly *Ecological Chemistry and Engineering A*
- scientific semi-annual *Proceedings of ECOpole* are **indexed and abstracted in Chemical Abstracts**.

We invite you for publishing.

We organise and invite you to Central European Conference ECOpole'10, which will be held on Wilhelm Hill at Uroczysko (near Szklarska Poręba) in 13-16.10.2010

### Invitation for submissions

*Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* (Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology) publishes mainly articles

in the field of chemistry, didactics, metrology, ecological chemistry and engineering as well as in the related fields.

**We request that articles in Polish or English together with summaries in English and Polish be submitted, and conform to the Instruction for Authors.**

The papers should be sent to the following address:

Dr hab. Maria Waclawek, prof. UO  
Editor-in-Chief  
of *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*  
Opole University  
ul. kard. B. Kominka 4  
45-032 Opole  
Poland  
email: [mrajfur@o2.pl](mailto:mrajfur@o2.pl)

### Invitation for subscription

You are welcome to subscribe our periodicals:

- *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* (*Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*) - semi-annual
- *Ecological Chemistry and Engineering S* - quarterly
- *Ecological Chemistry and Engineering A* - monthly
- *Proceedings of ECOpole* - semi-annual

Your order will be realized immediately after your payment is made to the account:

**Bank Śląski - BSK O/Opole**  
**No. 65 1050 1504 1000 0005 0044 3825**  
**Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej**  
**(Society of Ecological Chemistry and Engineering)**

Please, contact us at: [mrajfur@o2.pl](mailto:mrajfur@o2.pl)

Editors

**Zapraszamy  
do udziału  
w Środkowoeuropejskiej Konferencji  
ECOpole'10  
w dniach 13-16 X 2010**

**SUBSTANCJE CHEMICZNE  
W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM**



Będzie to dziewiętnasta z rzędu konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Odbędzie się ona w ośrodku „Uroczysko” na Wzgórzu Wilhelma w Piechowicach koło Szklarskiej Poręby. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'10 będą zgrupowane w pięciu Sekcjach SI-SV:

- **SI Chemiczne substancje w środowisku przyrodniczym oraz ich monitoring**
  - **SII Odnawialne źródła energii i jej oszczędne pozyskiwanie oraz użytkowanie**
  - **SIII Zarządzanie środowiskiem w warunkach kryzysowych**
  - **SIV Forum Młodych (FM) i Edukacja prośrodowiskowa**
  - **SV Wpływ zanieczyszczeń środowiska oraz żywności na zdrowie ludzi**
- Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:
- abstraktów (0,5 strony formatu A4) na CD-ROM-ie;
  - rozszerzonych streszczeń o objętości ok. 6 stron w półroczniku *Proceedings of ECOpole*;
  - artykułów: w abstraktowanych czasopismach: *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna (Ecol. Chem. Eng.)* ser. A i S oraz niektórych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

**Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa + wydruk) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2010 r.**

Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 15 lipca 2010 r. na stronie internetowej

ecopole.uni.opole.pl

Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w języku polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które są dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i za granicą. Są one takie same dla prac drukowanych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Po konferencji zostaną wydane rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2010 r.** Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej. Wszystkie streszczenia oraz program konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także umieszczony na stronie internetowej konferencji.

Dr hab. inż. Maria Waclawek, prof. UO  
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego  
Konferencji ECOpole'10

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

Maria.Waclawek@uni.opole.pl

lub mrajfur@o2.pl

tel. 77 401 60 42

tel. 77 455 91 49

fax 77 401 60 51

#### Kalendarium

1. 1992 Monitoring '92 Opole
2. 1993 Monitoring '93 Turawa
3. 1994 Monitoring '94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole '95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole '96 Kędzierzyn-Koźle
6. 1997 EKO-Opole '97 Duszniki Zdrój
7. 1998 ŚEK ECOpole '98 Kędzierzyn-Koźle
8. 1999 ŚEK ECOpole '99 Duszniki Zdrój
9. 2000 ŚEK ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 ŚEK ECOpole '01 Duszniki Zdrój
11. 2002 ŚEK ECOpole '02 Duszniki Zdrój
12. 2003 ŚEK ECOpole '03 Duszniki Zdrój
13. 2004 ŚEK ECOpole '04 Duszniki Zdrój
14. 2005 ŚEK ECOpole '05 Duszniki Zdrój
15. 2006 ŚEK ECOpole '06 Duszniki Zdrój
16. 2007 ŚEK ECOpole '07 Duszniki Zdrój
17. 2008 ŚEK ECOpole '08 Piechowice
18. 2009 ŚEK ECOpole '09 Piechowice

## ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

Praca przeznaczona do druku w czasopiśmie *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* (CDEM) powinna być przesłana na adres Redakcji:

Dr hab. Maria Waclawek prof. UO  
Redaktor naczelna czasopisma  
*Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*  
Uniwersytet Opolski  
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole  
tel. +48 77 455 91 49, +48 77 401 60 42  
fax +48 77 401 60 51

a także w postaci cyfrowej w formacie Microsoft Word (ver. XP dla Windows) emailem (mrajfur@o2.pl) lub na dyskietce.

Redakcja przyjmuje, że, przesyłając artykuł do druku, autor w ten sposób oświadcza, że jest upoważniony do tego oraz zapewnia, że artykuł ten jest oryginalny i nie był wcześniej drukowany gdzie indziej i nie jest wysłany do druku gdzie indziej oraz że po jego wydrukowaniu copyright do tego artykułu uzyskuje Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej.

W przygotowaniu manuskryptu należy przede wszystkim wzorować się na postaci artykułów w możliwie najnowszych pracach opublikowanych w *CDEM-ie*, na przykład zamieszczanych na stronie internetowej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej

tchie.uni.opole.pl/

Prace przesyłane do publikacji winny być napisane w języku polskim lub angielskim oraz zaopatrzone

w streszczenia oraz słowa kluczowe, podpisy pod rysunkami oraz tabelami w obydwu tych językach. Zalecamy, aby artykuł zawierał adresy i emaile oraz numery telefonów i faksów wszystkich autorów danej pracy, szczególnie głównego autora, którego nazwisko należy wyróżnić gwiazdką.

Usilnie prosimy o stosowanie układu jednostek SI. Zwracamy uwagę, że osie wykresów oraz główki tabel powinny bezwzględnie zawierać jednostki stosowanej wielkości.

Polecamy symbolikę zalecaną przez PTChem (*Symboli i terminologia wielkości i jednostek stosowanych w chemii fizycznej*. Ossolineum, Wrocław 1989; *Pure Appl. Chem.*, 1979, **51**, 1-41).

Materiał graficzny (rysunki, wykresy) powinien być dostarczony w postaci cyfrowych plików wektorowych, np. za pomocą programu: Corel-Draw wersja 9.0, Grafer dla Windows lub przynajmniej bitowe (TIF, PCX, BMP). W przypadku trudności z wypełnieniem tego warunku Redakcja zapewnia odpłatne wykonanie materiału graficznego na podstawie dostarczonego szkicu. Bliższe informacje można uzyskać pod numerem telefonu 77 401 60 42.

Przypisy i tabele, podobnie jak rysunki, zapisujemy jako osobne pliki.

Literaturę prosimy zamieszczać według poniższych przykładów:

- [1] Kowalski J. i Malinowski A.: *Polish J. Chem.*, 1990, **40**, 2080-2085.
- [2] Nowak S.: *Chemia nieorganiczna*. WNT, Warszawa 1990.

Tytuły czasopism należy skracać zgodnie z zasadami przyjętymi przez amerykańską *Chemical Abstracts Service*. Autor może, jeżeli uważa to za wskazane, podawać też tytuły cytowanych artykułów z czasopism, które będą składane kursywą oraz numer zeszytu danego woluminu.

Redakcja potwierdza emailem otrzymanie artykułu do druku. W przypadku braku potwierdzenia prosimy o interwencję: emailem, faksem, listem lub telefonicznie.

## WAŻNE INFORMACJE

Zapraszamy do publikowania w naszych czasopismach naukowych:

- *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*, które na liście ogłoszonej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego uzyskało **4 punkty**. **Wybrane artykuły** oraz **streszczenia wszystkich artykułów** są **BEZPŁATNIE DOSTĘPNE** na stronie internetowej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej [tchie.uni.opole.pl](http://tchie.uni.opole.pl)
- *Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S*, które jest kwartalnikiem. **W 2007 roku wszedł on na LISTĘ FILADELFIJSKĄ**. Za publikację w nim **przysługuje 6 punktów**. **Wszystkie artykuły** są **BEZPŁATNIE DOSTĘPNE** na stronie internetowej Towarzystwa.
- *Ecological Chemistry and Engineering A/Chemia i Inżynieria Ekologiczna A*. Miesięcznik ten jest czasopismem międzynarodowym. Za publikację w nim **przysługuje 6 punktów**. **Wybrane artykuły** oraz **streszczenia wszystkich artykułów** są **BEZPŁATNIE DOSTĘPNE** na stronie internetowej Towarzystwa.
- *Proceedings of ECOpole*. Półrocznik ten ma umożliwić Autorom szybkie publikowanie wstępnych wyników doświadczalnych z zakresu monitoringu, ochrony i inżynierii środowiska oraz odnawialnych źródeł energii. Za publikację Autorom przysługują **4 punkty**. Na stronie internetowej Towarzystwa są **BEZPŁATNIE DOSTĘPNE wszystkie dotychczas opublikowane** artykuły w tym czasopiśmie.

Wszystkie nasze czasopisma są abstraktowane przez **Chemical Abstracts**.

Nasze Towarzystwo organizuje rokrocznie Central European Conference/Środkowoeuropejską Konferencję ECOpole. **ZAPRASZAMY na konferencję ECOpole'10 do ośrodka „Uroczysko” na Wzgórzu Wilhelma**

w Piechowicach koło Szklarskiej Poręby w dniach 13-16 X 2010.

### Zaproszenie do publikacji

Czasopismo *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* publikuje artykuły (doświadczalne, przeglądowe i dydaktyczne) z zakresu chemii, dydaktyki, ekologii oraz metrologii.

Uprzejmie prosimy o nadsyłanie na adres Redakcji artykułów w języku polskim lub angielskim wraz ze streszczeniami w językach angielskim i polskim, przygotowanych zgodnie z uwagami zamieszczonymi w Zaleceniach dotyczących przygotowania manuskryptów (patrz Varia). Materiały napisane niezgodnie z instrukcją nie będą przyjmowane do druku.

Korespondencję należy kierować na adres:

Dr hab. Maria Waclawek, prof. UO  
Redaktor naczelna  
*Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*  
Uniwersytet Opolski  
ul. kard. B. Kominka 4  
45-032 Opole  
email: [mrjfur@o2.pl](mailto:mrjfur@o2.pl)

### Zaproszenie do prenumeraty

Uprzejmie zapraszamy do prenumeraty naszych czasopism. Zamówienia będą realizowane niezwłocznie po wniesieniu opłaty na konto:

**Bank Śląski - BSK O/Opole**  
**Nr 65 1050 1504 1000 0005 0044 3825**  
**Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej**

**W korespondencji z redakcją zalecamy korzystanie z email: [mrjfur@o2.pl](mailto:mrjfur@o2.pl)**

Redakcja