

TOWARZYSTWO CHEMII I INŻYNIERII EKOLOGICZNEJ

Chemia
Dydaktyka
Ekologia
Metrologia

R. 15, NR 1

Opole 2010

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

email: mrjfur@o2.pl

REDAKCJA

Zdzisława Tasarz

Lucyna Żyła

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marian Wojewoda

Copyright © by
Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej

ISSN 1640-9019

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

SPIS TREŚCI

Aiva GAIDULE i Aivars LASMANIS Integracja problemów chemii środowiska w programie nauczania chemii ogólnej w szkołach średnich	7
Łukasz SPORNY i Dominika PANEK Nietypowy sposób eksperymentowania w szkolnej pracowni chemicznej	13
Magdalena WORŁOWSKA i Maria MARKO-WORŁOWSKA Sztuka ekologiczna w Polsce - czy dzieła sztuki mogą kształtować postawę szacunku do przyrody?	17
Ewa MAJEWSKA i Ewa BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK Zielona chemia w przemyśle spożywczym	21
Aleksandr S. POTROHOV, Oleg G. ZINKOVSKY, Volodymyr G. ZINKOVSKY, Grzegorz OŁOŚ i Olga V. ZHUK Dynamika efektów toksycznych różnych stężeń jonów amonu u ryb	29
Ewa JANUS i Eugeniusz MILCHERT Towaroznawcze znaczenie środków antyseptycznych i dezynfekcyjnych	39
Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA i Radosław TRZASKACZ Zanieczyszczenie nieprzetworzonych produktów roślinnych bakteriami rodzaju <i>Bacillus</i>	45
Iwona ZYCH i Anna KRZEPIŁKO Pomiar całkowitej zdolności antyoksydacyjnej wybranych antyoksydantów i naparów metodą redukcji rodnika DPPH	51
Izabela FULARA i Marianna CZAPLICKA Charakterystyka polibromowanych difenyleterów jako bromoorganicznych retardantów palenia	55
Marcin PIGŁOWSKI Zasada zrównoważonego rozwoju w wybranych konwencjach morskich	65
Gorzysław POLESZCZUK, Anna BUCIOR, Tadeusz ŁUKASZUK i Beata DRASZAWKA-BOŁZAN Procedura oceniania jakości ekosystemów estuaryjnych (stanu ekologicznego i stanu chemicznego) na przykładzie jeziora Wicko Wielkie (Zalew Szczeciński, NW Polska)	69
Zenon SARBAK Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów	77
VARIA	
15th International Conference on heavy metals in the environment	95
Invitation for ECOpole' 10 Conference	96
Zaproszenie na Konferencję ECOpole' 10	97
Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów	99
Guide for Authors on submission of manuscripts	100
Ważne informacje	101
Important information	102

CONTENTS

Aiva GAIDULE and Aivars LASMANIS Integration of environmental chemistry problems into the secondary school general chemistry program	7
Łukasz SPORNY and Dominika PANEK Non-standard way to carry out experiments in school laboratory	13
Magdalena WORŁOWSKA and Maria MARKO-WORŁOWSKA Ecological art in Poland - can works of art shape respectful attitude towards nature?	17
Ewa MAJEWSKA and Ewa BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK Green chemistry in food industry	21
Aleksandr S. POTROHOV, Oleg G. ZINKOVSKY, Volodymyr G. ZINKOVSKY, Grzegorz OŁOŚ and Olga V. ZHUK Dynamics of toxic effects of different ammonium ions concentrations on fish	29
Ewa JANUS and Eugeniusz MILCHERT Antiseptics and disinfectants - commodity aspects	39
Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA and Radosław TRZASKACZ Contamination of <i>Bacillus</i> flora in non processing vegetable products	45
Iwona ZYCH and Anna KRZEPIŁKO Measurement of total antioxidant capacity of selected antioxidants and infusions using DPPH radical reduction	51
Izabela FULARA and Marianna CZAPLIKA Characteristic of polibrominated diphenyl ethers as brominated organic flame retardants	55
Marcin PIĞŁOWSKI Sustainable development principle in selected sea conventions	65
Gorzysław POLESZCZUK, Anna BUCIOR, Tadeusz ŁUKASZUK and Beata DRASZAWKA-BOŁZAN Estuaries ecosystems quality classification procedure (the ecological and chemical conditions) on reservoir Wicko Wielkie lake examples (Szczecin Lagoon, NW Poland)	69
Zenon SARBAK Application of sorbents in the process of soil remediation	77
VARIA	
15th International Conference on heavy metals in the environment	95
Invitation for ECOpole'10 Conference	96
Zaproszenie na Konferencję ECOpole'10	97
Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów	99
Guide for Authors on submission of manuscripts	100
Ważne informacje	101
Important information	102

Aiva Gaidule and Aivars Lasmanis

Faculty of Chemistry
University of Latvia
19 Rainis Boulevard, Riga
LV-1586, Latvia
tel. +371 26672302, fax +371 67378736
email: aivag@inbox.lv

**INTEGRATION OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY PROBLEMS INTO
THE SECONDARY SCHOOL GENERAL CHEMISTRY PROGRAM****INTEGRACJA PROBLEMÓW CHEMII ŚRODOWISKA
W PROGRAMIE NAUCZANIA CHEMII OGÓLNEJ W SZKOŁACH ŚREDNICH**

Abstract: At current education situation, high school students in Latvia are enabled either to master branches of natural sciences - chemistry, physics and biology as separate courses, or to acquire an integrated course of natural sciences. In both cases, the curriculum contains various environmental problems. The standard of secondary education in chemistry, as well as in other subjects of natural sciences, foresee the formation of clear comprehension about different environmental problems together with other results obligatory for students to achieve. The mastering of environmental problems comes about during the familiarization with all the basic chapters of chemistry course - general, inorganic and organic chemistry. The teaching of general chemistry course is especially problematic in several aspects because its comparatively abstract content conflicts with the students' more pronounced concrete way of thinking at this age. Besides, there is no possibility to use neither laboratory exercises nor teacher's demonstrations during the teaching/learning of many themes in this course. These problems should be solved, because a stable general chemistry knowledge basis is essential prerequisite for further successful mastering of inorganic and organic chemistry in high school. The work with different descriptions of environmental chemistry (*descriptive texts* further in our research) as a tool for the teaching/learning of chemical regularities is a good possibility to link the abstract for the student theoretical content of the subject with his/her everyday experience, situations existing in real life. Therefore a theoretical investigation was performed to develop a scientific justification for the exploitation of texts containing environmental chemistry information for the mastering of general chemistry course in high school. The theoretical investigation was accomplished by employing the results of the analysis of students' reading competence formation published in the education and psychology literature and by joining it with the specificity of the chemistry course mastering, as well as by leaning on authors' personal experience obtained during long years of chemistry teaching. As a result of the above-mentioned, a justification was formed for the elaboration of the work with texts on four levels considering the fact that a student should apply more and more complicated skills for the performance of every following exercise. Assuming that the teaching/learning process should be divided in several phases - initiation, comprehension and reflection, the exploitation of exercises corresponding to all these phases was analyzed in the paper.

Keywords: environmental chemistry, high school general chemistry, work with descriptive texts

Abstrakt: W obecnym łotewskim systemie edukacji uczniowie szkół średnich są zobowiązani do opanowania wiedzy z zakresu głównych dziedzin nauk przyrodniczych - chemii, fizyki i biologii - w formie osobnych kursów lub ukończenia zintegrowanego kursu nauk przyrodniczych. W obu przypadkach program obejmuje różnorodne zagadnienia dotyczące ochrony środowiska. Zrozumienie problemów ochrony środowiska następuje w czasie zapoznawania się ze wszystkimi podstawowymi działami chemii: ogólnej, nieorganicznej i organicznej. Nauczanie chemii ogólnej jest szczególnie trudne, ponieważ jej abstrakcyjne treści kolidują z bardziej konkretnym sposobem myślenia charakterystycznym dla wieku uczniów. Nadto dla wielu tematów tego działu nie ma możliwości realizacji zajęć laboratoryjnych ani demonstracji wykonanych przez nauczyciela. Trudności te należy rozwiązać, ponieważ wiedza z chemii ogólnej jest niezbędnym warunkiem do dalszego, skutecznego nauczania chemii nieorganicznej i organicznej w szkole średniej. Przeprowadzono teoretyczne badania, których celem było opracowanie naukowego uzasadnienia wykorzystania tekstów zawierających informacje o chemii środowiska do nauczania chemii ogólnej w liceum. Cele badań teoretycznych zostały osiągnięte poprzez zastosowanie wyników analizy kompetencji czytania uczniów opublikowanych w literaturze dydaktycznej i psychologicznej w połączeniu ze specyfiką

prowadzenia kursu chemii, a także na podstawie osobistych doświadczeń autorów, uzyskanych w trakcie długich lat nauczania chemii.

Słowa kluczowe: chemia środowiska, chemia w liceum ogólnokształcącym, praca z tekstem opisowym

Introduction

At present it is possible for secondary school students in Latvia to study chemistry, physics and biology as separate courses and also as an integrated natural sciences program. In both cases the curriculum includes various environmental issues. The secondary education standard [1] for chemistry as well as all other natural sciences, along with the requirements for the course, foresees students developing an understanding of various environmental problems. For example, the student:

- „knows the contents, the main ingredients and use of such every day substances as salts, fertilizers, plant herbicides and pesticides, metal alloys, solvents, washing detergents, plastics, fibres, glues, varnishes and polishes, paints, medicines, cosmetics and major food products;
- understands the importance and necessity of water and air conservation;
- can describe the proper use of regular and mineral fertilizers, lime, herbicides and pesticides;
- can explain the importance of waste recycling in the chemistry industry as well as the need for industrial zero waste technologies;
- can explain the production of ceramics, glass, building materials, metals, ethyl alcohol, saccharin, paper and polymers and production related environmental problems”.

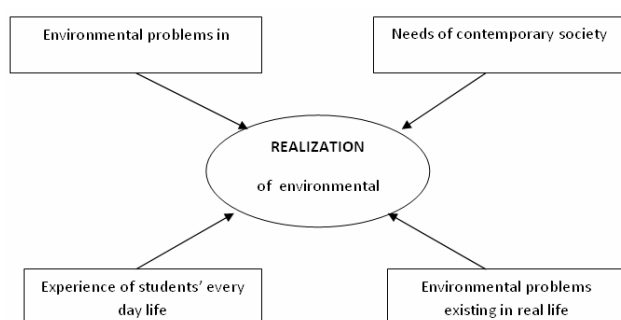


Fig. 1. Aspects of understanding environmental problems (adapted from A. Bartuseviča)

Aira Bartuseviča (now Krūmiņa) [2], one of the leading chemistry didactic experts in Latvia, addresses several crucial aspects in the development of this understanding. They are schematically presented in Figure 1.

Teachers in today's modern world have many available technologies and opportunities to develop an interesting and exciting learning process both in content and in method. A couple of questions remain: what should be stressed more in the learning process? How can traditional and modern methods be most effectively balanced? Of significant

importance is organizing the learning process based on psychological peculiarities characteristic for the particular age group.

Students must come to understand environmental problems after having completed secondary school chemistry. Understanding of environmental problems does occur more or less by studying the various parts of the chemistry program including general, inorganic and organic chemistry. It is precisely general chemistry that is problematic in certain respects. Students take this course upon entering secondary school (usually at age 15 or 16). The first problem is that the fairly abstract nature of the content of this course is in direct contradiction with the distinctly concrete form of thinking characteristic for this age group. The second problem is that it is not possible to use laboratory experiments or demonstrations to learn many of the topics included in the course. However, a sound foundation of chemistry is crucial for success in organic and inorganic chemistry in secondary school. It is possible to alleviate the situation by making use of the students' everyday experience and real situations to make the course more understandable. This is possible by implementing descriptions of the many and varied chemical processes taking place in the environment as part of the methodology used to teach the course (subsequently referred to as „descriptive text”).

Thus the purpose of our study: to develop a theoretical basis for the use of descriptive texts of environmental chemistry information in secondary school general chemistry.

The term „descriptive text” in the context of our study: a compilation of information from various sources (not duplicating information in the chemistry text book) presented graphically or schematically that explains the characteristics of various environmental chemical processes and that can be supplemented by additional graphs, figures or diagrams.

Results and discussion

The descriptions used in teaching a school subjects are different from those we encounter every day. They are definitely more complicated, they tend to differ in style and sentence construction. Descriptions dealing with environmental issues will include terminology and concepts accepted in this field. In order to make the best use of any descriptive texts, including those used in chemistry, the teacher must fully understand the purpose of using a particular text and the student must be fully capable of reading and understanding the text. Does the mere ability to link together letters and words mean that the student has fully understood the meaning of the descriptive text? Such an

interpretation of understanding is much too simplistic. Pedagogy uses two terms - **literacy and reading competence**. Explanations of both terms can be often found in various pedagogic literature sources [3-5]. **To sum up: literacy is seen as the ability to perceive, understand, analyze and evaluate a written text.**

International comparative studies are conducted worldwide in an attempt to answer the prevalent questions about the content and quality of education in various countries. Among other things, **student literacy or reading competence** is evaluated in these studies. As already mentioned, the students who take the general chemistry course in Latvia are 15 and 16 years old. Thus, it is significant to understand the context in which the literacy issue is viewed in the international student evaluation program (*Program for International Student Assessment - PISA*) of the OECD (*Organization for Economic Cooperation and Development*). This is an international study measuring the competence of 15-year-olds in literacy, mathematics, natural sciences and problem solving. In the context of the study **reading competence** is defined as „**the ability to understand, use and evaluate written texts in order to reach ones goals, to improve ones level of knowledge, ones potential and to become socially active**” [6]. Since the learning process is a distinctly personal one, the second definition, which presents a clearer goal, is the one we feel is more relevant to our study.

Various aspects of reading competence are evaluated in the PISA study [7]. A summary of student skills was compiled upon analysis of this information (see Table 1).

Upon reviewing the aspects of reading competence in order (see Table 1, pts 1-5), we see that they are progressively more difficult requiring more complex skills. Based upon the information in Table 1 and relating it to the objectives of our study, we conclude the following:

In order to ensure productive use of descriptive texts in secondary school general chemistry studies, exercises must be devised at various levels taking into account the fact that exercises at each successive level demand progressively more complex skills.

Table 1. Student skills based on the PISA study

Nr.	Evaluated aspect of reading comprehension	Student skills
1.	Broad, general understanding of the text	Can distinguish main ideas from details, can recognize summary of main ideas.
2.	Procuring information	Upon scanning the text can select necessary information.
3.	Interpretation	Can logically process information in the text resulting in a more concrete and complete understanding. Is able to compare and contrast information.
4.	Evaluation of contents	Can evaluate information in the text on the basis of what he or she already knows. Is able to connect the information with personal experience, knowledge and opinion.
5.	Evaluation of format	Can objectively evaluate the format of the text including structure, style and language nuances.

It should be noted that for purposes of the general chemistry program, it would serve no purpose to include exercises on text's form evaluation, since these exercises are more appropriate for humanities and social sciences programs. It should be noted as well that the purpose of any descriptive texts pertaining to environmental issues is to make it easier and more interesting to master the general chemistry program by presenting it from the perspective of environmental problems which are an integral component of our every day life. The descriptive texts used in chemistry lessons should not be replete with complicated and unknown terminology and difficult to understand descriptions of chemical processes. Thus it is possible to categorize four levels of exercises:

- Level 1 - definition and/or recognition of the concept using information in the text; providing answers to concrete yes/no questions about the text; formulation of the main idea of the whole text or part of the text.
- Level 2 - drawing simple conclusions, answering questions combining several themes presented in the text; grouping information in the text based on specific given criteria; formulating the main idea of the text based on its argumentation; representation of process descriptions by appropriate chemical reaction equations.
- Level 3 - transforming the graphically systematized text into a free form providing a logical description of the process while retaining the main idea; graphic organization of the text using independently selected systematization criteria; comparison of the various diagrams and graphs presented in the text pointing out commonalities and differences; independent analysis of the information in the text and comparison of the text with reference literature data.
- Level 4 - analysis of the content of the text based on a comparison with existing knowledge, providing argumentation based on previously studied topics in chemistry and other courses; evaluation of the objectivity of facts presented in the text and substantiation of ones opinion; formulation of problems inferred by the descriptive text.

The issue of how to use work with descriptive texts in specific learning phases - initiation, comprehension, and reflection - is a significant one. Is it possible to use all four levels of exercises in each phase? To answer this question we must first define the goals of each learning phase (see Table 2).

Table 2. Learning phases and corresponding goals

Learning phase	Goal
Initiation	To interest the student in the topic, to help understand and remember existing knowledge, to form a basis for new knowledge.
Comprehension	Promote acquisition of new knowledge, help the student understand the topic.
Reflection	To help the student combine new and existing knowledge, make substantiated decisions and opinions.

Answers to the raised questions arrive after joining teaching/learning goals for every teaching stage with those

skills that are necessary for accomplishing the exercises corresponding to every level. The summary of them is presented in the Table 3 where with a "+" are marked those exercises that are accordant to the descriptive text in every teaching/learning stage.

Table 3. Exercise levels and corresponding learning phases

Learning phase	The 1st level exercises	The 2nd level exercises	The 3rd level exercises	The 4th level exercises
Initiation	+	+	+	
Comprehension	+	+	+	
Reflection				+

Obviously there is quite a wide range of opportunities to use descriptive texts in the learning process.

A better insight into this can be gained by analyzing a specific text and using it in exercises at various levels. For this purpose we have selected the descriptive text „Chemical changes in the environment”, which we have used as the basis for exercises at various levels for the topic „Classification of chemical reactions” in the general chemistry program.

In developing the text the following aspects were taken into consideration:

- The importance of real life situations and the student's every day experience.
- The connection with the student's previously amassed knowledge in chemistry - mainly during elementary school, since general chemistry is taught in the first year of secondary school.
- The form of expression avoiding specific and complicated terminology.
- Adaptation of the amount of text for use in one lesson.

Sample text:

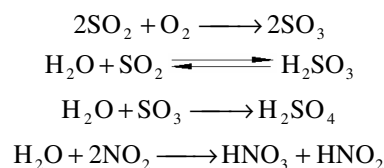
Chemical changes in the environment

Air is one of the main factors determining life processes on Earth. Without oxygen, which is a component of air, metabolism and energy production in living organisms is impossible. A person uses about 28 m³ of air in a 24 hour period, thus even the tiniest amount of noxious substances in the air can be harmful to human health. It is assumed that the atmosphere is contaminated if the concentration of individual substances begins to exceed the natural concentration that has formed and stabilized over the last 500 million years having remained practically unchanged for the last 2-3 million years.

Air pollution is mainly connected with the increase in the concentration of the following substances: SO₂, CO, CO₂, NO, NO₂, NH₃ and O₃. This pollution usually occurs as the result of human industrial and economic activity. Substances emitted into the air undergo various transformations and noxious substances often do not neutralize or decompose evenly resulting in unfavorable consequences.

Many of the substances found in the atmosphere react easily with water resulting in precipitation that has an enlarged level of acidity. Rain water is usually of an intermediate acid level because the CO₂ in the air reacts with

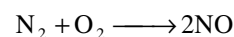
water. Sulphur and nitrogen oxides that are produced by burning various fuels enter the atmosphere and the resulting reaction produces acids lowering the pH of snow water to 4÷4.5, sometimes even lower:



The substances produced as a result of the above reactions can react further with other substances found in the atmosphere, water or soil. As a result of such changes free Al³⁺ ions can reach the natural water supply. This happens when the insoluble aluminum oxide found in soil water reacts with substances found in acid rain or snow.

As a result soluble aluminum compounds are produced in water. Plants absorb Al³⁺ ions directly through the roots that gradually weaken and the plant dies. Aluminum ions also have a negative effect on the reproductive system in fish.

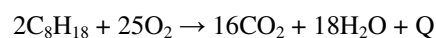
NO₂ intensity in the air is more pronounced in cities with a higher intensity of automobile traffic. Oxygen and nitrogen burn in the high temperature and pressure of automobile engines:



The initially produced nitrogen(II) oxide in reaction with oxygen in the air oxidizes further to become nitrogen(IV) oxide. Further chemical transformation occurs due to the influence of intense sunlight resulting in the production of ozone. Ozone, which is a strong oxidant, reacts with other substances in the atmosphere. The products of these reactions, as well as ozone itself, are harmful to life and human health. To decrease the amount of NO and CO in automobile emissions special devices called catalytic converters are installed in exhaust systems. With the help of these converters NO is transformed into molecular nitrogen and CO is changed into CO₂.

As a result of intense human economic activity, for example deforestation or burning fossil fuels to ensure various industrial and economic processes, the amount of carbon dioxide in the air is significantly increased. This is considered to be one of the factors causing the greenhouse effect. To simplify, the greenhouse effect can be compared to a glass roof that practically does not bar the sun's radiation and binds the heat from the Earth thus delaying the flow of heat into the cosmos. Scientists consider the greenhouse effect to be one of the causes of global warming. All fossil fuels now in use emit CO₂ upon combustion:

- Coal: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Q}$
- Natural gas: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
- Gasoline (a hydrocarbon mixture whose main component is octane):



It is crucial to decrease the use of fossil fuels not only to decrease the amount of carbon dioxide in the atmosphere. Coal and petroleum, from which gasoline and natural gas are

produced, are non-renewable natural resources whose supplies are constantly diminishing. To ensure long term environmental development we must try to use alternative energy resources such as geothermal, solar and wind energy and we must sensibly use and renew our wood resources.

Student exercises for work with the descriptive text:

Sample exercises are compiled in Table 4 showing both learning phase and exercise level. Multiple uses of the text in the learning process were accentuated in devising the exercises.

In selecting exercises for a specific topic, the teacher must take into account various factors such as the student's level, learning environment issues (work in groups, for example), the number of lessons available for the topic among others. Some exercises can be done working independently at home not only in the classroom.

We emphasize that the issue of learning process organization is not analyzed in more detail as part of this study. Based on general and chemistry didactics precepts and the extensive experience in chemistry education of the authors of the study, we maintain that productive learning occurs only when the teacher as organizer and leader of the learning process is able to evaluate the efficacy of various teaching methods in any given situation. Only learning with understanding ensures a stable foundation in any subject. Taking into account the student's every day experience in the study of theoretical chemistry issues dealing with the environment stimulates this type of learning.

Table 4. Sample exercises based on learning phase and level

Learning phase	Exercise level	Sample exercise																					
Initiation	1	Using the text, define „atmospheric pollution”!																					
Initiation	1	The text provides information about three significant environmental problems caused by air pollution. Name them and note where in the text they are discussed!																					
Initiation	2	Find the descriptions of chemical transformations and write molecular chemical reaction equations for them!																					
Initiation	3	Using literature sources find various definitions for the term „atmospheric pollution”, compare them with the definition given in the text and note which definition best describes the phenomenon!																					
Comprehension	1	Mark the appropriate answer with an „X”																					
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Assertion</th> <th>Yes</th> <th>No</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>If more raw materials are involved in a chemical reaction, always more substances result.</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>A chemical reaction can take place without a catalyst.</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>If the raw materials are compound substances, the resulting products will always be compounds.</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Sometimes heat is produced along with a reaction product.</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Chemical elements always change their oxidation states during a chemical reaction.</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>In specific reactions, the product decomposes back into raw material.</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Assertion	Yes	No	If more raw materials are involved in a chemical reaction, always more substances result.			A chemical reaction can take place without a catalyst.			If the raw materials are compound substances, the resulting products will always be compounds.			Sometimes heat is produced along with a reaction product.			Chemical elements always change their oxidation states during a chemical reaction.			In specific reactions, the product decomposes back into raw material.		
		Assertion	Yes	No																			
		If more raw materials are involved in a chemical reaction, always more substances result.																					
		A chemical reaction can take place without a catalyst.																					
		If the raw materials are compound substances, the resulting products will always be compounds.																					
		Sometimes heat is produced along with a reaction product.																					
Chemical elements always change their oxidation states during a chemical reaction.																							
In specific reactions, the product decomposes back into raw material.																							
Comprehension	2	Complete the table with descriptions and equations of the chemical reactions based on the indications given!																					
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Indication</th> <th>Corresponding equation</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A catalyst is used in the reaction.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Heat is absorbed or emitted.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reaction products decompose back to raw materials after formation.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>The number and structure (simple and compound) differ for reaction products and raw materials.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reaction elements change their oxidation state during the reaction.</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Indication	Corresponding equation	A catalyst is used in the reaction.		Heat is absorbed or emitted.		Reaction products decompose back to raw materials after formation.		The number and structure (simple and compound) differ for reaction products and raw materials.		Reaction elements change their oxidation state during the reaction.										
		Indication	Corresponding equation																				
		A catalyst is used in the reaction.																					
		Heat is absorbed or emitted.																					
		Reaction products decompose back to raw materials after formation.																					
The number and structure (simple and compound) differ for reaction products and raw materials.																							
Reaction elements change their oxidation state during the reaction.																							
Comprehension	2	Find oxidation – reduction equations in the text and describe their electron balance using the terms oxidation, reduction, oxidizing agent, reducing agent!																					
Comprehension	2	Using information given in the text, make molecular and ionic equations showing how Al^{3+} is formed in nature!																					
Comprehension	2	Find reactions described in the text complying with all of the following criteria: <ul style="list-style-type: none"> • endothermic reaction, • non-catalytic reaction, • composition reaction, • irreversible reaction, • oxidation - reduction reaction! 																					
Comprehension	3	Evaluate all the chemical reactions described in the text (equations and description) grouping them by reaction type! Formulate the similarity!																					
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Similarity indicator</th> <th>Appropriate equation</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Similarity indicator	Appropriate equation																			
Similarity indicator	Appropriate equation																						
Reflection	4	The text describes various chemical reactions taking place in the environment. Using them as examples, explain why it is important to predict chemical processes based on conditions they occur in. Search the literature to find areas of chemistry or other natural sciences that investigate this issue. Compile the information in a table!																					
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Branch of science</th> <th>Its goals</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Branch of science	Its goals																			
Branch of science	Its goals																						

Conclusions

1. Work with descriptive texts in the exact and natural sciences program ensures not only learning the material in each course but also promotes the development of reading competence.
2. Work with descriptive texts that include descriptions of chemical processes that are part of the student's every day experience ensures better comprehension of abstract chemical concepts.

Acknowledgement



Financial support by the European Social Foundation is gratefully acknowledged.

References

- [1] Chemistry. Standard of the high school chemistry education, 2007, <http://www.isec.gov.lv/normdok/mk070544.htm#21> (in Latvian).
- [2] Bartuseviča A.: Methods of critical thinking in chemistry. Publishing House of the University of Latvia, Riga 2004 (in Latvian).
- [3] Skujiņa V. (ed.): Explanatory dictionary of pedagogy terms. Zvaigzne, Riga 2000 (in Latvian).
- [4] Wikipedia: Literacy, 2005; <http://en.wikipedia.org/wiki/Literacy>.
- [5] Wagner K.J.: Glossary of reading terms, 2006, http://www.education-oasis.com/curriculum/Reading/glossary_reading_terms.htm.
- [6] Kangro A. and Geske A.: Knowledge and skills for life. Latvia in the international students' evaluation program of OECD countries, 1998-2001. Publishing House "Mācību grāmata", Riga 2001 (in Latvian).
- [7] Geske A. and Ozola A.: Students' literacy achievements in Latvia and in the world. Publishing House of the University of Latvia, Riga 2004 (in Latvian).

Łukasz Sporny i Dominika Panek

Pracownia Dydaktyki Chemii
Centrum Chemii w Małej Skali
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. J. Gagarina 7, 87-100 Toruń
tel. 781 958 478
email: e-chemia@umk.pl

NIETYPOWY SPOSÓB EKSPERYMENTOWANIA W SZKOLNEJ PRACOWNI CHEMICZNEJ

NON-STANDARD WAY TO CARRY OUT EXPERIMENTS IN SCHOOL LABORATORY

Abstrakt: Chemia w małej skali (SSC) to technika eksperymentowania stosująca niestandardowy sprzęt laboratoryjny oraz wykorzystująca niewielkie ilości odczynników laboratoryjnych. Technika ta oferuje wiele korzyści dla nauczycieli i uczniów - jest ona bezpieczniejsza, korzystniejsza ekonomicznie i redukuje ilości odpadów poreakcyjnych. Technika SSC jest szeroko stosowana na świecie na różnych poziomach kształcenia. Niestety w Polsce nie stała się tak popularna. Artykuł przybliży technikę SSC opracowaną i wdrażaną przed Pracownią Dydaktyki Chemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Słowa kluczowe: chemia w małej skali, dydaktyka chemii, szkolne eksperymenty

Abstract: Small-Scale Chemistry (SSC) is an experimental technique using non-traditional equipment and working with small quantities of chemicals. It offers many benefits for teachers and pupils. First of all is safer, more economic and considerably reduces amount of waste. It is widely used for teaching chemistry at different levels in many countries. Unfortunately it is not present and popular in Polish school chemistry education. The paper relates about complex approach to SSC technique made in Chemistry Department at Nicolaus Copernicus University in Torun as well as about its application at school level.

Keywords: small-scale chemistry, didactic of chemistry, experiments in school

Najnowsze światowe trendy multimediiów i sprzętu użytkowego zmierzają do miniaturyzacji. Dawniej o jakości pracy komputera świadczyły jego rozmiary. Im większe urządzenie, tym gwarantowało ono stabilniejszą pracę. Tak samo w chemii, dawne analizy „kubłowe”, wykorzystujące olbrzymie ilości substancji w różnych stanach skupienia, zostają sukcesywnie wypierane przez mikroanalizy znacznie zmniejszające koszt zużycia odczynników oraz przyspieszające pożądane efekty. Postaramy się zachęcić czytelników do zmiany sposobu myślenia i w dość rewolucyjny sposób przedstawimy nasze najnowsze wyniki badań.

Dydaktyka chemii to często niedoceniany dział nauki. Często uważa się, że jest on zbędny. Konsekwencją takiego myślenia jest likwidowanie Zakładów Metodyki Nauczania Chemii i rezygnowanie z kształcenia nauczycieli wyposażonych w rzetelną wiedzę przedmiotową. Zmieniające się programy nauczania nie idą w parze z doskonaleniem nauczycieli. Często nowoczesne multimedialne pomoce przedmiotowe są lepiej obsługiwane przez uczniów czy studentów niż przez samych szkolnych

dydaktyków. Fakt ten zmusza pracowników akademickich do ponownego zaistnienia oraz do stworzenia całego intuicyjnego, spójnego systemu doświadczeń obejmujących całościowo program nauczania chemii na określonym etapie. Jedno z rozwiązań przygotował zespół badawczy dra Aleksandra Kazubskiego, kierownika Pracowni Dydaktyki Chemii Wydziału Chemii UMK w Toruniu. Dr Kazubski wraz ze studentami Dominiką Panek i Łukaszem Spornym stworzyli pierwszy w Polsce zestaw laboratoryjny do wykonywania doświadczeń w tzw. „małej skali”. Technika Small-Scale Chemistry (SSC), o której mowa, to pełen zestaw szeroko dostępnego sprzętu laboratoryjnego oraz zestaw doświadczeń możliwych do odtworzenia nawet w bardzo ograniczonych warunkach [1]. Zamyśl wprowadzenia techniki pracy z bardzo małymi ilościami substancji w różnych stanach skupienia zrodził się w Stanach Zjednoczonych około 30 lat temu. Amerykańskie zestawy z powodzeniem są stosowane na całym świecie, wypierając wszelkie inne metody analizy ilościowej i jakościowej.

W nauczaniu chemii na pierwszym miejscu musimy postawić eksperyment, czyli odwołać się do empirycznego

poznania towarzyszących nam zjawisk. Niestety mimo polepszenia jakości ćwiczeń laboratoryjnych i unowocześnień metod analitycznych, nie ma dobrej korelacji z wymianą sprzętu. Przecież nie tylko w szkołach, ale również na wydziałach chemicznych uczelni wyższych pracuje się często na przestarzałym sprzęcie laboratoryjnym. Do celów dydaktycznych często wykorzystywane są urządzenia z przełomu lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych. Już teraz w żadnym liczącym się zakładzie pracy takie metody analizy nie są wykorzystywane. Jedynym uzasadnieniem zastosowania dawnych rozwiązań jest przekazanie idei pracy, czyli nakreślenie ogólnego porządku i podanie reguł. W tym artykule chcemy przedstawić sugestie wymiany standardowego sprzętu laboratoryjnego oraz do większego odniesienia się do tzw. „domowej chemii”, czyli analizy doświadczeń chemicznych zachodzących dookoła nas.

Technika SSC zmienia sposób patrzenia na chemię. Całkowicie zastępuje tradycyjny, dawno niezmienny sprzęt laboratoryjny na zupełnie nowe, czasami bardzo nietypowe elementy wyposażenia. Postanowiliśmy wykorzystać przedmioty dnia codziennego, aby uczynić zestaw tańszym i możliwym do skompletowania przez każdego zainteresowanego. W naszej technice stosujemy między innymi słomki od napojów chemicznych jako rurki do odprowadzania gazów oraz fragment chłodnicy do destylacji zwykłej, strzykawkę doskonale nadającą się do pobierania przybliżonych objętości substancji ciekłych, łyżeczki do lodów, patyczki do szaszłyków, wkłady do ołówków jako elektrody do elektrolizy, baterijki, opakowania po śmietance, pojemniczki po kliszy fotograficznej, wężyki od kroplówki, płytki do analiz mikrotestowych, małe buteleczki, sznurowadła, plastikowe szalki Petriego i wiele innych [2, 3]. Elementy, na które warto zwrócić uwagę, są wykonane z fragmentów pipety Pasteura. Zastosowanie tych pipet w technice SSC jest ogromne. Spełniają one tradycyjną rolę w największym stopniu. Jednakże pipety o bardzo wąskim zakończeniu odwrótnie wstawione na statyw są doskonałymi pojemnikami dla substancji ciekłych. Przy użyciu nożyczek można wykonać z nich wiele przydatnych przedłużaczy, końcówek lub komór. Część główna pipety może służyć jako komora do elektrolizy lub badania przewodności elektrycznej. Pipety mogą pełnić rolę izolatorów i można je zastosować jako osłony np. elektrod. Wyciągnięcie ich nad płomieniem palnika pozwala na dokładniejsze dozowanie małych objętości (jednej lub dwóch kropli cieczy). Odpowiednio uformowane pełnią funkcję przedłużaczy bądź nasadek np. dla słomek. Po włożeniu pipety w przecięty korek typu „septa” możemy stworzyć zestaw doświadczalny pozwalający przeprowadzić destylację z chłodnicą zwrotną. O samym zastosowaniu owych przyrządów można by napisać osobną publikację.

Aby nakreślić dydaktykom przedmiotowym, jakie przyrządy najlepiej nadają się do skompletowania zestawu laboratoryjnego techniki SSC, Pracownia Dydaktyki Chemii UMK postanowiła stworzyć cztery zestawy laboratoryjne. Zestaw 1 doskonale nadaje się do analizy doświadczalnej działu „podstawy chemii oraz chemia ogólna”, czyli treści

materiałowych objętych standardami klasy 1 liceum (niezależnie od profilu kształcenia). Rysunek 1 prezentuje jego poszczególne elementy składowe. W jego skład wchodzi: pipety Pasteura (niekiedy specjalnie ukształtowane nad płomieniem palnika), strzykawki jednorazowe, słomki, klamerki do bielizny, lampki spirytusowe (wykonane z małej szklanej buteleczki, korka typu „septa” i sznurowadła), łyżeczki do lodów, podgrzewacze czy krokodylki do łączenia przewodów. Dzięki tak zebranemu sprzętowi możemy badać właściwości substancji chemicznych, analizować stany skupienia materii, pracować z substancjami w trzech stanach skupienia (gazowym, ciekłym i stałym) czy przeprowadzać reakcje chemiczne np. mające na celu otrzymywanie i identyfikację podstawowych gazów (tleny, wodoru, tlenku węgla(IV) i innych).



Rys. 1. Typowe wyposażenie do chemii w małej skali

Fig. 1. Typical small-scale chemistry equipment



Rys. 2. Drugi zestaw laboratoryjny

Fig. 2. Second laboratory kit

Kolejny zestaw powstał jako udoskonalenie i uzupełnienie pierwszego. Postanowiliśmy dokonać pewnych zmian, wynikających z ewaluacji przeprowadzonej na warsztatach z nauczycielami chemii z różnych poziomów kształcenia. Zestaw 2 wzbogacony został w pojemniki służące do przechowywania substancji stałych (opakowania po kliszy do aparatu fotograficznego), małych szalek Petriego oraz - co najważniejsze - bardzo tanich małych

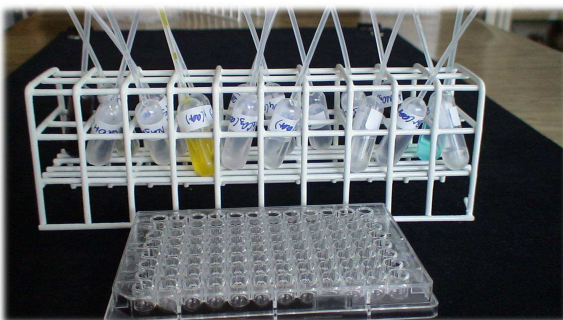
zakraplaczy, które stosunkowo niedawno pojawiły się w wielu ofertach handlowych firm pomagających w wyposażeniu laboratoriów chemicznych. Zestaw ten, prezentowany na rysunku 2, pozwala w bardzo wygodny sposób łączyć elementy z tradycyjnego sprzętu pozostałego w pracowni.

Zestaw 3 to próba stworzenia jednolitego statywu i małego „stołu laboratoryjnego”. Statyw został wykonany przez warsztaty Wydziału Chemii UMK ze spienionego polietylenu. Znajdują się w nim specjalne otwory na pojemniki i zakraplacze. Ważną rolę w całym zestawie stanowi statyw na małe probówki. Jego dodatkową zaletą jest jego rozmiar. Do średniej wielkości torby podróźnej możemy zapakować dziesięć takich zestawów (rys. 3).



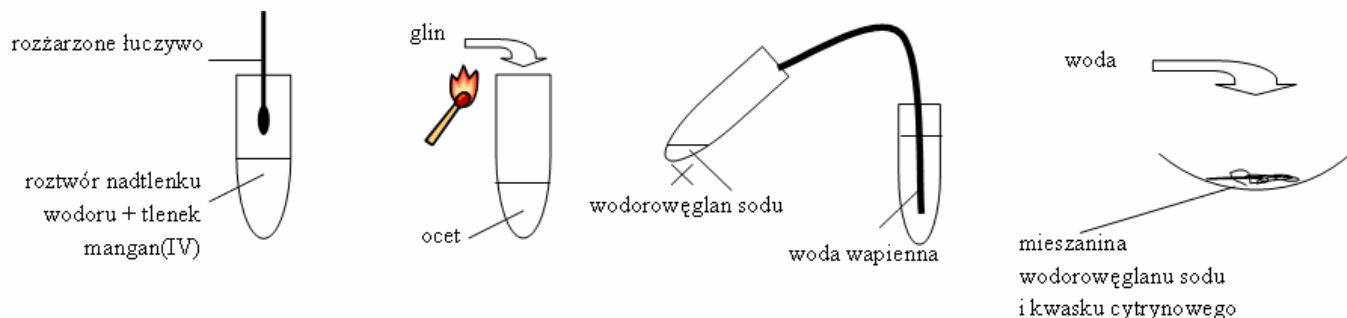
Rys. 3. Trzeci zestaw laboratoryjny

Fig. 3. Third laboratory kit



Rys. 4. Czwarty zestaw laboratoryjny

Fig. 4. Fourth laboratory kit



Rys. 5. Schemat doświadczeń chemicznych

Fig. 5. Scheme of chemical experiments

Zestaw ostatni (nad którym zakończyliśmy już badania) w całości składa się z pipet Pasteura. Doskonale nadaje się on do analiz barwnych reakcji. W połączeniu z płytką mikrotestową już z niewielkich ilości substancji dodawanych do tzw. komór reakcyjnych możemy poczynić takie same obserwacje jak w standardowych objętościach. Zestaw pokazano na rysunku 4.

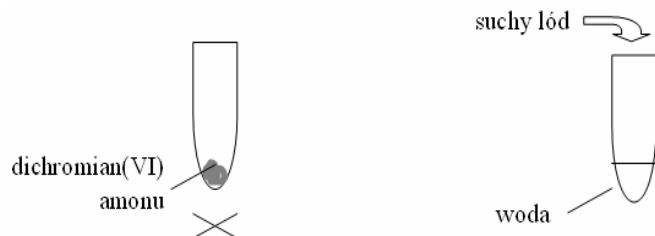
Zastanówmy się zatem, jakie zalety niesie z sobą technika Small-Scale Chemistry. Do głównych można między innymi zaliczyć:

- zwiększenie bezpieczeństwa eksperymentu,
- znaczne zmniejszenie ilości odpadów poreakcyjnych,
- ogólne zmniejszenie kosztów reagentów i wyposażenia,
- możliwość indywidualnego wykonywania doświadczeń, co zwiększa motywację uczniów,
- krótki czas realizacji doświadczeń, co pozwala na bardziej wnikliwe przedyskutowanie obserwacji, wniosków i teorii związanej z eksperymentami,
- możliwość wykonywania eksperymentów, których w większej standardowej skali z różnych powodów nie wykonuje się w szkole,
- łatwe i szybkie przygotowanie doświadczeń,
- możliwość wykonywania doświadczeń chemicznych nawet w bardzo słabo wyposażonej szkole.

Dla przykładu prezentujemy fragment kart pracy, które zostały wręczone każdemu uczniowi podczas jednych z wielu zajęć warsztatowych prezentujących technikę SSC. Takie zajęcia odbyły się podczas VIII Toruńskiego Festiwalu Nauki i Sztuki. Wszyscy chętni pracowali w parach, mając przed sobą niezbędne instrumentaria. W czasie półtorej godziny uczestnicy samodzielnie wykonali dziewięć doświadczeń. Spotkanie zostało podzielone na kilka działów. Pierwszy z nich sugerował, że w wyniku każdego z czterech doświadczeń będzie wydzielał się gaz. Trzeba było go otrzymać, zidentyfikować i określić jego właściwości. Zadania prezentowały schematy doświadczeń:

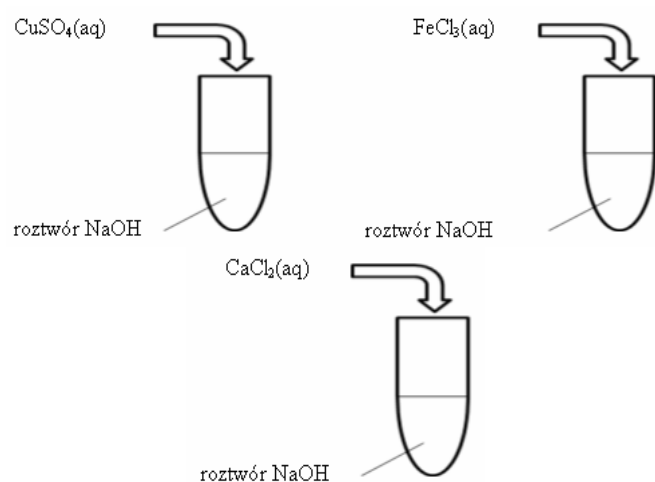
Do każdego z doświadczeń uczestnicy wykorzystali jedynie elementy Zestawu 1, czyli probówki, luczywka, szalki Petriego bądź podgrzewacze. W trakcie badań uzmysłowili sobie, że na wiele substancji chemicznych można natknąć się w życiu codziennym. Były to między innymi: woda utleniona, wodorowęglan sodu, ocet, folia aluminiowa, kwasek cytrynowy czy tzw. wapno.

W innym zadaniu, które pozwala rozróżnić przykłady zjawisk fizycznych i przemian chemicznych, uczniowie musieli wykonać dwa doświadczenia i zastanowić się nad zachodzącym procesem. Do każdej przemiany trzeba było podać stosowne obserwacje i zapisać wniosek.



Rys. 6. Schemat doświadczeń: reakcji chemicznej i przemiany fizycznej

Fig. 6. Scheme of experiments: chemical reaction and physical change



Rys. 7. Schemat wytrącania osadów

Fig. 7. Scheme of sludge precipitation

Wykonanie przynajmniej dwóch eksperymentów pozwala na powtórzenie i utrwalenie podstawowych pojęć, takich jak: rozkład termiczny soli czy zjawisko sublimacji.

W ostatnim doświadczeniu uczestnicy mieli za zadanie przeprowadzać barwne reakcje, w wyniku których otrzymywali związki chemiczne stanowiące substancje słabo rozpuszczalne w roztworach wodnych. Sposób pracy był dowolny. Można było korzystać z płytek mikrotestowych lub małych probówek. Rysunki 5-7 oddają ideę doświadczenia.

Zastosowanie takiego doboru doświadczeń pokazuje, że wiele działów chemii pozwala na wybór doświadczeń w małej skali. Ponadto podkreślamy, że podczas 1,5-godzinnych zajęć udało się omówić zasady BHP, wykonać eksperymenty w skali pokazowej oraz przeprowadzić dziewięć doświadczeń. Forma pokazowa nie wykorzystywała dużej skali. Przy użyciu kamery internetowej i rzutnika multimedialnego powiększono skalę mikro.

Prezentując niewątpliwe walory „małej skali”, zachęcamy wszystkich do otwarcia się na wszelkie pozytywne nowości. Nie zapomnijmy, że każdy sposób eksperymentowania zasługuje na uwagę. Jeżeli sposób ten kształtuje nową rzeczywistość i przybliży użytkownikowi chemiczne zagadnienia, tym bardziej powinniśmy się w nim zagłębić.

Literatura

- [1] Kazubski A.: *Chemia w małej skali w praktyce szkolnej*. Chemia w Szkole, 2008, **272**(1), 11-17.
- [2] Kazubski A., Panek D. i Sporny Ł.: *Warsztaty z chemii w małej skali (SSC)*. Biuletyn PSNPP, Nauczanie Przedmiotów Przyrodniczych, 2007, **23**(3), 29-33.
- [3] Kazubski A., Panek D. i Sporny Ł.: *Możliwości zastosowania techniki chemii w małej skali (SSC) w nauczaniu szkolnym*. Current Trends in Chemical Curricula. Proc. Int. Conference Prague, 24-26 September 2008, 111-114.

Magdalena Worłowska* and Maria Marko-Worłowska**

*Institute of History of Art
Jagiellonian University
ul. Grodzka 53, 31-001 Krakow
email: mworlowska@gmail.com

**Department of Ecology, Wildlife Research and Ecotourism
Institute of Biology
Pedagogical University
ul. Podbrzezie 3, 31-054 Krakow
tel. 12 662 67 02
email: mmw@ap.krakow.pl

ECOLOGICAL ART IN POLAND - CAN WORKS OF ART SHAPE RESPECTFUL ATTITUDE TOWARDS NATURE?

SZTUKA EKOLOGICZNA W POLSCE - CZY DZIEŁA SZTUKI MOGĄ KSZTAŁTOWAĆ POSTAWĘ SZACUNKU DO PRZYRODY?

Abstract: The protection of the environment is possible only in society that is aware of the problems concerning nature and properly educated. Ecological education has to include all elements related to existence of human on the Earth. The art plays an important role in ecological education. Artistic performances can provide information concerning environmental problems and can shape respectful attitude towards nature. The aim of the paper is to investigate the relations of two apparently contradictory notions that are nature and culture and to present artistic activities representing ecological art (eco-art) in Poland, derived from discussed relations. The paper attempts to prove that in spite of the fact that the very phrase *nature and culture* emphasizes rather the difference of incompatible things and not the common aspects of two, natural and cultural domains interpenetrate, influence, and inform each other. Owing to the interdisciplinary research each domain gains in depth and interest. The article concentrates as well on the analysis of the particular works of art of some Polish artists creating ecological art who are: Jarosław Kozakiewicz, Teresa Murak, and Jerzy Dmitruk. Despite the fact, that the term ecological art is not precise and therefore its status is not self-evident and self-apparent, the unifying factor of all activities of discussed artists is their common inspiration. Their origin is derived from authentic need of people to prevent tragic condition of our Planet. The aim of all ecological artistic activities is the call for environmental protection and reflection that causes change of lifestyle of the recipients.

Keywords: eco-art, ecological education, nature-culture relation

Abstrakt: Ochronę środowiska przyrodniczego można skutecznie realizować tylko w społeczeństwie uświadomionym na przyrodę i przyrodniczo wyedukowanym. Edukacja prośrodowiskowa musi łączyć w sobie wszystkie elementy związane z egzystencją człowieka na Ziemi. Sztuka jako forma edukacji ekologicznej spełnia wiele ról. Oddziaływanie przez sztukę stwarza możliwości dostarczania informacji na temat problemów środowiskowych i kształtowania postawy szacunku do przyrody. Celem tej pracy jest zbadanie relacji, zależności i punktów styku dwóch przeciwstawnych z pozoru pojęć, jakimi są natura (przyroda) i sztuka, oraz omówienie wynikających z tych relacji zjawisk artystycznych, wpisujących się w nurt sztuki ekologicznej na gruncie polskim. Praca próbuje udowodnić, że, pomimo iż samo wyrażenie *natura i kultura* podkreśla raczej różnice niewspółdziałających ze sobą zjawisk, a nie wzajemnych zależności, te dwie dziedziny informują się nawzajem i wpływają na siebie. Koncentruje się też na analizie wybranych działań artystycznych polskich artystów, którzy tworzą dzieła o charakterze ekologicznym. Praca przedstawia takich twórców sztuki ekologicznej w Polsce, jak: Jarosław Kozakiewicz, Teresa Murak i Jerzy Dmitruk. Mimo że termin sztuka ekologiczna nie jest precyzyjny i ma charakter umowny, to wyżej wymienionych artystów i dzieła sztuki ekologicznej łączy to, że wypływają one z autentycznej potrzeby ludzi i ekologicznie trudnej sytuacji Ziemi. Celem artystów jest głęboko ekologiczny przekaz, będący wezwaniem do działań w obronie Ziemi oraz refleksją dążącą ku zmianie stylu życia odbiorcy.

Słowa kluczowe: sztuka ekologiczna, edukacja ekologiczna, relacje natura-kultura

Importance of art in ecological education

In the institutional and pro-ecological education the theoretical aspects of the relations between man and environment are widely discussed issues. However, the importance of shaping motivation and provoking emotions encouraging being active and creative in the domain of ecology is not sufficiently emphasized.

The only place where the protection of the natural environment can function is culturally educated and sensitive to nature society. Therefore, apart from education in school and family, the crucial issue is the constant stimulation of social sensitiveness to the environmental problems. The art, as widely understood notion, plays an important and unique role in this process.

Since the exterior world of art invades human inner life, the works of art enable the enrichment of human existence. However, each work that is by intention a work of art can be treated as such, only if it has the power of influencing the audience and giving aesthetics satisfaction. The work deprived of this power is "dead" and "without meaning" [1]. The true works of art influence the spectators and transmit some values as well as signal various problems, among others ecological. In this perspective, art provides information on ecological problems and shapes respective attitude towards nature. Nevertheless, the sense of ecological art lies not only in provoking superficial and subjective emotions related solely to aesthetical sensitiveness to the natural beauty, but also in moral and practical implications. Ecological art should motivate to ecological actions.

The term ecological art means neither specific movement nor style in the history of art nor some particular formal artistic operations. It has a very wide meaning and consists of many styles, movements and artistic tendencies. **We can speak about ecological art when it causes a reflection on the relation between man and nature.** The consequence of this reflection is awareness of an appropriate place and a role of man in the natural world as a partner in a dialogue with nature [2]. Eco-art constitutes an artistic reflection and expression of truths on human existence. It helps to understand and to familiarize with them.

Nature and nature

The situation of Polish language is profitable, because it has two words *przyroda* and *natura* instead of only one in English *nature*. By saying *przyroda* Polish people mean the group of natural objects, while when they say *natura* they mean the cause of *przyroda*, in other words: the active creative force [3]. English possesses only one word *nature* to designate the two meanings mentioned - above. In Polish *natura* obtains some spirit and awareness. That means that *natura* is something that is beyond man natural environment. *Natura* causes permanent growth of the particular natural components. Therefore, the philosophical aspects can be found in the ecological works of art. Apart from ecological rehabilitation, the fundamental purpose of ecological art is to act as a catalyst for the experiences leading to influence mind and spirit [4].

Beginning of ecologically oriented art-land art

From the dawn of time nature, as widely understood notion, has always been the source of inspiration. The world of nature, which surrounds man and of which he is an integral part, has always been the point of reference for many artistic actions. In this perspective, ecological art has always existed. However, the term ecological art itself was introduced as late as at the beginning of 21st century. The actions that are direct inspirations for eco-art are related to land art that was characterized by particular interest in natural issues. As the name itself indicates, the terrain and material of artistic actions of land art is the land (or earth) and the other natural materials, such as sand or stones. The presence in open-air, immense size and monumentality are the characteristics of land art works of art.

Spiral Jetty (created in 1970s) was the work canonized as the epitome of land art.

Spiral was located in the north arm on the Great Salt Lake in Utah in the USA. Using black basalt rocks and earth from the site, the artist created a coil 1500 feet long and 15 feet wide that stretches out into the translucent red water.

Interestingly enough, at the height of its popularity, the work no longer existed as a physical object, but rather as an idea and a media object disseminated through film, photography and drawings. However, it has to be mentioned that the natural processes that destroy *Spiral* fascinated its author as an integral part of his work of art [5].

Presentation of some Polish ecological artists

This work presents the works of the Polish contemporary artists, who create their art under the common denominator - the ecological message of their works. These artists are: the architect Jaroslaw Kozakiewicz - in many aspects similar to land art artists, the artist Teresa Murak who uses in her works natural materials (mainly lady's smock) subjected to constant changes, and the painter and graphic Jerzy Dmítruk also not indifferent to ecological issues.

Similarly to the land art artists Kozakiewicz creates monumental works. The artist questions the frontiers between architecture and sculpture and between nature and culture [6].

His *Oxygen Towers* are meant for a large city that is to say, to a place where there is a scarcity of green areas and that is full of cramped development.

A hypothetical location for the *Towers* is Tor Bella Monaca in Rome. The building comprises two irregular ovals, narrowing towards the bottom and truncated at the top. Placed next to each other, the oval parts resemble the shape of the human lungs. Since the oxygen-producing plants will be grown inside the objects can be treated as the roofed gardens. Each of the towers comprises a spiral surface that forms a walking path for the visitors. The building is a space of relaxation and contact with nature. What is more, it plays the role of an oasis in an industrial space. At the same time thanks to its fully glassed-in walls, the building remains open to the urban environment; therefore people are integrated with their surrounding [7]. *Oxygen Tower* is symbolic,

anthropomorphized architecture - similar to human organs. These operations - reminding of so-called *architecture parlante* (speaking architecture) - suggest by their form the function of the building. Kozakiewicz's architecture is inspired by the utopian projects of Etienne Boullée and Claude Nicolas Ledoux, but at the same time it is related to the contemporary ecological problems. In Kozakiewicz's project the identification of architecture with a human bodily organ (the lungs) is not based solely on morphological similarity here but, what is important, also on a similar physiological function - breathing. *Towers* address, crucial for the contemporary city, problem of breathing, which has been emphasized in their form and function, while being at the same time an attempt to resolve this problem. They constitute the city's lungs not only because they produce oxygen, but also because they become a place where one can take a break from the unified, overwhelming architecture of the city [7].



Fig. 1. Jarosław Kozakiewicz *Oxygen Towers* [7]

Teresa Murak is a very versatile artist, who works outside her art-room dealing with performance, happening, action and installation. Her art is distinguishable for the originality of her raw material, such as clover, charlock, grass, ivy and crop salad, but the signature of Teresa Murak's art is certainly lady's smock.

One of her performances was called *Procession*. It was a walk in Warsaw in a lady's smock coat.



Fig. 2. Teresa Murak *Procession* [8]

The action was a demonstration of freedom in the semi-reality of those times in Poland. However, most importantly, it was also a demonstration of plants which form a garden on the body of the artist. The picture shows the artist who communes with nature, surrounded by the artificiality of concrete and asphalt. The performance by Murak can be described by the sentence very meaningful for ecological art in general: *The artist cultivated the work of art* (the coat made of lady's smock). This junction of two apparently contrastive notions (one can cultivate something natural, whereas the work of art is artificial) suggests the links between seemingly distant worlds of nature and culture.

The art critic Andrzej Kostolowski said that: "the harvest that gathers the artist is to open our eyes to nature" [9]. In her works Murak explores natural rhythms and transformations and shows the process of life from germinating to dying. Therefore, the works of art come to being the same way as living creatures do: they are born and they die. Murak shows that everything is subjected to a common rhythm. Orders in nature correspond to orders in moral law.



Fig. 3. Jerzy Dmítruk *Sky above the Forest* [author's own photograph]

Jerzy Dmirtuk creates works on canvas or paper paying particular attention to the ecological problems. One of his works is a graphic from the series *Drzewa Objawień* (*Illumination Trees*) entitled *Niebo nad lasem* (*Sky above the Forest*).

The trees linked by the same trunk are presented on the neutral background. This trunk constitutes an area where the life is present: people, streets, everyday life is depicted. The trees are a symbolic representation of the possibility of the continuity of life. The graphic depicts the trunk of a tree as the only place where life exists. It is analogous to the situation on Earth where, similarly, life is possible only, because the trees and green plants exist. As the author claims the inspiration for the work the naïve graphics were representing the Holy Mother appearing in a tree trunk and illuminating the landscape. The title suggests the sky as an element of nature, but also connoting faith, paradise and happiness. The author implies that spirituality, nature and culture are inseparable, and that for noticing the beauty of nature one has to look at it as though it was the work of art. The graphic speaks about the landscape's spirituality. In pagan beliefs among folk people nature was regarded as an extremely important element of the world, but at the same time inseparably linked with the human ordinary life. Apparently, a tree is a common element of landscape, but, as *Sky above the Forest* indicates, it is an essential and fundamental fragment.

Rèsumè

The inspiration for all the works discussed in the article is people need to express themselves confronted with the

tragic situation of Earth. Evidently, it has to be mentioned that the works discussed are only the chosen examples. Their purpose is an ecological message encouraging being active in order to protect our Planet as well as, what is extremely important, provoking reflection that causes the change of the recipient's way of life.

To put it philosophically, the artist appeals to emotions and creates a sign. The recipient's encoding of the sign enables him to participate in a dialogue with nature.

In this perspective, the work of art resulting from artistic action (*praxis*) provokes reflection (*logos*) that enables recipient's return to *praxis* that can be the ecological action and the change of bad living habits.

References

- [1] Gołaszewski T.: *Poezja natury. Reinterpretacja wybranych wierszy proekologicznych*. [In:] *Poznanie i działanie. Eseje estetyki ekologii*. M. Gołaszewska (ed.). Universitas, Kraków 2000, 74-126.
- [2] Chmielowski F.: *Obecność ekologicznego myślenia w sztukach plastycznych*. [In:] *Poznanie i działanie. Eseje estetyki ekologii*. M. Gołaszewska (ed.). Universitas, Kraków 2000, 179-195.
- [3] Tatarkiewicz W.: *Sztuka a przyroda*. [In:] *Dzieje sześciu pojęć*. PWN, Warszawa 1982, 342-343.
- [4] Wilkoszewska K.: *Inspiracja ekologiczna w estetyce i sztuce*. *Probl. Ekol.* 2003, 7(5), 227-229.
- [5] Dziamski G.: *Sztuka u progu XXI wieku*. Humaniora, Poznań 2002, 128-148.
- [6] Bagińska D.: *Ekologia a sztuka współczesna*, praca licencjacka, Lublin 2006. wiedzaiedukacja.eu/wp.../09/ekologia-a-sztuka-wspolczesna.pdf.
- [7] Klein L.: *Strona domowa Jarosława Kozakiewicza - prace*. <http://www.kozakiewicz.art.pl/wpis.php?id=38>.
- [8] Sienkiewicz K.: *Sylwetka: Jarosław Kozakiewicz*, <http://www.idealcity-invisiblecities.org/pl/264>.
- [9] Murak T.: *Katalog wystawy. Galeria Bielska*. BWN, Bielsko-Biała 1998.

Ewa Majewska i Ewa Białecka-Florjańczyk

Zakład Chemii Organicznej
Katedra Chemii
Wydział Nauk o Żywności
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
ul. Nowoursynowska 159c, 02-789 Warszawa
tel. 22 593 76 12
fax 22 593 76 35
email: ewa_majewska@sggw.pl

ZIELONA CHEMIA W PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM

GREEN CHEMISTRY IN FOOD INDUSTRY

Abstrakt: Zielona chemia dotyczy nowego podejścia do zagadnienia syntezy, przeróbki i wykorzystania związków chemicznych, co ma na celu zmniejszenie zagrożenia dla środowiska i zdrowia człowieka. W przemyśle spożywczym zielona chemia koncentruje się głównie na zastosowaniu alternatywnych dróg syntezy związków chemicznych (np. syntezy biochemiczne) oraz zastosowaniu takich warunków reakcji, które zwiększają selektywność i zmniejszają ilość odpadów oraz emisji zanieczyszczeń (np. użycie rozpuszczalników nadkrytycznych, które wykazują mniej szkodliwy wpływ na środowisko i zdrowie człowieka). W artykule przedstawiono najważniejsze procesy chemiczne i technologiczne wykorzystywane w przemyśle spożywczym, które są prowadzone zgodnie z zasadami zielonej chemii.

Słowa kluczowe: zielona chemia, przemysł spożywczy, reakcje enzymatyczne, nowe rozpuszczalniki

Abstract: Green chemistry concerns a new approach towards synthesis, processing and utilization of chemical compounds, which aims at reducing environment and health hazard. In food industry, green chemistry focuses mainly on alternative synthesis pathways of chemical compounds (for example biochemical synthesis) as well as on applying such reaction conditions which can on one hand increase selectivity and on the other reduce the waste quantity and atmospheric emission (for example by employing supercritical solvents, which show less harmful effect on environment and human health). This article describes the most important chemical and technological processes in food industry, which are carried out according to green chemistry rules.

Keywords: green chemistry, food industry, enzymatic reactions, novel solvents

Wprowadzenie

Pojęcie zielonej chemii (*green chemistry*) zostało wprowadzone po raz pierwszy przez P.T. Anastasa w 1991 roku w programie Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (*US Environmental Protection Agency EPA*) [1]. Bezpośrednią przyczyną powstania i rozwoju zielonej chemii były problemy wynikające z wyczerpywania się tradycyjnych źródeł surowcowych i materiałowych, a także nadmierne skażenie środowiska naturalnego spowodowanego emisją zanieczyszczeń.

Celem zielonej chemii jest projektowanie produktów i procesów chemicznych, które zmniejszają lub eliminują użycie i wytwarzanie niebezpiecznych substancji, a więc w przeciwieństwie do dotychczasowego podejścia zielona chemia wymaga wprowadzania nowych technologii oraz chemikaliów z uwzględnieniem wcześniejszych skutków ich wdrożenia, zwłaszcza zużycia surowców i powstałych

odpadów [2]. W 1998 roku P.T. Anastas i J. Warner sprecyzowali 12 zasad definiujących zakres i istotę zielonej chemii [1]. Zasady te sprowadzają się do eliminowania niebezpiecznych substancji i technologii poprzez: rozważny dobór metody prowadzenia procesów chemicznych (preferowane są bardzo selektywne katalizatory, w szczególności enzymy) i reagentów (eliminowanie toksycznych odczynników, a także rozpuszczalników), stosowanie surowców odnawialnych oraz dążenie do wprowadzania produktów biodegradowalnych.

Zielona chemia stała się nauką interdyscyplinarną. Niektóre z zasad zielonej chemii dały inspiracje do powstania nowych dyscyplin chemii i technologii. Środowiska naukowe, przemysłowe i polityczne uświadomiły sobie, że zielona chemia jest obecnie jednym z najważniejszych problemów społecznych,

ekonomicznych i ekologicznych współczesnej nauki i techniki.

Założenia zielonej chemii dotyczą także przemysłu spożywczego. Rozwojowi tej branży towarzyszy bowiem szereg trudnych do rozwiązania zagadnień związanych m.in. z zaspokojeniem potrzeb surowcowych oraz zużyciem substancji pomocniczych (rozpuszczalniki, katalizatory, związki syntetyczne), a także rosnącą wraz ze skalą produkcji ilością odpadów i produktów ubocznych.

W przemyśle spożywczym zielona chemia koncentruje się głównie na:

- zastosowaniu alternatywnych dróg syntezy związków chemicznych (przykładem są naturalne procesy fotochemiczne, syntezy biochemiczne, alternatywne surowce, które są mniej szkodliwe i surowce odnawialne, np. biomasa)
- zastosowaniu alternatywnych warunków reakcji, które zwiększają selektywność i zmniejszają ilość odpadów oraz emisji zanieczyszczeń (np. użycie rozpuszczalników nadkrytycznych, które wykazują mniej szkodliwy wpływ na środowisko i zdrowie człowieka).

Reakcje enzymatyczne

Reakcje katalityczne stanowią filar zielonej chemii. Katalizatory, dzięki selektywności, przyczyniają się do redukcji ilości odpadów w produkcji, a poprzez zmniejszenie zużycia energii aktywacji powodują, że procesy z ich udziałem przebiegają w niższych temperaturach. Zgodnie z zasadami zielonej chemii, reakcje katalityczne, szczególnie wysokoselektywne, powinny być przedmiotem preferencji. Wybitną selektywnością odznaczają się biokatalizatory, czyli enzymy.

Enzymy są bardzo efektywnymi katalizatorami - cechuje je wielokrotnie większa aktywność niż katalizatory syntetyczne, są zdolne katalizować reakcje, których nie można przeprowadzić na drodze syntezy organicznej, co więcej wykazują chemio-, regio-, stereo- i enancjosekcyficzność działania. Enzymy ulegają całkowitej degradacji i w przeciwieństwie do katalizatorów syntetycznych, np. katalizatorów metalicznych, nie powodują skażenia środowiska. Reakcje enzymatyczne mogą być prowadzone w środowisku wodnym, w łagodnych warunkach temperatury pokojowej. Przez U.S. FDA (*Food and Drug Administration*) enzymy zostały uznane za bezpieczne dodatki do żywności i znalazły się na liście GRAS (*Generally Recognized as Safe*).

Niestety czyste enzymy są reagentami kosztownymi, z kolei samodzielna izolacja enzymów z materiału biologicznego jest pracochłonna i również kosztowna. Dodatkowo aktywność katalityczna niektórych enzymów (np. oksydoreduktaz) jest uzależniona od specyficznych kofaktorów, takich jak NAD(P)H, FADH₂, ADP/ATP. W praktyce zastosowanie wymienionych kofaktorów w ilościach stechiometrycznych jest ograniczone ze względu na ich dużą cenę. Dlatego też do reakcji chemicznych używa się całych mikroorganizmów bez potrzeby izolacji enzymów, uzupełnianie kofaktorów nie jest wtedy konieczne, bowiem

ich regeneracja następuje w wyniku procesów metabolicznych komórki. Jako biokatalizatory stosuje się przede wszystkim takie mikroorganizmy, jak bakterie oraz grzyby - żywe lub w stanie spoczynku. W stosunku do znacznie rzadziej stosowanych komórek roślinnych lub zwierzęcych, wyróżniają się one łatwością hodowli i adaptacji do sztucznych warunków, wysokim poziomem metabolizmu oraz korzystnym - dużym stosunkiem powierzchni biomasy do objętości. Oczywiście metody enzymatyczne nie są pozbawione wad, do których najczęściej zalicza się konieczność żmudnej izolacji produktów z mieszaniny reakcyjnej, często o dużej objętości. Problem ten częściowo rozwiązuje immobilizacja biokatalizatora poprzez zamknięcie go w sieci matrycy polimeru (żelu poliakryloamidowym, alginianie, χ -karagenianie) lub poprzez adsorpcyjne związanie na nierozpuszczalnym w wodzie nośniku (np. żywicy jonowymiennej). Oprócz ułatwionej izolacji biokatalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, immobilizacja zwiększa jego stabilność oraz pozwala na prowadzenie biotransformacji metodą procesu ciągłego.

Reakcje enzymatyczne wykorzystywane są od dawna w przetwarzaniu produktów spożywczych, już bowiem 6000 lat p.n.e. Babilończycy i Sumerowie potrafili produkować piwo - nieświadomie dając w ten sposób początek rozwojowi biotechnologii. Świadome wykorzystanie procesów biotransformacji zostało zapoczątkowane w 1823 roku przemysłową produkcją octu winnego z użyciem bakterii octowych. Obecnie produkcja biotechnologiczna ma ustaloną i silną pozycję w przemyśle spożywczym. Coraz częściej obserwuje się przestawianie produkcji z klasycznych metod chemicznych na metody biotechnologiczne, stosowane zarówno w stosunku do surowców pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego.

Hydroliza laktozy

Wprowadzanie zasad zielonej chemii do przemysłu spożywczego jest szczególnie dobrze widoczne w przypadku enzymatycznej hydrolizy laktozy, głównego składnika (70% suchej masy) serwatki. Serwatka jest produktem odpadowym serowarstwa, jej globalna roczna produkcja wynosi miliony ton. Enzymem katalizującym przemianę laktozy jest β -galaktozydaza, której dobrym źródłem są komórki drożdży oraz komórki *Escherichia coli* [3]. W technologicznym procesie hydrolizy laktozy znalazły znaczenie dwie β -galaktozydazy: *Aspergillus oryzae* (używana do obróbki serwatki kwaśnej) i *Kluyveromyces lactis* (używana do obróbki mleka i słodkiej serwatki). Oprócz zagospodarowania odpadowej serwatki, hydroliza laktozy ma na celu poprawienie parametrów technologicznych mleka jako surowca do produkcji serów i jogurtów oraz wprowadzenie mleka i produktów mlecznych do diety osób z deficytem β -galaktozydazy.

Hydroliza rafinozy

W cukrownictwie duże znaczenie ma usunięcie rafinozy - trisacharydu zbudowanego z D-galaktozy, D-glukozy

i D-fruktozy - z melasy, ponieważ nawet stężenie rzędu 0,05% wpływa niekorzystnie na wydajność procesu krystalizacji sacharozy i powoduje straty w produkcji. Rafinozę usuwa się poprzez selektywną hydrolizę do galaktozy i sacharozy z użyciem α -galaktozydazy, której dużą aktywność obserwuje się dla szczepów *Mortirella vinacea* [3].

Hydroliza i modyfikacja tłuszczów

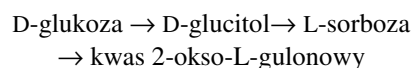
Hydroliza i modyfikacja tłuszczów stanowią ważny obszar praktycznego wykorzystania lipaz. Niespecyficzne lipazy, np. z *Candida cylindracea*, katalizujące hydrolizę wszystkich wiązań estrowych w molekułe tłuszczu, znajdują zastosowanie w przemyśle do hydrolizy tłuszczów w produkcji mydła oraz do usuwania tłuszczu z trudno dostępnych miejsc w produkcji gastronomicznej. Dodatek lipazy z *Aspergillus niger* poprawia pianotwórcze właściwości białek jaj kurzych (zawarte w białkach tłuszczu obniżają trwałość piany). Z kolei lipazy specyficzne wykazują aktywność wobec substratu o konkretnej budowie. Przykładowo lipaza z *Aspergillus niger* hydrolizuje wiązanie glicerydowe przy krótkołańcuchowych kwasach, co znajduje zastosowanie w produkcji serów. 1,3-specyficzne lipazy (*Mucor miehei*, *Aspergillus niger*) używane są w reakcjach transestryfikacji prowadzących do powstania zamienników masła kakaowego z ciekłych frakcji oleju palmowego [3]. Prowadzone są również modyfikacje tłuszczów, mające na celu wzbogacenie produktu w pochodne kwasów nienasyconych oraz otrzymanie tłuszczów o mniejszej wartości kalorycznej. W reakcjach katalizowanych selektywnymi lipazami, z gliceryny i kwasów tłuszczowych lub gliceryny i tłuszczu otrzymuje się monoacyloglicerydy - środki używane jako emulgatory.

Otrzymywanie kwasu D-glukonowego oraz witaminy C

W przemyśle spożywczym bardzo często wykorzystuje się D-glukozę jako substrat w produkcji kwasu D-glukonowego oraz witaminy C [3]. Kwas D-glukonowy jest jednym z najważniejszych produktów w grupie kwasów organicznych otrzymywanych na drodze biotechnologicznej. Stosowany jest głównie jako przyprawa do zakwaszania produktów oraz jako środek konserwujący. Znalazł również zastosowanie przy wytwarzaniu sztucznego miodu oraz przy wyrobie niektórych kiełbas i serów. Kwas glukonowy otrzymuje się w wyniku utleniania D-glukozy w obecności oksydazy glukozowej. W pierwszym etapie tej reakcji dehydrogenacja β -D-glukopiranozy prowadzi do powstania D- δ -glukonolaktonu, który ulega następnie spontanicznej hydrolizie do wolnego kwasu D-glukonowego. Oksydaza glukozowa została zidentyfikowana w kulturach wielu mikroorganizmów, w praktyce wykorzystuje się najczęściej szczepy *Aspergillus niger* lub *Acetobacter suboxydans*. Substratem do produkcji kwasu glukonowego może być nie tylko glukoza, lecz również skrobia lub sacharoza. W metodzie przemysłowej hydrolizę skrobi katalizują amylazy *Rhizopus delemar*, a glukooksydaza z *Aspergillus*

niger katalizuje utlenienie powstałej glukozy do kwasu glukonowego. W przemyśle spożywczym D- δ -glukonolaktone wykorzystywane jest jako komponent proszków do pieczenia, zup i sosów w proszku oraz jest składnikiem produkowanych w Japonii sojowych produktów białkowych. Jego dodatek korzystnie wpływa na właściwości produktów mleczarskich, a stosowany w postaci 50% roztworu wodnego zapobiega osadzaniu się „kamienia mlekowego”. Oprócz utleniania D-glukozy oksydaza glukozowa znajduje zastosowanie w technologii piwa, soków i mleka w proszku. W przetwórstwie spożywczym jej obecność ma na celu usunięcie resztek glukozy i molekularnego tlenu, niekorzystnie wpływających na właściwości smakowe i trwałość produktu.

D-glukoza jest również wykorzystywana jako substrat do otrzymywania kwasu 2-okso-L-gulonowego, prekursora witaminy C. Pierwszą ekonomicznie opłacalną syntezę witaminy C (wciąż stosowaną w praktyce przemysłowej) opracowała w 1933 roku grupa prof. Reichsteda. Przekształcenie D-glukozy do kwasu 2-okso-L-gulonowego odbywa się w cyklu reakcji:



Pierwszy etap wymaga chemicznej hydrogenacji D-glukozy do D-glucitolu z użyciem katalizatora niklowego. Następnie D-glucitol utleniany jest mikrobiologicznie (zazwyczaj w obecności *Acetobacter suboxydans*) do L-sorbozy. W dalszym etapie przeprowadza się utlenienie L-sorbozy do kwasu 2-okso-L-gulonowego z wykorzystaniem szczepu *Pseudomonas putida*. Opracowano również metody, w których omija się etap redukcji chemicznej D-glukozy do D-glucitolu. Jedną z nich jest utlenianie D-glukozy do kwasu 2-okso-D-glukonowego w obecności *Acetobacter xylinum*, który następnie poddaje się utlenieniu do kwasu 2,5-diokso-D-glukonowego szczepem *Ervinia herbicola*, a ten z kolei redukuje się do kwasu 2-okso-L-gulonowego w kulturze szczepu *Brevibacterium ketosoreductum*. Chociaż metody syntezy witaminy C, omijające etap redukcji chemicznej, wydają się atrakcyjne, to jednak nie zostały wdrożone na szerszą skalę do produkcji przemysłowej.

Izomeryzacja D-glukozy do D-fruktozy

Ważnym procesem przemysłu spożywczego jest enzymatyczna izomeryzacja D-glukozy do D-fruktozy [3]. Przemysłowy proces izomeryzacji katalizowany jest przez D-ksyloizomerazy. Enzymy te pracują przy dość niskim pH, co zmniejsza ilość produktów ubocznych.

Nie wymagają obecności kofaktorów i zachowują aktywność przy dużych stężeniach, co pozwala na wydzielenie z mieszaniny fruktozy przez krystalizację. Surowcem do otrzymania fruktozy może być także skrobia, z której uzyskuje się glukozę w wyniku enzymatycznej lub chemicznej hydrolizy. Na drodze enzymatycznej izomeryzacji otrzymuje się syrop glukozowo-fruktozowy, który używany jest w zastępstwie sacharozy w produkcji różnego rodzaju napojów, przetworów owocowych

w puszkach, soków, lodów, mleka skondensowanego i chleba. Produkt izomeryzacji występuje pod handlową nazwą „izogluchoza” lub HFS (syrup wysokofruktozowy).

Otrzymywanie L-aminokwasów

Dzięki metodom enzymatycznym otrzymuje się wiele L-aminokwasów, które znajdują zastosowanie jako dodatki do żywności. Pod względem rozmiarów produkcji największą produkuje się kwas glutaminowy (ok. 0,8 Tg rocznie) oraz lizyny (ok. 0,350 Tg rocznie). Kwas glutaminowy jest powszechnie stosowany w przemyśle spożywczym jako środek konserwujący i poprawiający smak wyrobów. Najczęściej do jego produkcji stosuje się szczepy *Corynebacterium glutamicum*. Bakterie w obecności amoniaku przekształcają pożywkę cukrową w kwas glutaminowy z wydajnością 60÷70%.

L-lizyna jest wykorzystywana jako dodatek do potraw mącznych, znacznie zwiększając ich wartość odżywczą. W niektórych krajach dodaje się jej do mąki stosowanej do wypieku chleba. L-lizynę otrzymuje się z łatwo dostępnego surowca, jakim jest racemiczny α -aminokaprolaktam, w reakcji enzymatycznej hydrolizy za pomocą hydrolazy L-aminokaprolaktamowej (*Cryptococcus laurentii*). Substratem enzymu jest jedynie izomer L, wobec czego niezmienny D- α -aminokaprolaktam po racemizacji za pomocą racemazy α -aminokaprolaktamowej, wytwarzanej przez *Achromobacter obae*, zawracany jest do syntezy, co znakomicie podnosi wydajność procesu.

Z kwasu fumarowego i amoniaku przy współdziałaniu *Pseudomonas trifolii* wytwarza się kwas asparaginowy. Natomiast z kwasu cynamonowego przy zastosowaniu odpowiedniej liazy otrzymuje się fenyloalaninę. Oba te aminokwasy - kwas asparaginowy i fenyloalanina - znajdują główne zastosowanie w syntezie aspartamu - mało-kalorycznego słodzika peptydowego. W przeciwieństwie do stosowanych metod chemicznych, enzymatyczna metoda syntezy aspartamu z użyciem termolizyny z bakterii termofilnych odznacza się całkowitą regioselektywnością [4]. Nie powstaje gorzki, wymagający rozdzielania i bezużyteczny β -aspartam. Metoda enzymatyczna jest całkowicie stereoselektywna, w tworzeniu peptydu uczestniczą bowiem wyłącznie L-aminokwasy. Umożliwia to użycie taniej, racemicznej fenyloalaniny, a otrzymaną dodatkowo D-fenyloalaninę racemizuje się i zawraca do reakcji.

Synteza dodatków do żywności

Reakcje enzymatyczne znajdują coraz szersze zastosowanie w syntezie dodatków do żywności, m.in. substancji smakowo-zapachowych. Obecnie na skalę przemysłową otrzymuje się γ -dekalakton - cykliczny ester o dość intensywnym, olejowo-brzoskwiniowym aromacie, wyczuwalnym już przy stężeniu 5 mg/dm³. Syntezę prowadzi się w obecności drożdży *Yarrowia lipolytica*, a substratem jest kwas rycynolowy - główny kwas tłuszczowy w oleju rycynowym.

Zastosowanie surowców odnawialnych

Terminem surowce odnawialne określa się substancje pochodzenia roślinnego, z których można otrzymać półprodukty dla przemysłu chemicznego. Należy tu przede wszystkim wymienić polisacharydy (celuloza, skrobia) oraz triglicerydy (oleje, tłuszcze). Chociaż surowce odnawialne są zwykle materiałami pochodzącymi z roślin, to każda substancja, która może być regenerowana w rozsądnym przedziale czasu (miesiące, lata) może być rozważana jako odnawialna, np. CO₂.

Paleta zastosowań surowców odnawialnych w przemyśle spożywczym stale się rozszerza. Z dużej liczby przykładów można wymienić przemianę glukozy w kwas 3-dehydroshikimowy (DHS), będący antyutleniaczem, czy też dwustopniową fermentację cukrów (z kukurydzy, buraków, drewna) wykorzystywaną w technologicznym procesie otrzymywania kwasu bursztynowego przy użyciu bakterii *Escherichia coli*. Innym przykładem może być biokatalityczna utylizacja odpadowej biomasy z przemysłu mleczarskiego do produkcji biodegradowalnych środków odladzających drogi.

Niezwykle ważnym gospodarczo zagadnieniem są otrzymywane z surowców odnawialnych biopaliwa. Biomase do ich produkcji otrzymuje się z intensywnych upraw rolniczych (rzepak, zboża, kukurydza, buraki lub szybko rosnące drzewa lub krzewy). Biopaliwa stwarzają także możliwość utylizacji odpadów tłuszczowych, do których zaliczamy głównie oleje roślinne wykorzystywane w procesie smażenia w restauracjach i zakładach przemysłowych. Usuwanie odpadów tłuszczowych jest bardzo kosztowne i niebezpieczne dla środowiska przyrodniczego. Szacuje się, że w samej Unii Europejskiej ich roczna produkcja wynosi 700 000÷1 000 000 Mg. Najkorzystniejszą metodą utylizacji tego typu odpadów jest wykorzystanie ich do produkcji biodiesla - biopaliwa, które przyciąga coraz większą uwagę przemysłu samochodowego ze względu na możliwość zastąpienia olejów napędowych w silnikach wysokoprężnych [5, 6]. Obecnie biodiesel otrzymywany jest głównie z surowych olejów pochodzenia roślinnego w reakcji transestryfikacji triacylogliceroli z molekułami alkoholu, zazwyczaj metanolu i etanolu. W jej wyniku powstają estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME) lub estry etylowe (FAEE).

Stosowanie biodiesla jest neutralne dla środowiska, ponieważ pozwala utrzymać zbilansowany poziom CO₂ w atmosferze. W wyniku jego spalania nie powstają w dużych stężeniach inne, niebezpieczne związki chemiczne, takie jak: tlenki siarki, tlenki węgla czy węglowodory aromatyczne. Jest to paliwo nietoksyczne i w pełni odnawialne.

Oleje odpadowe stanowią pełnowartościowy surowiec, który może być wykorzystany w produkcji biodiesla jako alternatywa dla surowych olejów roślinnych. Ich ujemną stroną jest duża zawartość produktów polimeryzacji i wolnych kwasów tłuszczowych oraz duża lepkość. W związku z tym należy liczyć się z koniecznością ich wstępnego oczyszczania z zanieczyszczeń polarnych

i wolnych kwasów tłuszczowych przez adsorpcję na krzemianie magnezu.

Obecnie na skalę przemysłową w produkcji biodiesla stosowane są przede wszystkim metody chemiczne, wykorzystujące katalizatory zasadowe lub kwasowe, które umożliwiają osiągnięcie wydajności syntezy FAME na poziomie 98%. Metody chemiczne nie są jednak przyjazne środowisku naturalnemu ze względu na duże zapotrzebowanie na energię i metanol (lub etanol), trudności w izolacji produktu i usuwaniu glicerolu, duże ilości zasadowych ścieków (w przypadku katalizy zasadowej) oraz dużą korozyjność w procesie katalizowanym kwasem. Z tych względów coraz dynamiczniej rozwijają się metody enzymatyczne wykorzystujące lipazy lub produkujące je mikroorganizmy jako biokatalizatory reakcji transestryfikacji [7, 8].

Ważnym problemem środowiskowym i ekonomicznym jest utylizacja zbędnych opakowań. Obecnie, do ich produkcji wykorzystuje się w 99% polimery nieulegające degradacji, takie jak polietylen, polipropylen oraz politereftalan etylu (PET). Polimery te przyczyniają się do znacznego wzrostu masy odpadowej na składowiskach, których usytuowanie i rozmiary są ogromnym zagrożeniem ekologicznym. Rozwiązaniem problemu może być produkcja opakowań z polimerów biodegradowalnych. Biodegradacja jest procesem, w którym następuje rozkład (degradacja) polimeru w odpowiednich warunkach wilgotności i temperatury środowiska (w warunkach kompostowania). Polimery w pełni biodegradowalne są całkowicie przetwarzane przez mikroorganizmy na ditlenek węgla, wodę i humus.

Tworzywa biodegradowalne wytwarza się z surowców odnawialnych (np. z polisacharydów) lub z surowców petrochemicznych. Występujące w naturze polimery, jak skrobia i celuloza, są bardzo dobrym surowcem do produkcji tworzyw, podlegającym szybkiej degradacji w warunkach naturalnych. Większość sztucznych tworzyw biodegradowalnych należy do klasy poliestrów. Poliestry aromatyczne, takie jak politereftalan etylu, mają dobre właściwości mechaniczne, ale są odporne na działanie mikroorganizmów. Poliestry alifatyczne są z kolei bardziej podatne na rozkład, ale nie są tak wytrzymałe jak ich aromatyczne pochodne. W celu poprawy właściwości fizycznych biodegradowalnych poliestrów alifatycznych wbudowuje się w ich strukturę fragmenty aromatyczne. Biopoliestry są przede wszystkim polimerami i kopolimerami kwasu 3-hydroksymasłowego i 3-hydroksywalerianowego. Ogólnie nazywa się je polihydroksyalkanianami (PHA). W zakresie syntezy polimerów z surowców odnawialnych najbardziej zaawansowane są technologie produkcji polilaktydów (PLA). Proces zaczyna się od bakteryjnej fermentacji cukrów (glukoza, sacharoza, laktoza) z wytworzeniem kwasu mlekowego. Kwas mlekowy oczyszcza się, kondensuje do oligomeru, a następnie w fazie stopionej poddaje się polimeryzacji. Właściwości polilaktydu zbliżone są do polietylenu. PLA stanowi najważniejszy tzw. podwójnie zielony polimer - otrzymuje się go z surowców

pochodzących ze źródeł odnawialnych, a po zużyciu ulega całkowitej degradacji biologicznej. Polilaktyd może stać się w niedalekiej przyszłości tanim, masowo wytwarzanym tworzywem do produkcji opakowań.

Tworzywa biodegradowalne w perspektywie nadchodzących lat nie zastąpią w pełni tworzyw konwencjonalnych, ale mogą przyczynić się do ograniczenia ilości odpadów.

Nowe rozpuszczalniki

Obecnie w przemyśle spożywczym duży nacisk kładzie się na zastąpienie procesów, głównie ekstrakcji, z uczestnictwem tradycyjnych rozpuszczalników technologiami prowadzonymi bez ich udziału lub wykorzystującymi płyny w stanie nadkrytycznym (SCFs - *supercritical fluids*) oraz ciecze jonowe (ILs - *ionic liquids*) [2].

Ciecze jonowe i płyny nadkrytyczne zaliczane są do nowej klasy rozpuszczalników (tzw. *neoteric solvents*) o niespotykanych dotychczas właściwościach. Często nazywane są rozpuszczalnikami XXI wieku, ponieważ dają możliwość opracowania czystych i bardziej przyjaznych środowisku naturalnemu technologii chemicznych.

Płyny w stanie nadkrytycznym

Stan nadkrytyczny jest specyficznym stanem materii pośrednim między stanem gazowym i ciekłym. Występuje, gdy temperatura i ciśnienie przekroczą wartości krytyczne charakterystyczne dla danej substancji (tab. 1). Stan nadkrytyczny charakteryzuje się małą lepkością i łatwością penetracji typową dla gazów z charakterystyczną dla cieczy możliwością rozpuszczania substancji stałych.

Dzięki zdolnościom rozpuszczającym płyny (termin odnoszący się zarówno do cieczy, jak i gazów) w stanie nadkrytycznym są wykorzystywane przede wszystkim do ekstrakcji (*supercritical fluid extraction*) [9], ale mogą również spełniać rolę środowiska reakcji.

Tabela 1. Parametry krytyczne wybranych rozpuszczalników

Table 1. Critical parameters of selected solvents

Rozpuszczalnik Solvent	Temperatura krytyczna Critical temperature [K]	Ciśnienie krytyczne Critical pressure [MPa]	Gęstość krytyczna Critical density [g/cm ³]
Aceton/Acetone	508,1	4,70	0,278
Amoniak/Ammonia	405,6	11,30	0,235
Ditlenek węgla/Carbon dioxide	304,2	7,38	0,468
Eter etylowy/ Diethyl eter	467,6	3,64	0,265
Metanol/Metanol	512,6	8,09	0,272
Toluen/Toluene	591,7	4,11	0,292
Woda/Water	647,3	22,00	0,322

Najczęściej stosowanymi w praktyce substancjami w stanie nadkrytycznym są bezpieczne ekologicznie: ditlenek węgla (pod warunkiem pracy w obiegu zamkniętym) i woda. Zdolności solwacyjne płynów w stanie nadkrytycznym są

o wiele słabsze niż zwykłych cieczy. Zdolność rozpuszczania związków organicznych przez ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym jest porównywalna z heksanem, a woda w takich warunkach zachowuje się jak niepolarny rozpuszczalnik o silnie kwasowym charakterze.

Bardzo ważne jest, że gaz w stanie nadkrytycznym, pełniący rolę rozpuszczalnika, może być łatwo odzyskany i zawrócony do procesu. Przez określoną redukcję ciśnienia lub przez odpowiedni wzrost temperatury można w bardzo znaczny sposób zmniejszyć rozpuszczalność ekstrahentu w ekstrakcie, tzn. wydzielić go z roztworu.

Ekstrakcja nadkrytyczna znajduje wiele zastosowań w różnych gałęziach przemysłu [10, 11]. Wynika to z faktu, że uzyskane ekstrakty nie zawierają rozpuszczalników organicznych i metali ciężkich występujących w klasycznych metodach ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Bogata różnorodność związków chemicznych, obecnych w surowcach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, powoduje, że zastosowanie ekstrakcji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym znajduje coraz szersze zastosowanie szczególnie w przemyśle spożywczym, ale również farmaceutycznym i kosmetycznym.

W Niemczech już w 1978 roku zastosowano ekstrakcję nadkrytyczną $scCO_2$ do przemysłowego otrzymywania bezkofeinowej kawy w temperaturze 36 K i pod ciśnieniem 16÷22 MPa. W tym samym roku uzyskano również ekstrakt z szyszek chmielowych, służących do produkcji piwa. Instalacja ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielowych z powodzeniem pracuje również w Polsce w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach.

Ekstrakcja nadkrytyczna znajduje zastosowanie do pozyskiwania oleju z nasion rzepaku, ekstraktów korzennych i przyprawowych, usuwania substancji smolistych i nikotyny z liści tytoniu, otrzymywania olejków eterycznych z surowców roślinnych, m.in. z lawendy, rumianku, kolendry, arcydzięgla, czosnku, a także do oczyszczania produktów zbożowych i ryżowych od pestycydów i metali ciężkich [10].

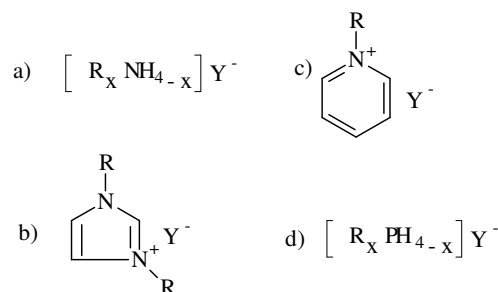
Badania nad zastosowaniem procesu ekstrakcji nadkrytycznej są nadal kontynuowane. Jako kolejne zastosowanie wymienia się usuwanie alkoholu z wina i piwa w celu uzyskania napojów bezalkoholowych o dobrej jakości.

Jednakże proces ekstrakcji nadkrytycznej jest technologią kosztowną, co ogranicza możliwości jej stosowania. Wynika to przede wszystkim z konieczności instalowania wysokociśnieniowej aparatury i ponoszenia znacznych nakładów energii na sprężanie rozpuszczalnika.

Ciecze jonowe

Ciecze jonowe są związkami o budowie soli, w których kation zawsze ma charakter organiczny, a anion zwykle nieorganiczny. W temperaturze pokojowej są cieczami przypominającymi wodę, co wyróżnia je spośród innych związków jonowych, które są głównie krystalicznymi ciałami stałymi. Zazwyczaj w ich skład wchodzi rozbudowane przestrzennie kationy tetraalkiloamoniowe,

tetraalkilofosfoniowe, pirydyniowe bądź imidazoliniowe oraz aniony takie jak tetrafluoroborany BF_4^- , heksafluorofosforany PF_6^- czy tetrachlorogliniany $AlCl_4^-$ (rys. 1).



Rys. 1. Przykłady cieczy jonowych: czwartorzędowe sole amoniowe (a) oraz sole iminiowe: 1,3-dialkylimidazoliowe (b); 1-alkilpirydyniowe (c); sole fosfoniowe (d)

Fig. 1. Examples of ionic liquids: quaternary ammonium salts (a) and iminium salts: 1,3-ialkylimidazolium (b); 1-alkylpyridinium (c) phosphonic salts (d)

Pierwszym opisanym przez Waldena w 1914 roku związkiem tego typu był azotan etyloamoniowy $[C_2H_5NH_3]^+[NO_3]^-$, ale szersze zainteresowanie cieczami jonowymi datuje się od 1990 roku, kiedy to odkryto możliwości ich wykorzystania jako środowiska reakcji.

Ciecze jonowe są doskonałymi rozpuszczalnikami wielu związków organicznych, a także polimerów. Charakteryzują się ponadto dużą stabilnością termiczną i - co szczególnie ważne z punktu widzenia ochrony środowiska - małą prężnością par, a tym samym małą lotnością. W ten sposób stanowią one doskonałe środowisko reakcji, z którego można pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylować lotne produkty, a pozostałość jako rozpuszczalnik ponownie wykorzystać do reakcji. Na podkreślenie zasługuje fakt, że jakkolwiek nie wszystkie ciecze jonowe zostały przebadane pod tym względem, większość z nich nie wykazuje toksyczności.

Ciecze jonowe zostały zastosowane jako rozpuszczalniki do wielu syntez chemicznych [12, 13], a także w procesie przetwarzania celulozy, zastępując bardzo toksyczny disiarczek węgla. Można je również wykorzystać w reakcjach enzymatycznych, w których pełnią rolę nośników biokatalizatorów [14].

W przemyśle spożywczym ciecze jonowe nie znalazły dotychczas zastosowania, ale obserwuje się stale rosnące zainteresowanie tymi związkami w badaniach żywności. Prowadzone są między innymi prace nad wykorzystaniem cieczy jonowych do ekstrakcji barwników spożywczych z roztworów wodnych [15]. Ponadto stwierdzono, że chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy całkowicie rozpuszcza liofilizowaną pulpę bananową, a otrzymany roztwór z dodatkiem 15% DMSO nadaje się do analizy ^{13}C NMR, dzięki której można monitorować zawartość węglowodanów w dojrzewającym owocu.

Zastosowanie cieczy jonowych napotyka na pewne bariery wynikające z ich higroskopijności, dużej lepkości

i ceny. Otwarty pozostaje także problem utylizacji tych interesujących związków. Jednak olbrzymia liczba możliwych kombinacji kation - anion z pewnością zaowocuje związkami o interesujących właściwościach.

Podsumowanie

Systemowa realizacja zasad zielonej chemii w przemyśle spożywczym powinna przyczynić się do częstszego stosowania surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych oraz zastępowania uciążliwych dla środowiska technologii metodami bezpiecznymi i bezodpadowymi. Należy jednak podkreślić, że w produkcji żywności najważniejsze jest jej bezpieczeństwo i jakość, co powinno stanowić priorytet przy wprowadzaniu wszelkich innowacji i usprawnień procesów produkcyjnych.

Literatura

- [1] Anastas P.T. i Warner J.: Green Chemistry. Theory and Practice. Oxford Univ. Press, Oxford 1998.
- [2] Paryczak T., Lewicki A. i Zaborski M.: Zielona chemia. PAN Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2005.
- [3] Kołek T.: Biotransformacje. Wyd. Akad. Roln., Wrocław 2005.
- [4] Goliński J., Bełdowicz M. i Kamiński J.: *Chemiczna i enzymatyczna synteza aspartamu*. Pollena-TŚPK, 1996, **10**(4), 413-416.
- [5] Al-Zuhair S.: *Production of biodiesel: possibilities and challenges*. Bioprod. Bioref., 2007, **1**, 57-66.
- [6] Marchetti J.M., Miguela V.U. i Errazu A.F.: *Possible methods for biodiesel production*. Renew. Sustain. Energy Rev., 2007, **11**(6), 1300-1311.
- [7] Modi M.K., Reddy J.R.C., Rao B. i Prasad R.B.N.: *Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor*. Bioresour. Technol., 2007, **98**(6), 1260-1264.
- [8] Ranganathan S.V., Narasimhan S.L. i Muthukumar K.: *An overview of enzymatic production of biodiesel*. Bioresour. Technol., 2008, **99**(10), 3975-3981.
- [9] Grajek H., Witkiewicz Z., Robak J. i Kubica K.: *Zastosowanie ekstrakcji nadkrytycznej*. Przem. Chem., 1998, **77**(1), 8-10.
- [10] Wolski T. i Ludwiczuk A.: *Ekstrakcja produktów naturalnych gazami w stanie nadkrytycznym*. Przem. Chem., 2001, **80**(7), 286-289.
- [11] Janiszewska E. i Witrowa-Rajchert D.: *Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2005, **45**(4), 5-16.
- [12] Pernak J.: *Ciecze jonowe - rozpuszczalniki XXI wieku*. Przem. Chem., 2000, **79**(5), 150-153.
- [13] Pernak J.: *Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku*. Przem. Chem., 2003, **82**(8-9), 521-523.
- [14] Sheldon R.A., Madera Lau R., Sorgedraeger M.J., Van Rantwijk F. i Seddon K.R.: *Biocatalysis in ionic liquids*. Green Chem., 2002, **4**, 147.
- [15] Branicka M.: *Wydzielanie barwników spożywczych tetrafluoroboranem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym*. Przem. Chem., 2006, **85**(8-9), 574-576.

Aleksandr S. Potrohov*, Oleg G. Zinkovsky*, Volodymyr G. Zinkovsky**, Grzegorz Ołoś**
i Olga V. Zhuk**

*Institute of Hydrobiology
NAofSci of Ukraine
pr. Heroes Stalingrad 12, 02210 Kiev - 210
tel. (044) 419 39 81
email: ecos@inhidro.kiev.ua

**Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 4, 45-035 Opole
tel./fax 77 401 60 48
email: olga_zhuk@uni.opole.pl

DYNAMIKA EFEKTÓW TOKSYCZNYCH RÓŻNYCH STĘŻEŃ JONÓW AMONU U RYB

DYNAMICS OF TOXIC EFFECTS OF DIFFERENT AMONIUM IONS CONCENTRATIONS ON FISH

Abstrakt: Przeprowadzono badania dynamiki efektów toksycznych jonów amonu, który stanowi poważne zagrożenie dla funkcjonowania ekosystemów wodnych ze szczególnym uwzględnieniem stawów hodowlanych. Zastosowane i opracowane metody pozwalają ocenić czułość i odporność organizmów ryb (*Ctenopharyngodon idella*, *Pseudorasbora parva* i *Hypophthalmichthys molitrix*) na działanie tego toksykantu (w badaniu użyto chlorku amonu (NH_4Cl)). Dla badanych organizmów obliczono prawdopodobieństwo rozwoju efektu letalnego, wyznaczono trzy strefy graniczne koncentracji toksykantu względem wywoływanego efektu toksycznego oraz opracowano metody dyskryminacyjnej zależności i regresyjnej analizy „czas-stężenie-efekt”. Wykazano większą odporność organizmów *Pseudorasbora parva* względem stężeń toksykantu i mniejszą odporność *Hypophthalmichthys molitrix*.

Słowa kluczowe: jony amonu, efekt toksyczny, MLT, zależność „czas-stężenie-efekt”

Abstract: Studies on the dynamics of the toxic effects of ammonium ions has been conducted. Ammonium ions represent a serious threat for the functioning of aquatic ecosystems, with particular attention to breeding ponds. Applied and developed methods were used to estimate the sensitivity and resistance of fish organisms (*Ctenopharyngodon idella*, *Pseudorasbora parva* and *Hypophthalmichthys molitri*) against ammonium ions. Probability of developing of the lethal effect has been calculated. Three different toxicant concentration zones were set out according to induced toxic effect on fish. Discrimination and analyze regression methods has been developed for „time-concentration-effect” dependence. Higher resistance to ammonium ions has been found for *Pseudorasbora parva* and lower resistance for *Hypophthalmichthys molitrix*.

Keywords: ammonium ions, toxic effect, MLT, „time-concentration-effect” dependence

Zanieczyszczenia z zewnątrz, dostające się do zbiorników wodnych, w tym tych, gdzie przebiega hodowla ryb, są jednym z czynników ograniczających efektywność funkcjonowania ekosystemów wodnych i ich biowydajności [1-4]. Jony amonowe są obecne w każdej wodzie naturalnej. Sole amonowe dostają się do wód powierzchniowych z gleby, atmosfery i ścieków. Jony amonowe są czynnikiem, którego intensywność oddziaływania jest warunkowana procesami antropogennymi. Jony amonu są substancją zanieczyszczającą wodę głównie na terenach rolniczych wskutek używania nawozów azotowych oraz hodowli zwierząt gospodarskich [5-7]. Dlatego tak ważne są badania

eksperymentalne dynamiki toksycznego wpływu jonów amonu na organizmy ryb. W toksykologii współczesnej badania dynamiki czasowej efektów letalnych przy ekspozycji zwierząt doświadczalnych w środowisku (powietrze, woda), zawierającym stałe koncentracje substancji toksycznych (metody statyczne), są jednymi z najczęściej wykorzystywanych modeli doświadczalnych [8, 9]. Kryterium ilościowym oceny działania toksycznego w takich badaniach są sumowane częstotliwości rejestrowanego alternatywnego efektu, np.: procent padłych zwierząt odniesiony do czasu rejestracji zgonów podczas trwania eksperymentu.

Celem niniejszej pracy było eksperymentalne zbadanie i modelowanie matematyczne dynamiki efektów toksycznych u ryb różnych gatunków w zależności od obecności w środowisku wodnym różnych stężeń jonów amonu oraz opracowanie metod dyskryminacyjnych i analitycznych dla jakościowej i ilościowej ich analizy.

Metody badań

Badania były przeprowadzone w bazie badawczej miasta Biała Cerkiew (UA) w ramach umowy o współpracy naukowo-badawczej zawartej pomiędzy Instytutem Hydrobiologii w Kijowie a Katedrą Biotechnologii i Biologii Molekularnej Wydziału Przyrodniczo-Technicznego Uniwersytetu Opolskiego.

Do badań został wykorzystany 4-tygodniowy narybek amura białego (*Ctenopharyngodon idella*), narybek czebaczka amurskiego (*Pseudorasbora parva*), którego średnia masa wynosiła 250 mg, i larwy tołpygi białej (*Hypophthalmichthys molitrix*).

Doświadczenie zostało przeprowadzone w pojemnikach, w których znajdowało się po 5 dm³ wody. Woda zastosowana do badań miała temperaturę 19±21°C, pH 7,7÷8,2; stężenie tlenu 7,8÷8,2 mg/dm³ oraz twardość 4÷6 mg/dm³.

Jony amonowe zostały wprowadzone do środowiska wodnego w postaci chlorku amonu (NH₄Cl). Stężenie toksykantu w kolejnych pojemnikach wynosiło od 0,025 do 1 g/dm³.

W każdym pojemniku zostało umieszczonych od 30 do 250 sztuk osobników doświadczalnych w zależności od

gatunku ryb. Podczas badań rejestrowany był czas zgonów poszczególnych osobników w obserwowanych pojemnikach.

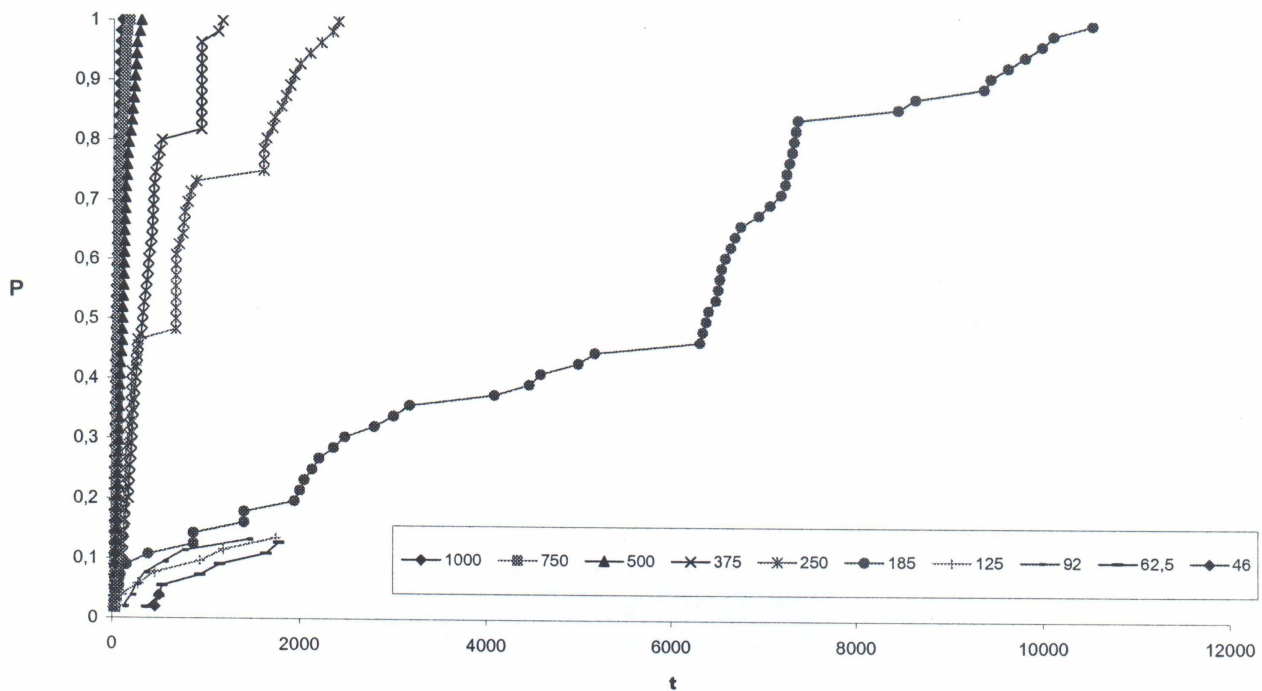
Obliczenia statystyczne

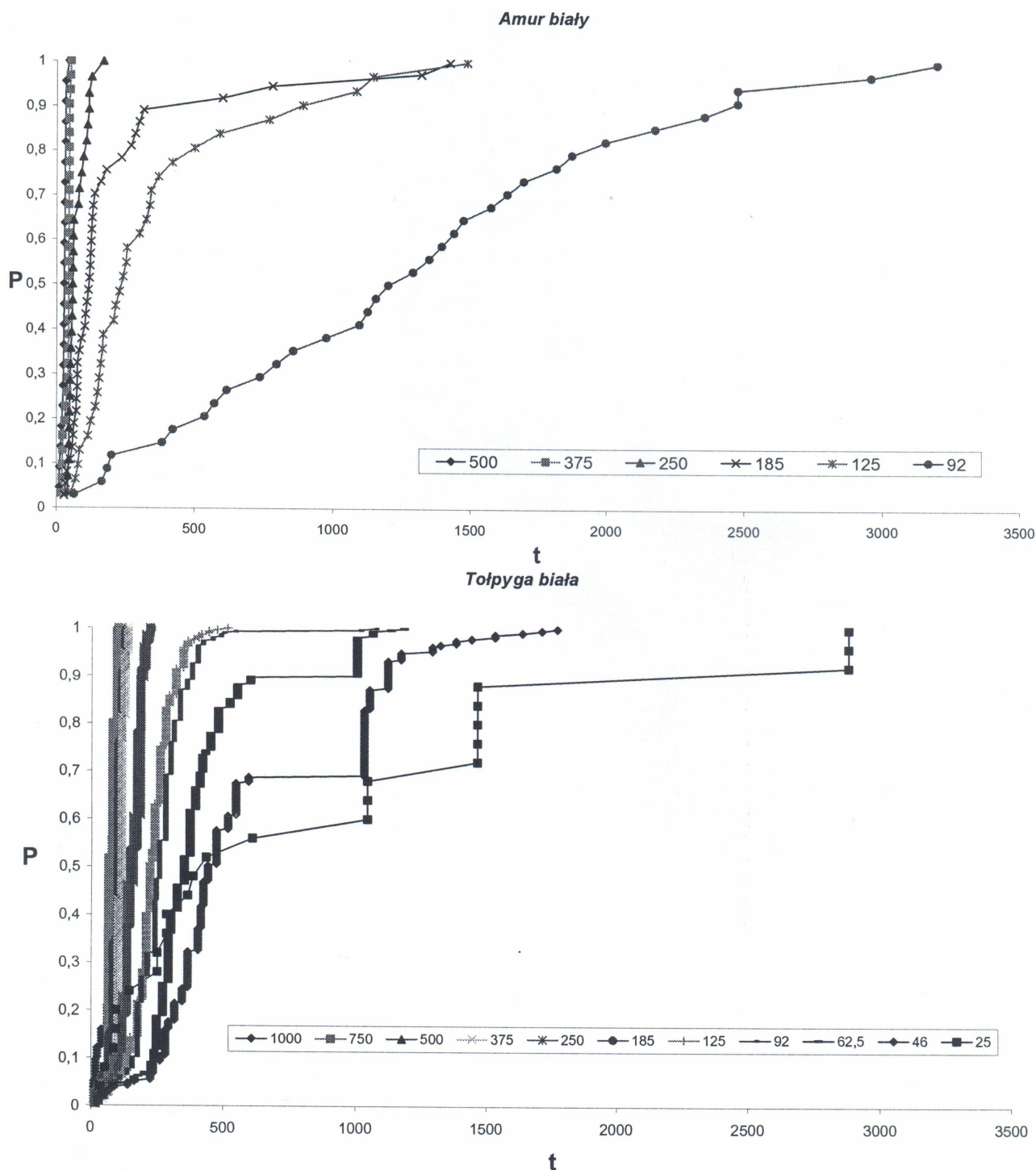
Prawdopodobieństwo rozwoju efektu letalnego zostało obliczone jako stosunek liczby osobników zmarłych w określonym czasie (n) do ogólnej ilości osobników danych gatunków ryb (N) w próbie $P = n/N$. Prawdopodobieństwo przeżywalności (Q) badanych osobników wynosi: $Q = 1 - P$. MLT - średni czas przeżywalności osobników był obliczony jako średnia arytmetyczna.

Wyniki badań

Badania wpływu efektu toksycznego jonów amonu na organizmy ryb przedstawiono na rysunku 1. Zwiększenie stałych stężeń substancji powoduje nieliniowy wzrost prawdopodobieństwa (P) rozwoju efektu letalnego u badanych osobników i zmniejszenie okresu czasu, w ciągu którego występuje dany efekt. Charakterystyczną cechą tego procesu jest to, że niezależnie od badanych stężeń toksykantu (46÷1000 mg/dm³) z czasem następuje zgon wszystkich osobników amura białego i larw tołpygi białej. Dla czebaczka amurskiego 100% letalny efekt badanych jonów rejestrowano tylko przy stężeniach 185÷1000 mg/dm³ i 200 mg/dm³. Kolejne mniejsze stężenia jonów doprowadzają do zwiększenia liczby żywych osobników eksperymentalnych. W przypadku stężeń 62÷125 mg/dm³ w ciągu czasu ekspozycji efekt letalny był obserwowany tylko u 13÷14% osobników; a przy 46 mg/dm³ u 4% osobników.

Czebaczek amurski





Rys. 1. Zależność prawdopodobieństwa efektu letalnego (P) od czasu (t [min]) jonów amonu ($1000 \div 25 \text{ mg/dm}^3$) u badanych gatunków ryb

Fig. 1. Probability of lethal effect (P) - time (t [min]) dependence of tested fish in water containing different concentrations of ammonium ions ($1000 \div 25 \text{ mg/dm}^3$)

Na podstawie tych doświadczeń można przypuszczać istnienie trzech stref koncentracyjnych ograniczonych stężeniami: $C_g = 0$, pierwszą graniczną - C_{g1} i drugą graniczną - C_{g2} :

- pierwszy zakres stężeń: stężenia od 0 do C_{g1} , gdzie nie rejestruje się efektu letalnego ($P = 0$), przy jakimkolwiek czasie doświadczenia;

- drugi zakres stężeń: stężenia od C_{g1} do C_{g2} - gdzie efekt letalny zachodzi tylko u części osobników badanych próbek ($0 < P < 1$);

- trzeci zakres stężeń: przy stężeniu większym od C_{g2} - gdzie wszystkie osobniki w próbkach badawczych giną w czasie doświadczenia. Różnica polega tylko na

dynamice czasowej zgonów osobników w próbkach (rys. 1). W trzeciej strefie stężeń rozkład czasu zgonów badanych zwierząt może być opisany jako rozkład wielkości przypadkowej [10, 11].

Rozważono prawidłowości zmian pierwszego krańcowego momentu rozkładu czasu efektu letalnego ($t_{sr,i}$) i pierwiastka kwadratowego drugiego centralnego momentu (S_i), w zależności od stężeń (C_i) w wodzie jonów amonu:

$$t_{sr,i} = \int_0^{\infty} t \cdot P_p dt \quad (1)$$

$$S_i = \left(\int_0^{\infty} (t_{sr,i} - t)^2 \cdot P_t dt \right)^{0.5} \quad (2)$$

wyznaczanych w próbkach jako:

$$t_{sr,i} = \sum_{j=1}^n \frac{t_j}{n} \quad (3)$$

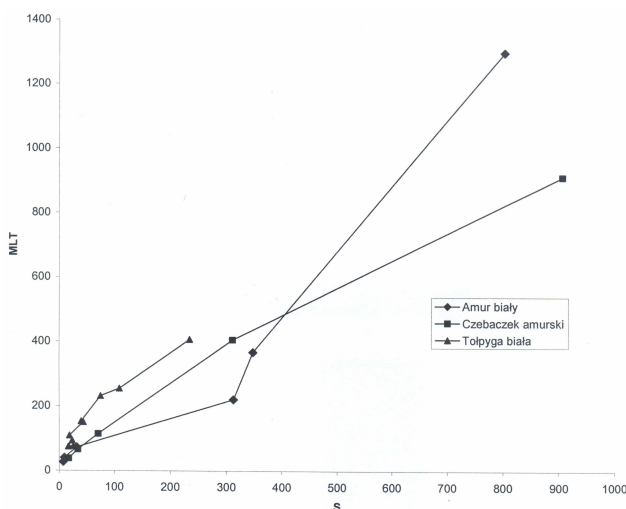
$$S_i = \left[\left(\sum_{j=1}^n t_j^2 - n t_{sr,i}^2 \right) / n \right]^{0.5} \quad (4)$$

W literaturze toksykologicznej wielkość $t_{sr,i}$ zwykle oznaczana jest jako MLT (*Mean Living Time*), a S_i jest odchyleniem standardowym średniego badanej próby [8]. Obydwie wielkości mogą być obliczone tylko w trzeciej strefie koncentracyjnej toksykantu. Jak widać z rysunku 2, orientacyjnie zależność wielkości MLT_i od S_i można ocenić jako wprost proporcjonalną:

$$MLT_i \approx AS_i \quad (5)$$

wtedy:

$$\frac{1}{A} = \frac{S_i}{MLT_i} \quad (6)$$



Rys. 2. Zależność między wartościami średniego czasu przeżywania (MLT [min]) a odchyleniem standardowym tego parametru (S [min]) u ryb badanych gatunków w warunkach obecności jonów amonu w wodzie

Fig. 2. Relationship between the values of the average mean life time (MLT [min]) of tested fish and the standard deviation of this parameter (S [min]) in the presence of ammonium ions in water

Ze statystyki wiadomo, że:

$$\frac{S_i}{MLT_i} = S(\ln MLT_i) = \frac{1}{A} \quad (7)$$

We współrzędnych półlogarytmicznych nachylenia krzywych ($P, \ln t$) powinny być niezależne od stężeń toksykantu. Zmieniają się tylko wielkości $\ln MLT_i$ i krzywe eksperymentalne równoległe przemieszczają się w lewo wzdłuż współrzędnej zmiennych niezależnych $\ln t$ ze zwiększeniem C_i . W związku z tym możemy przypuścić istnienie zależności między wielkościami MLT_i i C_i :

$$MLT_i = bC_i^m \quad (8)$$

wtedy:

$$\ln(MLT_i) = \ln b + m \cdot \ln C_i \quad (9)$$

Równanie (9) dopuszcza hiperboliczną formę (hiperbola (m)-potęgi) zależności między MLT_i i C_i .

Dla weryfikacji i uzasadnienia przypuszczenia o hiperbolicznej zależności między wartościami średniego czasu przeżywania ryb (MLT_i) i ich odchylenia standardowego (S_i) od stężeń (C_i) związku toksycznego w środowisku należy przeanalizować zasadnicze ewentualne formy zależności hiperbolicznych tego typu i dokonać analizy dyskryminacyjnej.

Opracowanie metody dyskryminacyjnej zależności „czas-stężenie-efekt”

Jak zaznaczono powyżej, istnieją dolne graniczne stężenia ksenobiotyków w środowisku (C_g), przy osiągnięciu których MLT_i w grupach badawczych dąży do nieskończoności.

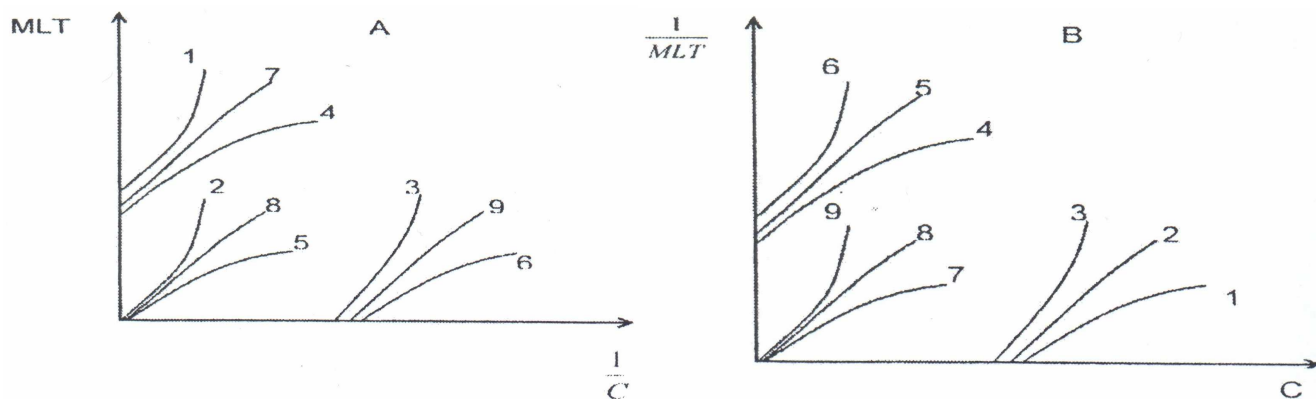
W związku z tym możemy przypuścić następującą formę funkcjonalnej (hiperbolicznej) zależności między wielkościami MLT_i, S_i, C_i :

$$\begin{cases} MLT_i - MLT_g = \frac{a}{C_i - C_g} \\ S_i - S_g = \frac{a'}{C_i - C_g} \end{cases} \quad (10)$$

gdzie: C_g i C'_g - stężenia graniczne ksenobiotyku, przy których MLT_i i $S_i \rightarrow \infty$; MLT_g i S_g - znaczenia graniczne MLT i S przy $C \rightarrow \infty$.

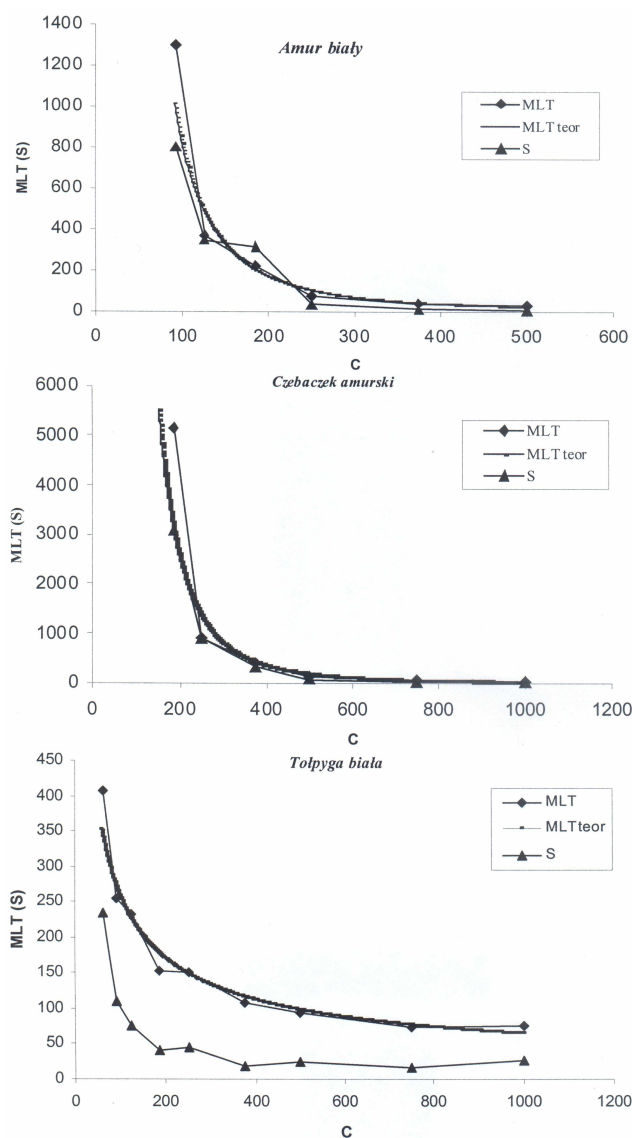
Graniczne wielkości (MLT_g, S_g, C_g, C'_g) mogą być większe, mniejsze lub równe zero. W zależności od ich wartości może być dziewięć wariantów równania (10) (rys. 3).

Do wykonania procedury dyskryminacyjnej proponujemy opracowaną przez nas analizę danych badawczych we współrzędnych ($1/MLT_i, C_i$ i $1/S, C_i$) oraz ($MLT_i, 1/C_i$ i $S_i, 1/C_i$). W zależności od formy otrzymanych krzywych ułożenia danych badawczych możemy odnieść typ zmian zachodzących w warunkach wykonanego eksperymentu do jednego z dziewięciu wariantów hiperbolicznych funkcjonalnych zależności przedstawionych na rysunku 3.



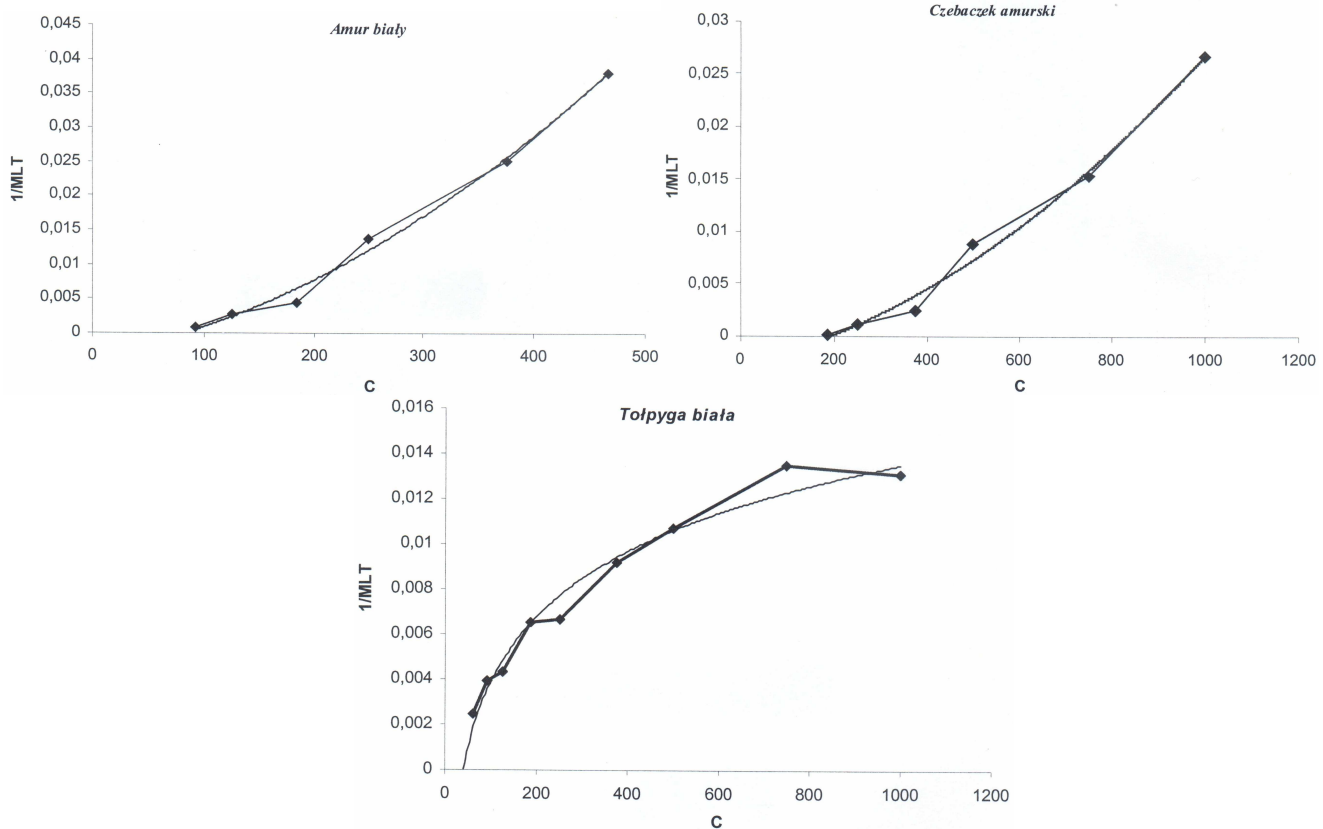
Rys. 3. Ocena jakościowa ewentualnych typów hiperbolicznych zależności między wielkościami MLT i C przy różnych wartościach czynników MLT_g i C_g oraz metoda dyskryminacyjna we współrzędnych (MLT, $1/C$) - wykres A i ($1/MLT$, C) - wykres B wymienionych typów hiperbol

Fig. 3. Qualitative assessment of the possible types of hyperbolic relationship between MLT and C values for different values of the MLT_g and C_g . Discrimination method in coordinates (MLT, $1/C$) - Fig. A and ($1/MLT$, C) - Fig. B of the listed types of hyperbolas



Rys. 4. Zmiany wartości średniego czasu przeżywania (MLT [min]) i jego odchylenia standardowego (S [min]) u ryb badanych gatunków w zależności od stężenia (C [mg/dm^3]) jonów amonu w wodzie

Fig. 4. The dependence between the average mean life time of fish value (MLT [min]), its standard deviation (S [min]) and the concentration (C [mg/dm^3]) of ammonium ions in water



Rys. 5. Zależność między wielkościami $1/MLT$ [min^{-1}] i C [mg/dm^3] u ryb badanych gatunków

Fig. 5. $1/MLT$ [min^{-1}] to C [mg/dm^3] relationship on tested fish

Z rysunku 4 wynika, że zmiany wielkości MLT i S u różnych gatunków ryb w warunkach obecności w środowisku ich przebywania jonów amonu w stałych, ale różnych stężeniach przedstawiają hiperboliczną funkcjonalną zależność.

Analiza dyskryminacyjna (rys. 5) danych badawczych okazała identyczność ich typów hiperbol, tj. 1 i 3 (rys. 3).

Dla wykonania pełnej matematycznej analizy danych badawczych potrzebne jest opracowanie modeli, które pozwalają dokonać obliczeń regresyjnych badanych procesów.

Opracowanie metody regresyjnej analizy danych badawczych zależności „czas-stężenie-efekt”

Według wcześniejszych przypuszczeń (równanie (10)) zależność między średnim czasem przeżywania organizmów (MLT) i stężeniem toksykantu w środowisku ich bytowania (C) jest funkcją hiperboliczną:

$$MLT_i - MLT_g = \frac{a}{C_i - C_g} \quad (11)$$

gdzie: a - stała > 0 , MLT_g i C_g - stałe, graniczne wartości czasu przeżywania i stężenia.

Jeżeli C_g jest większe od zera, to obecność w środowisku substancji o stężeniach mniejszych od C_g nie powoduje rozwoju efektów letalnych przy jakimkolwiek

czasie badania. W zakresie stężenia ksenobiotyku od zera do C_g trwałość życia osobników nie zmienia się. Jeżeli MLT_g jest większe od zera, to ta wielkość wyznacza czas graniczny przeżywania osobników, przy $C_i \rightarrow \infty$.

Jeżeli MLT_g jest mniejsze od zera, to przy wzroście stężenia ksenobiotyku do wielkości C_{max} , ($C_{max} = C_g - a/MLT_g$), wartość $MLT \rightarrow 0$, jego oddziaływanie przejawia się natychmiastowo.

Funkcjonalna zależność (11) jest nieliniowa i zawiera trzy poszukiwane stałe wielkości (MLT , C_g , a), które nie ulegają bezpośredniemu, analitycznemu wyznaczeniu. W celu wyznaczenia poszukiwanych wielkości - parametrów dynamiki oddziaływania letalnego ksenobiotyków na organizmy została zaproponowana metoda polegająca na:

I. Wyznaczeniu wielkości MLT_g i C_g efektu toksycznego z wykorzystaniem różnicowych równań.

Zapisujemy równanie (11) dla dwóch stężeń ksenobiotyku C_i i C_j i przekształcamy je w następujący sposób:

$$\begin{cases} (MLT_i - MLT_g) \cdot (C_i - C_g) = a \\ (MLT_j - MLT_g) \cdot (C_j - C_g) = a \end{cases} \quad (12)$$

Odejmujemy od pierwszego równania układu (12) drugie i dokonujemy przekształcenia:

$$C_i MLT_i - C_j MLT_j - MLT_g (C_i - C_g) - C_g (MLT_i - MLT_j) = 0 \quad (13)$$

Istnieją cztery warianty transformacji wzoru (13) do liniowego trójmianu:

1. Wzór (13) dzielimy na $(C_i - C_j)$ i dokonujemy przekształcenia:

$$\frac{C_i \text{MLT}_i - C_j \text{MLT}_j}{C_i - C_j} = C_g \left(\frac{\text{MLT}_i - \text{MLT}_j}{C_i - C_j} \right) + \text{MLT}_g \quad (14)$$

$$y_{i,j} = ax_{i,j} + b$$

Ten wariant przekształcenia (13) jest przeważający, podobnie jak wielkości C_i i C_j są niezależnymi zmiennymi.

2. Równanie (13) dzielimy przez $(\text{MLT}_i - \text{MLT}_j)$ i dokonujemy przekształcenia:

$$\frac{C_i \text{MLT}_i - C_j \text{MLT}_j}{\text{MLT}_i - \text{MLT}_j} = \text{MLT}_g \left(\frac{C_i - C_j}{\text{MLT}_i - \text{MLT}_j} \right) + C_g \quad (15)$$

$$y_{i,j} = ax_{i,j} + b$$

3. Równanie (13) po kolei dzielimy przez $(C_i \text{MLT}_i - C_j \text{MLT}_j)$ i przez C_g , po czym dokonujemy przekształcenia:

$$\frac{\text{MLT}_i - \text{MLT}_j}{C_i \text{MLT}_i - C_j \text{MLT}_j} = \frac{1}{C_g} - \frac{\text{MLT}_g}{C_g} \left(\frac{C_i - C_j}{C_i \text{MLT}_i - C_j \text{MLT}_j} \right) \quad (16)$$

$$y_{i,j} = ax_{i,j} + b$$

4. Równanie (13) po kolei dzielimy przez $(C_i \text{MLT}_i - C_j \text{MLT}_j)$ i przez (MLT_g) , po czym dokonujemy przekształcenia:

$$\frac{C_i - C_j}{C_i \text{MLT}_i - C_j \text{MLT}_j} = \frac{1}{\text{MLT}_g} - \frac{C_g}{\text{MLT}_g} \left(\frac{\text{MLT}_i - \text{MLT}_j}{C_i \text{MLT}_i - C_j \text{MLT}_j} \right)$$

$$y_{i,j} = ax_{i,j} + b \quad (17)$$

Przy obliczeniu wielkości $(y_{i,j})$ i $(x_{i,j})$ należy pamiętać, że $i \neq j$. Jeżeli wykonano badanie, w którym otrzymano (n) par znaczeń wielkości $(\text{MLT}$ i C): $(\text{MLT}_1, C_1; \text{MLT}_2, C_2; \dots; \text{MLT}_n, C_n)$, to na skutek obliczeń wykonanych odpowiednio proponowanymi wariantami opracowanej metody (1-4), równania (14-17) będą do dyspozycji $(n-1) n/2$ par znaczeń $y_{i,j}$ i $x_{i,j}$, które mogą posłużyć do regresyjnego (metodą MNK) wyznaczania wartości wielkości C_g i MLT_g .

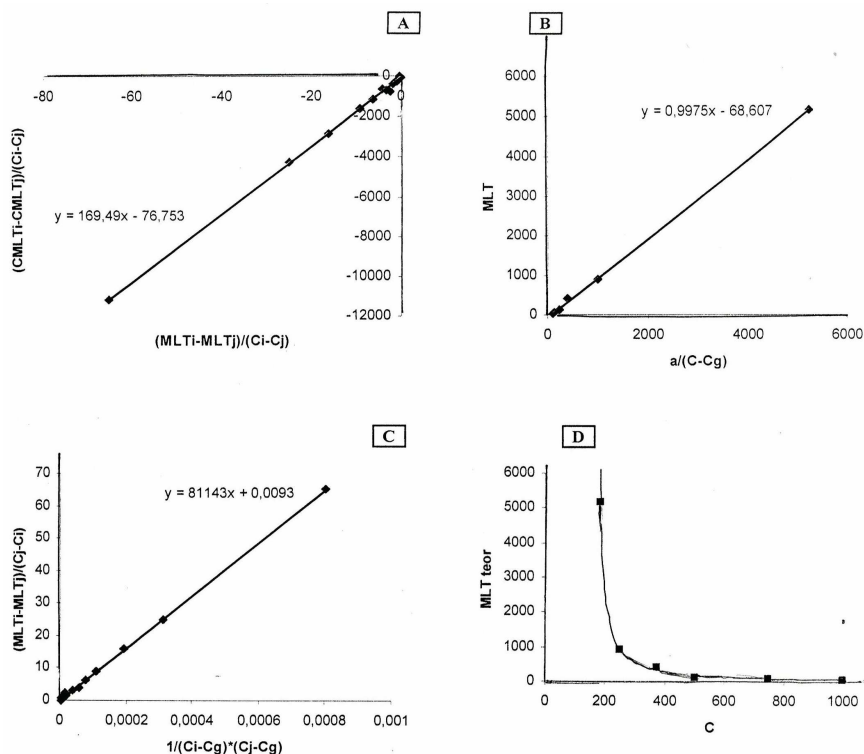
Jeżeli można przypuszczać, że dane badawcze odzwierciedlają dynamikę więcej niż jednego efektu (np.: ostre i przewlekłe oddziaływanie mające w swojej zasadzie różne mechanizmy), to racjonalna jest analiza nie każdej kombinacji $(n-1) n/2$, ale tylko kolejnych ich par: (1 i 2, 2 i 3, 3 i 4 itd.). Jeżeli to przypuszczenie jest uzasadnione, to na wykresie wyraża się dwiema liniami prostymi.

II. Wyznaczeniu wielkości a i MLT_g .

Wyznaczwszy metodą analizy regresyjnej wartości C_g i MLT_g , obliczamy odpowiednie wartości $(\text{MLT}_i - \text{MLT}_g)$ i $(C_i - C_g)$ i wykorzystujemy równanie (10) dla dalszej ich analizy regresyjnej:

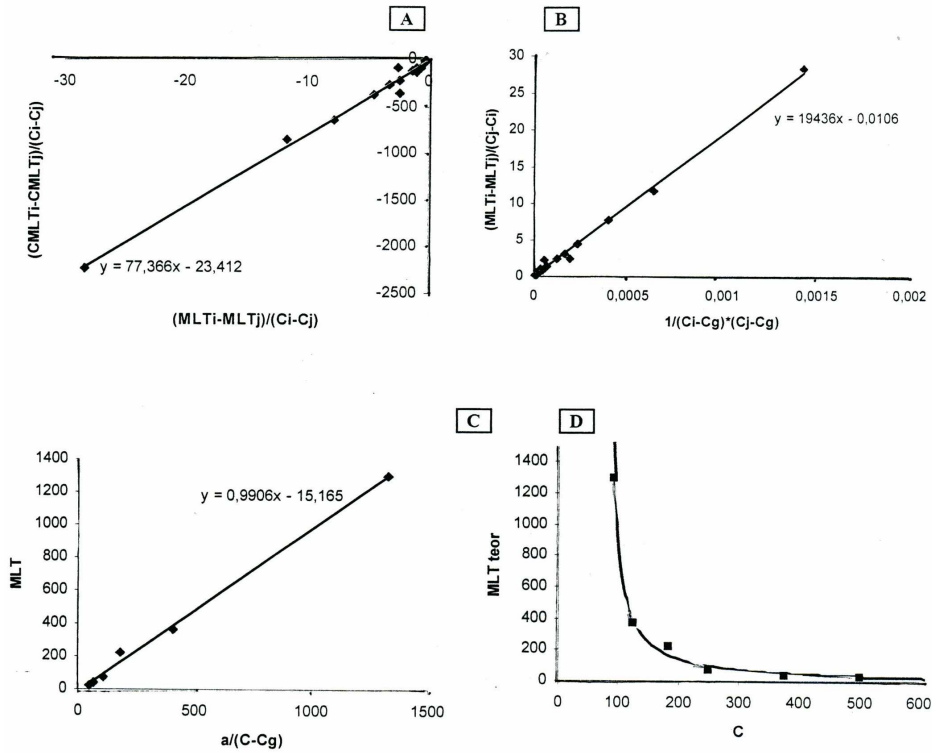
$$(\text{MLT}_i - \text{MLT}_g) = a(C_i - C_g)^{-1} \quad (18)$$

$$y_{i,j} = ax_{i,j}$$



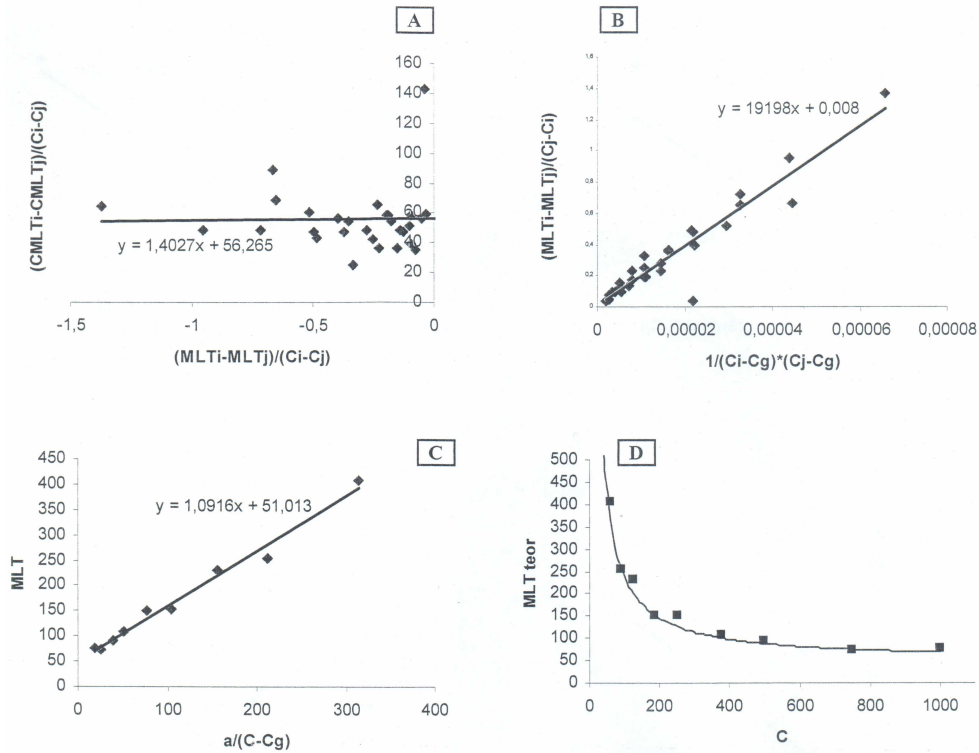
Rys. 6. Analiza danych badawczych - wartości MLT w zależności od C według równań (14)-(17) (A, B, C) oraz zestawienie danych eksperymentalnych (punkty) i teoretycznych (linia krzywa) dynamiki efektu toksycznego u osobników czebaczka amurskiego

Fig. 6. Analysis of research data - relationship between of MLT values and C by the equations (14)-(17) (A, B, C) and a comparison of experimental data (points) and theoretical (line graph) dynamics of toxic effects on *Pseudorasbora parva*



Rys. 7. Analiza danych badawczych - wartości MLT w zależności od C według równań (14)-(17) (A, B, C) oraz zestawienie danych eksperymentalnych (punkty) i teoretycznych (linia krzywa) dynamiki efektu toksycznego u osobników *Ctenopharyngodon idella*

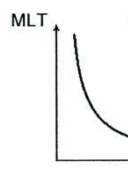
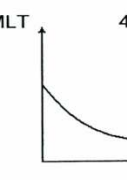
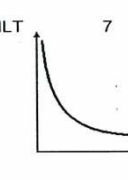
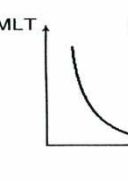
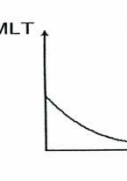
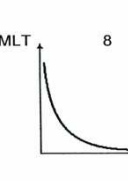
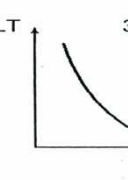
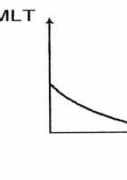
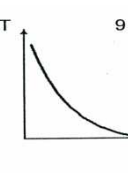
Fig. 7. Analysis of research data - relationship between of MLT values and C by the equations (14)-(17) (A, B, C) and a comparison of experimental data (points) and theoretical (line graph) dynamics of toxic effects on *Ctenopharyngodon idella*



Rys. 8. Analiza danych badawczych - wartości MLT w zależności od C według równań (14)-(17) (A, B, C) oraz zestawienie danych eksperymentalnych (punkty) i teoretycznych (linia krzywa) dynamiki efektu toksycznego u osobników larw tołpygi białej

Fig. 8. Analysis of research data - relationship between of MLT values and C by the equations (14)-(17) (A, B, C) and a comparison of experimental data (points) and theoretical (line graph) dynamics of toxic effects on *Hypophthalmichthys molitrix*

Tabela 1. Ocena jakościowa ewentualnych typów hiperbolicznych zależności między wielkościami MLT i C przy różnych wartościach czynników MLT_g i C_g
 Table 1. Qualitative assessment of the possible types of hyperbolic relationship between MLT and C for different values of the factors MLT_g and C_g

Wielkości graniczne	$C_g > 0$	$C_g < 0$	$C_g = 0$
$MLT_g > 0$			
$MLT_g = 0$			
$MLT_g < 0$			

Z równania (18) metodą regresyjną wyznaczamy wartość (a). Jeżeli wielkości ($y_{i,j}$) i ($x_{i,j}$) rozmieszczone są w taki sposób, że precyzyjne wyznaczenie wartości (MLT_g) jest wątpliwe (patrz dane doświadczalne czebaczka amurskiego), to konieczne jest ograniczenie się do wyznaczenia tangensa kąta nachylenia regresji (C_g). Następnie obliczwszy wartości $(C_i - C_g)^{-1}$, trzeba wykonać analizę regresyjną danych badawczych odpowiednich do anamorfozy równania (10):

$$MLT_i = a(C_i - C_g)^{-1} + MLT_g \quad (19)$$

$$y_{i,j} = ax_{i,j} + b$$

i obliczyć wielkości (a) i (MLT_g) jako zależne i niezależne czynniki równania (19).

Przedstawiona metoda może być w pełni zastosowana dla analizy zmian wielkości odchyłań standardowych (S_i) w zależności od stężenia toksykantu w środowisku. W związku z tym opracowana metoda pozwala wykonać pełny matematyczny opis skutków badań danego typu.

Dane badawcze dynamiki zgonów czebaczka amurskiego, amura białego i tołpygi białej, które przedstawiono na rysunkach 6-8, zostały poddane opracowaniu według równań przedstawionych powyżej. Temu opracowaniu poddawane były nie tylko wielkości MLT_i , ale i ich standardowe odchylenia S_i . Obliczone wartości parametrów hiperbolicznych zmian MLT i S w zależności od stężeń jonów amonu w wodzie u ryb badanych gatunków przedstawiono w tabelach 1-3.

Analiza danych badawczych wykazała kilka prawidłowości. Wielkość C_g , charakteryzująca koncentracyjną strefę bezpiecznego przetrwania organizmów gatunku w obecności środka zanieczyszczającego środowisko, największa jest u czebaczka amurskiego,

najmniejsza u tołpygi białej (tab. 1). Czebaczek amurski jest pospolitym gatunkiem, szkodnikiem hodowli stawowych ryb, przystosowanym do rozmaitych warunków bytowych.

Tabela 2. Wartości parametrów dynamiki zmian wielkości MLT efektu letalnego u ryb badanych gatunków w zależności od obecności różnych stężeń jonów amonu w środowisku

Table 2. Parameters of the dynamics of change in the level MLT of lethal effects on fish, depending on the presence of different concentrations of ammonium ions in the environment

Parametry /Gatunek	C_g [mg/dm ³]	MLT_g [min]	a	C_{max} [mg/dm ³]	Typ hiperboli
Czebaczek amurski	169,5	68,607	81143	1352,2	3
Amur biały	77,36	15,165	19436	1359,0	3
Tołpyga biała	1,4	51,013	19198	-	1

Tabela 3. Wartości parametrów dynamiki zmian wielkości (S) efektu letalnego u ryb badanych gatunków, w zależności od obecności różnych stężeń jonów amonu w środowisku

Table 3. Parameters of the dynamics of change in the level (S) of lethal effects on fish, depending on the presence of different concentrations of ammonium ions in the environment

Parametry /Gatunek	C_g [mg/dm ³]	S_g [min]	a	C_{max} [mg/dm ³]	Typ hiperboli
Czebaczek amurski	155,72	129,43	93072	874,8	3
Amur biały	69,07	5,86	16225	2837,3	3
Tołpyga biała	48,7	21,96	2904	-	1

Hiperboliczne zmiany MLT i S u gatunków czebaczka amurski i amur biały (rys. 4, 6 7 i tab. 1 i 2) zachodzą odpowiednio do trzeciego typu hiperboli (rys. 5). Dlatego możemy obliczyć stężenia jonów amonu, przy których występowanie efektu toksycznego odbywa się (teoretycznie) momentalnie (C_{max}). Wartości C_{max} obliczane dla czebaczka amurskiego i amura białego wynoszą odpowiednio 1352

i 1359 mg/dm^3 , analogicznie przedstawiają się dla obliczeń ($S-C_p$): 874,8 i 2837,3. Dlatego strefa stężeń jonów amonu $875 \div 2837 \text{ mg/dm}^3$ powoduje natychmiastowe katastrofalne skutki w funkcjach życiowych organizmów tych gatunków.

Dynamika efektu toksycznego różnych stężeń jonów amonu na organizmy tołpygi białej odpowiada pierwszemu typowi hiperboli (rys. 5). Dlatego przy dużych stężeniach jonów amonu średni czas przetrwania osobników tego gatunku skraca się do wartości 51 minut (rys. 4, 8). Strefa stężeń przetrwania bezpiecznego osobników tołpygi jest najmniejszą: $1,4 \div 48,7 \text{ mg/dm}^3$ (tabele 1-3).

Wnioski

Wykonane doświadczenia wykazały możliwość oceny dynamiki efektów toksycznych jonów amonu na organizmy ryb różnych gatunków; oszacowanie ich czułości, odporności na działanie toksykantu. Zaproponowane metody analizy dyskryminacyjnej pozwalają jakościowo oszacować typ dynamiki efektu toksycznego, opracowane metody regresyjne dają możliwość ilościowego obliczenia parametrów zachodzących procesów. Organizm czebaczka amurskiego wykazał się największą odpornością oddziaływania jonów amonu, a osobniki tołpygi białej - największą czułością na ich obecność w wodzie.

Literatura

- [1] Pattee O.H., Fellows V.L. i Bounds D.L.: Animal species endangerment: The role of environmental pollution. Handbook of Ecotoxicology, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton 2003, 1237-1253.
- [2] Alloway B.J. i Ayres D.C.: Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. WN PWN, Warszawa 1999.
- [3] Havens K.E., Fukushima T., Xie P., Iwakuma T., James R.T., Takamura N., Hanazato T. i Yamamoto T.: Environ Pollut., 2001, **111**, 263-272.
- [4] Lee J.H., Choi K.W. i Arega F.: Mar. Pollut. Bull., 2003, **47**, 202-210.
- [5] Rouse J.D., Bishop C.A. i Struger J.: Environ. Health Perspect., 1999, **107**, 799-803.
- [6] Snellinx Z., Nepovim A., Taghavi S., Vangronsveld J., Vanek T. i van der Lelie D.: Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 2002, **9**, 48-61.
- [7] Greenhalgh S. i Faeth P.: Sci. World J., 2001 (Suppl. 2), 976-983.
- [8] Walter C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M. i Peakall D.B.: Podstawy ekotoksykologii. WN PWN, Warszawa 2002.
- [9] Zakrzewski S.F.: Podstawy toksykologii środowiska. WN PWN, Warszawa 1997.
- [10] Tichonow W.I.: Radiotechnika statystyczna [Статистическая радиотехника]. Radio i Łączność, Moskwa 1982.
- [11] Kafarow W.W.: Metody cybernetyki w chemii i technologii chemicznej [Методы кибернетики в химии и химической технологии]. Chimia, Moskwa 1985.
- [12] Stanton A. Glantz: Primer of biostatistics. McGraw-Hill, New York. 1994.

Ewa Janus* i Eugeniusz Milchert**

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. K. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
fax 91 449 43 65
*tel. 91 449 45 84
email: Ewa.Janus@ps.pl
**tel. 91 449 48 55
email: Eugeniusz.Milchert@ps.pl

**TOWAROZNAWCZE ZNACZENIE
ŚRODKÓW ANTYSEPTYCZNYCH I DEZYNFEKCYJNYCH****ANTISEPTICS AND DISINFECTANTS - COMMODITY ASPECTS**

Abstrakt: Dokonano przeglądu najważniejszych środków antyseptycznych i dezynfekcyjnych stosowanych do odkażania skóry, pomieszczeń, urządzeń itp. Przedstawiono postacie handlowe, nazwy preparatów oraz stężenia, w których te środki występują w sprzedaży.

Słowa kluczowe: środki antyseptyczne, środki dezynfekcyjne

Abstract: Review of most popular antiseptics and disinfectants, used to disinfection and sterilization of skin, objects, compartments and others is presented. Formulation forms, products names and concentrations of these agents in the purchased products are reviewed.

Keywords: antiseptics, disinfectants

Środki antyseptyczne i dezynfekcyjne odgrywają ważną rolę w życiu współczesnego człowieka. W przeszłości ich brak był przyczyną wielu epidemii i zgonów, spowodowanych nieodkażaniem narzędzi chirurgicznych czy pomieszczeń szpitalnych. Środki te są obecnie w powszechnym użyciu nie tylko w służbie zdrowia i weterynarii, ale i w zakładach produkcyjnych, zwłaszcza przemysłu spożywczego, w punktach sprzedaży, pomieszczeniach inwentarskich, zakładach użyteczności publicznej i mieszkaniach. Aby mówić o środkach antyseptycznych i dezynfekcyjnych, należy wyjaśnić same pojęcia. W rzeczywistości obserwuje się, że są to pojęcia wzajemnie przenikające się i uzupełniające [1-4].

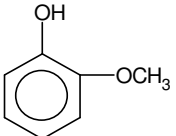
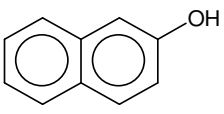
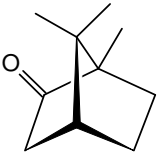
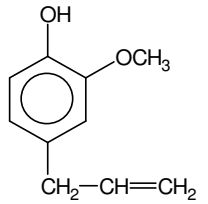
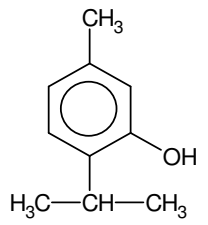
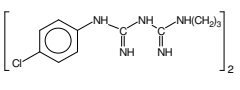
Przez środki antyseptyczne (z grec. *antiseptis* - zapobieganie gniciu) należy rozumieć substancje chemiczne zapobiegające zakażeniom i rozwojowi chorób przez niszczenie lub hamowanie rozmnażania drobnoustrojów chorobotwórczych, takich jak: bakterie, wirusy, pierwotniaki, glony i niektóre grzyby [2, 4]. Stosuje się je do odkażania skóry, ran, błon śluzowych nosa, gardła, narządów płciowych. Działaniem antyseptycznym jest również poddawanie narzędzi lub przedmiotów działaniu podwyższonej temperatury przez np. gotowanie w wodzie, działanie pary wodnej, wyżarzanie w płomieniu palnika.

Szerszym pojęciem jest dezynfekcja (z p. łac. *deinfectio* - odkażanie), która oznacza działania technologiczne o charakterze odkażającym. Celem dezynfekcji jest usunięcie wszystkich drobnoustrojów i ich form przetrwalnikowych oraz zapobieganie ich wtórnemu rozwojowi za pomocą metod fizycznych, jak gotowanie w wodzie, działanie pary wodnej pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, działanie gorącym powietrzem, opalanie nad płomieniem, naświetlanie promieniowaniem UV lub rentgenowskim lub z użyciem określonych związków chemicznych. Dezynfekcja oznacza więc również uzyskanie warunków antyseptycznych i obejmuje swoim działaniem także przedmioty i powierzchnie użytkowe. Polega więc też na niszczeniu drobnoustrojów w pomieszczeniach, w tym na: meblach, ścianach, podłodze, urządzeniach sanitarnych, w środowisku przyrodniczym, jak wody, gleba, a także na takich przedmiotach, jak urządzenia klimatyzacyjne, instrumenty i sprzęty medyczne.

Związki o działaniu antyseptycznym i dezynfekcyjnym mają za zadanie zniszczenie mikroorganizmów bez uszkodzenia urządzeń, przedmiotów i wyższych istot żywych. Najczęściej stosowane środki antyseptyczne zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Najczęściej stosowane środki antyseptyczne

Table 1. The most commonly used antiseptics

Lp.	Nazwa	Wzór chemiczny	Rodzaj działania	Zastosowania
1	Formalina, około 35÷40% roztwór formaldehydu w wodzie, stabilizowany 1% metanolu	HCHO	Przeciwbakteryjne, przeciwgrzybiczne, pierwotniakobójcze, denaturuje białko, działa na wszystkie mikroorganizmy	1. konserwacja tkanek preparatów anatomicznych (stężenia ~5%) 2. dezynfekcja pomieszczeń i przedmiotów 3. działanie przeciwropne
2	Kwas mrówkowy	HCOOH	Przeciwgrzybiczne, pierwotniakobójcze	1. konserwant E236 (soki, przeciery owocowo-warzywne, ryby) 2. środek rozgrzewający przeciwreumatyczny, przeciartretyczny (roztwory w etanolu 1÷10% wag.)
3	Gwajakol		Przeciwbakteryjne, przeciwgrzybiczne, pierwotniakobójcze	1. konserwant 2. zwalczanie pasożytów (stężenie 0,02÷0,05% wag.)
4	Beta-naftol		Przeciwbakteryjne, przeciwnilne	1. odkażanie skóry i ran (stężenie roztworu wodno-alkoholowego 0,5÷1,0% wag.) 2. leczenie łuszczycy, trądziku, usuwanie świerzbu, jako lek wycofany z użycia ze względu na zatrucia
5	Kamfora 1,7,7-trimetylodicyklo-(1,2,2)-heptanon-2		Przeciwbakteryjne, przeciwnilne, przeciwbólowe, przeciwozoczowe	1. odkażanie ran, oparzeń skóry (10% wag. w etanolu) 2. podana wewnętrznie pobudza centralny układ nerwowy
6	Eugenol 4-allylo-2-metoksyfenol		Przeciwbakteryjne, znieczulające, przeciwnilne, odwadniające	1. składnik past do zębów, cementów stomatologicznych 2. odkażanie skóry, błon śluzowych, ropni
7	Tymol 1-metylo-3-hydrokso-4-izopropylbenzen		Przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, pierwotniakobójcze, przeciwozoczowe przeciwnilne, przeciwropne	1. odkażanie skóry, ran, błon śluzowych, kanałów zębowych 2. naturalne stymulatory wzrostu zwierząt
8	Chlorheksydyna 1,1-heksametylenobis[5-(4-chlorofenyl)diguanidyna]		Przeciwbakteryjne, bakteriostatyczne	1. odkażanie jamy nosowej, przewodów słuchowych, skóry (roztwór 1% w wodzie), dróg moczowych, ran, narzędzi medycznych, materiałów opatrunkowych 2. składnik past do zębów, zwalczanie stanów zapalnych jamy ustnej, niszczenie bakterii próchnicotwórczych. Zabiegi chirurgiczne na przyzębiu.
9	Monosiarczan(VIII) potasu	KHSO ₅	Przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, grzybobójcze, pierwotniakobójcze	1. dezynfekcja placówek medycznych i pomieszczeń 2. profilaktyka przed schorzeniami u zwierząt

Antyseptyki o ograniczonym zastosowaniu to: chloramina B i T, barwniki tryfenylometanowe i akrydynowe, azotan srebra, fluorokrzemiany sodu i potasu, 8-hydroksychinolina, octan glinu.

Do uniwersalnych, bardzo prostych środków antyseptycznych należą: alkohol etylowy, propylowy, spirytus salicylowy (2÷5% mas. kwasu salicylowego

w alkoholu etylowym). Stosuje się je do szybkiej dezynfekcji rąk, skóry, błon śluzowych, narzędzi chirurgicznych, przedmiotów.

Do najczęściej stosowanych środków dezynfekcyjnych (odkażających) należą: chlor, chloraminy, ditlenek chloru, chloran(I), chloran(III) i chloran(VII) sodu, wapno chlorowane, chloroheksydyna, ozon, jodyna, chlorowe pochodne fenolu i krezoli, aldehyd mrówkowy, octowy, glutarowy, alkohol etylowy, izopropylowy, mydła, kationowe związki powierzchniowo czynne, krezole, rezorcyna, fiolet krystaliczny i inne barwniki tryfenylometanowe, fuksyna, zieleń malachitowa, nadtlenek wodoru, nadmanganian potasu, kwas nadoctowy, kwasy i zasady.

Wśród często stosowanych środków dezynfekcyjnych ważne miejsce zajmuje wodorotlenek sodu (NaOH - soda żrąca). Stosuje się go w postaci roztworów o stężeniu 1÷2% mas., nasycających maty dezynfekcyjne w pomieszczeniach gospodarskich i miejscach wstępu do regionów zapowietrzonych wirusami, np. ptasiej grypy.

Poniżej przedstawiono najczęściej stosowane środki antyseptyczne z określeniem ich zastosowania w roli dezynfektantów [2, 4-8]. Im większe jest stężenie i dłuższy czas działania środka, tym większa jest jego skuteczność w niszczeniu drobnoustrojów. Te same związki mogą być stosowane jako antyseptyki i zwykle przy większym stężeniu jako dezynfektanty. Brak uniwersalnego środka dezynfekcyjnego i antyseptycznego, nadającego się do wszelkich zastosowań, powoduje wprowadzanie na rynek preparatów wieloskładnikowych. Dzięki temu znacznie rozszerza się spektrum ich działania. O doborze środka dezynfekcyjnego, obok skuteczności działania, decyduje obecnie również łatwość biodegradacji i bezpieczeństwo użycia.

Antyseptyki i dezynfektanty jodowe

Wśród preparatów jodowych (jodoforów) o działaniu antyseptycznym obecnie mają znaczenie roztwory jodu o stężeniu 3÷10% mas. w 70 lub 95% alkoholu etylowym, popularnie nazywane jodyną. Stosuje się je do odkażenia skóry wokół ran. Znaczenie ma również rozcieńczony wodny roztwór jodu w jodku potasu - płyn Lugola (1 część masowa jodu + 2 cz. mas. jodku potasu + 97 cz. mas. wody destylowanej) oraz 1÷2% roztwory jodu w wodzie. Można stosować je bezpośrednio na ranę. Znany jest również 10% roztwór wodny kompleksu jodu z poliwinylpirolidonem o wydłużonym działaniu antyseptycznym (PV Jod, 10%, HASCO-LEK; Polodina R, 10%, POLON), a także kremy i maści zawierające ten kompleks, stosowane przy zapobieganiu i leczeniu zakażeń skóry (Betadine, 10%, maść, EGIS Pharmaceuticals; PV Jod krem, 10%, HASCO-LEK; Polseptol maść 10%, GLAXO Wellcome).

Do dawniej stosowanych środków antyseptycznych należy zaliczyć jodoform. Silne działanie toksyczne w odniesieniu do ludzi i zwierząt zadecydowało o jego wycofaniu z użycia.

Preparaty jodowe stosuje się również jako środki dezynfekcyjne (odkażające). Roztwory jodu w wodzie, obok I₂, zawierają kwas jodowy HIO, który wykazuje dużą skuteczność w niszczeniu wirusów, cyst pierwotniaków

chorobotwórczych oraz bakterii. Roztwory jodu w połączeniu z kwasem fosforowym i alkoholem izopropylowym (Jodoseptan, 3%, SEPTOMA) stosuje się do niszczenia wirusów, bakterii, grzybów chorobotwórczych, zwłaszcza na powierzchniach gładkich, pozbawionych związków organicznych. Uniwersalność zastosowań jodu wynika z jego działania na wszystkie rodzaje drobnoustrojów - bakterie, grzyby, prątki gruźlicy.

Roztwory jodu i środka powierzchniowo czynnego w wodzie z dodatkiem kwasu fosforowego(V) i siarkowego(VI) (Rapid, PFIZER AHG; FAM30, producent NorDen) stosuje się do dezynfekcji pomieszczeń zwierząt hodowlanych - mat dezynfekcyjnych i basenów przejazdowych, wyposażenia weterynaryjnego i zootechnicznego oraz środków transportu, a także do sanityzacji wody. Roztwory jodu w alkoholu etylowym (Jodosan, BRENNTAG) znalazły zastosowanie do dezynfekcji rąk.

Preparaty jodowe nie mogą być stosowane w temperaturach powyżej 40°C ze względu na sublimację jodu. Inną ich wadą jest działanie korozyjne w odniesieniu do powierzchni metali.

Antyseptyki i dezynfektanty chlorowe

Tę grupę tworzy chlor molekularny i związki zdolne do uwalniania aktywnego chloru, jak chloran(I) i chloran(VII) sodu lub wapnia, ditlenek chloru, chloramina T i B, sól sodowa kwasu dichloroizocyjanurowego, chlorheksydyna. Ogólną zaletą tej grupy związków jest największa aktywność wirusobójcza, sporobójcza, duża grzybobójcza i bakteriobójcza, w odniesieniu do wszystkich rodzajów bakterii. W zależności od stężenia wykazują jednak działanie korozyjne i odbarwiające.

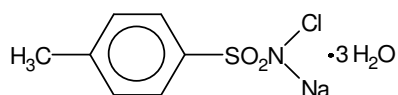
Chlor molekularny jest niewątpliwie najprostszym środkiem odkażającym, stosowanym do dezynfekcji wody pitnej, basenów kąpielowych, ścieków.

Podłogi ceramiczne, toalety, łazienki, zbiorniki na śmieci najczęściej dezynfekuje się chloranem(I) sodu lub wapnia. W powszechnym obrocie handlowym znajdują się takie środki, jak: ACE (PROCTER&GAMBLE), Domestos (UNILEVER), Clorox (CLOROX), Savo (BOCHEMIE).

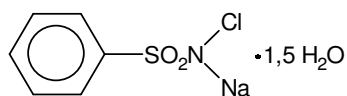
Wśród powszechnie używanych antyseptyków ważną rolę odgrywa obecnie **chlorheksydyna** (tab. 1). Wykazuje ona silne działanie bakteriobójcze i bakteriostatyczne w odniesieniu do wszystkich rodzajów bakterii. Ten czynny biologicznie związek formuluje się w postaci roztworów wodnych lub alkoholowych (Disteryl 1,5%, Abacil 15%, POLFA, Łódź), (Hibisol, 0,5%, ASTRAZENEA), (Hibitane 5% Concentrate, BIOGLAN), (Chlorohex, 0,4%, GEISTLICH) do przemywania ran, niszczenia drobnoustrojów w szpitalnictwie podczas mycia rąk, pęcherza moczowego, narządów płciowych, materiałów opatrunkowych w połączeniu z parafiną. Inne formy użytkowe to maści (Vita-Merfen, NOVARTIS), kremy (Bepanthen Plus 0,5%, ROCHE) żele, emulsje (Prosavon, BOCHEMIE). Wchodzi również w skład wielu past do zębów, płynów do płukania jamy ustnej, gardła, w celu

zapobiegania próchnicy, zwalczania nieprzyjemnej woni z ust, stanów zapalnych przyzębia (Corsodyl 0,1%, GlaxoSmithKline). W postaci 0,5% roztworu w 2-propanolu diglukonian chlorheksydyny (Incidin, ECOLAB) jest stosowany na basenach kąpielowych do dezynfekcji stóp.

Chloramina T (*p*-toluenosulfochloroamid sodowy) i **chloramina B** (benzenosulfochloroamid sodowy) również działają antyseptycznie.



Chloramina T



Chloramina B

Wymienione chloraminy w przypadku większych stężeń stosuje się do odkażania. Ich działanie polega na uwalnianiu chloru po rozcieńczeniu wodą, stąd mają także znaczenie w warunkach katastrofy o charakterze masowym (trzęsienia ziemi), do niszczenia drobnoustrojów w wodzie, na urządzeniach sanitarnych, powierzchniach ceramicznych, plastikowych i szklanych, rękach, podczas prania bielizny i wyposażenia szpitalnego. Preparaty zawierające chloraminy, np.: Chloramin T, Chloramin B, producent BOCHEMIE, Clorina, Trichloror, producent LYSOFORM, zalecane są do dezynfekcji powierzchni w służbie zdrowia i higienie komunalnej oraz w praktyce weterynaryjnej i przemyśle spożywczym.

Manganian(VII) potasu (KMnO₄)

Jest to antyseptyk o działaniu utleniającym, używany w postaci roztworów wodnych, o stężeniach 0,02÷4% mas. Roztwory te stosuje się do przemywania ran (0,5÷4% mas.), płukania jamy ustnej, gardła, nosa, uszu, narządów płciowych (0,02÷0,1% mas.), odkażania skóry (0,1% mas.). Stosowanie go w postaci tak rozcieńczonych roztworów wymaga jednak dłuższego czasu działania.

Woda utleniona

Woda utleniona jest 3% roztworem nadtlenu wodoru - H₂O₂ i należy do słabych środków antyseptycznych. Pod wpływem enzymów - katalaz, a także wielu innych czynników (szorstka powierzchnia, metale lub jony metali ciężkich, podwyższona temperatura) rozpada się z wydzieleniem tlenu i wody. Tlen ten działa antyseptycznie w odniesieniu do wielu bakterii i grzybów. Wodę utlenioną stosuje się do przemywania ran, oczyszczania i wybielania skóry oraz tkanin. Roztwory o stężeniu 30% mas. stosuje się w stomatologii do oczyszczania kanałów zębowych. Takie roztwory jednak silnie drażnią tkanki.

Nadtlenek wodoru w kombinacji ze związkami amoniowymi stosowany jest do dezynfekcji jednofazowej

i mycia zmywalnych powierzchni i przedmiotów w służbie zdrowia (Desam OX, BOCHEMIE).

W stanie gazowym nadtlenek wodoru jest wykorzystywany do dezynfekcji i sterylizacji pomieszczeń, takich jak: sale operacyjne i zabiegowe, laboratoria, inkubatory, komory laminarne oraz linie produkcyjne. Proces z użyciem gazowego nadtlenu wodoru przeprowadza się przy użyciu mobilnych systemów, STERIS@VHP (STERIS Corporation), w temperaturach od 20 do 45°C, w zamkniętym obiegu powietrza. Duża kompatybilność materiałowa - brak wpływu na metale, tworzywa sztuczne, instalacje umożliwia jednoczesną dezynfekcję znajdującego się w pomieszczeniu sprzętu komputerowego, urządzeń medycznych itp.

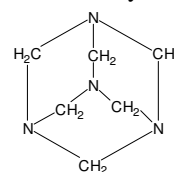
Aldehydy

Najbardziej znanym środkiem dezynfekcyjnym z grupy aldehydów jest **formaldehyd**. Związek ten jest dostępny w postaci 35÷40% wodnego roztworu pod nazwą formalina. W celu obniżenia szybkości polimeryzacji do paraformaldehydu HOCH₂(OCH₂)_nOCH₂OH (n ~ 30) do roztworu dodaje się metanolu w ilości max 1%. Do odkażania skóry stosuje się około 2% roztwory formaliny w alkoholu etylowym. W postaci roztworów o stężeniu 5% mas. służy do konserwacji preparatów anatomicznych. Około 2% roztwory wodne stosuje się również do odkażania narzędzi chirurgicznych. Parami formaldehydu dezynfekuje się pomieszczenia zamknięte. Obecnie ogranicza się stosowanie formaliny ze względu na podejrzenie o właściwości rakotwórcze [9]. Z tego powodu odchodzi się również od jej stosowania w cukrowniach do dezynfekcji ekstraktora, zbiornika soku surowego oraz wody poprasowej. Formalina w dłuższym działaniu alergizuje i drażni błony śluzowe gardła i nosa.

Aldehyd glutarowy, HO-(CH₂)₃-CHO, stosuje się do odkażania narzędzi chirurgicznych, endoskopów. Działa szybciej i skuteczniej niż formaldehyd. Jest odpowiedni również do materiałów termowrażliwych i alkalicznego środowiska (aluminiowe, lakierowane, klejone). Przykładem produktów zawierających aldehyd glutarowy są Aldesan E, producent SEPTOMA, Aerodesin 2000, producent LYSOFORM oraz Chloroseptol, producent BOCHEMIE. Ten ostatni zawiera także glioksal i chlorek benzalkoniowy.

Urotropina

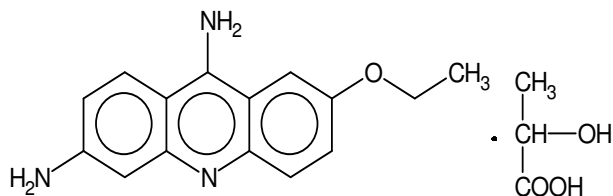
Urotropina (heksametylenotetraamina) jest produktem polikondensacji amoniaku i aldehydu mrówkowego.



Działa antyseptycznie w zwalczaniu zakażeń dróg moczowych, dróg żółciowych, przewodu pokarmowego.

W zastosowaniach zewnętrznych służy do dezynfekcji skóry i przeciwdziała poceniu się. Urotropina w kwaśnym środowisku hydrolizuje do formaldehydu.

Rivanol (mleczan 6,9-diamino-2-etoksyakrydyny)



Rivanol należy do silnych związków antyseptycznych. Jako środek antyseptyczny do użytku zewnętrznego stosuje się go w stosunkowo niskich stężeniach. W zależności od przeznaczenia używa się roztworów wodnych o stężeniach 0,1 do 0,5% mas. Doskonale odkaża rany i skórę, zabarwiając ją na żółto. Wykazuje szerokie spektrum działania: przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwgrzybiczne, pierwotniakobójcze. Ponadto działa przeciwobrzękowo, przeciwgnilnie, przeciwropnie. Największą skuteczność wykazuje w środowisku zasadowym.

Kamfora

Kamfora jest krystalicznym monoterpenem o budowie przedstawionej w tabeli 1. Silne właściwości antyseptyczne kamfory wykorzystuje się w postaci etanolowych roztworów o stężeniu 5÷10% mas. Roztwory takie wykazują ponadto działanie przeciwropne, przeciwgnilne, rozgrzewające, przeciwroztocowe, przeciwbólowe. Znaczenie ma również maść kamforowa o zawartości około 10% kamfory w parafinie lub wazelinie.

Eugenol (4-allilo-2-metoksyfenol)

Związek ten stosuje się w postaci roztworów o stężeniu 0,5÷1% mas. w alkoholu etylowym lub mieszaninach wodno-etanolowych. Obok typowych właściwości antyseptycznych działa znieczulająco, przeciwgnilnie i przeciwwonnie. Zdecydowało to o jego zastosowaniach w produkcji past do zębów, past odkażających i cementów stomatologicznych.

Związki amoniowe

Związki amoniowe należą do nowej generacji środków antyseptycznych i dezynfekcyjnych. Wykazują szerokie spektrum działania w odniesieniu do mikroorganizmów przy niewielkiej toksyczności ogólnej. Większą skuteczność wykazują po dłuższym czasie ekspozycji. W tej grupie największe znaczenie mają następujące związki:

1. Wodorotlenek, chlorek lub bromek *N*-benzylo-*N*-dodecylo-*N,N*-dimetyloamoniowy, $C_6H_5CH_2N^+(C_{12}H_{23})(CH_3)_2X^-$ (gdzie $X = OH, Cl, Br$) są jednocześnie kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi. Obok typowego działania przeciwbakteryjnego wykazują właściwości przeciwgrzybiczne,

przeciwroztocowe i pierwotniakobójcze. Ich działanie polega na niszczeniu komórek patogenów w wyniku reakcji z białkiem. W rezultacie w roztworach wodnych wytrącają się produkty reakcji. Stosuje się je do odkażania skóry i rąk w postaci roztworów wodnych o stężeniu 1% mas., dezynfekcji narzędzi i przedmiotów (0,5÷1% mas.), do odkażania ran i błon śluzowych (0,1÷0,5% mas.). Nazwa handlowa substancji czynnej to *chlerek* lub *bromek benzalkoniowy* (*benzalkonium chloride* lub *bromide*). W handlu znajduje się wiele preparatów zawierających te związki w postaci płynów: Chiroseptol, BOCHEMIE, Killavon, LYSOFORM, Dezynfektol B, EKSPERTER P.P.H.U, Baktonium, BODE, Sterinol, GALENUS, plastrów nasączonych substancją czynną - Sparaplaie, URGO, tabletek - Septolete, KRKA.

2. Chlorek lub bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl^-$, należy również do kationowych środków powierzchniowo czynnych. Wykazuje podobne działanie i ma podobne zastosowania. Aktywność antyseptyczną wykorzystuje się ponadto do zwalczania stanów zapalnych jamy ustnej przez stosowanie roztworów i aerozolu o stężeniu 0,1÷0,5% mas. Nazwa handlowa substancji czynnej to *Cetrimonium*. Preparaty ją zawierające mają postać płynów: Cetavlon, PIERRE FABRE (roztwór 0,5 i 20% mas.), kremu - Cetavlex, BIOGLAN (0,5% mas.), tabletek - Septalen, KRKA.

Niska ogólna toksyczność związków amoniowych, przy szerokim spektrum działania bakteriobójczego, spowodowała też ich inne powszechne zastosowania. Stosuje się je do odkażania maszyn i urządzeń w przemyśle spożywczym, w tym w browarach i mleczarniach, zakładach żywienia zbiorowego do dezynfekcji talerzy, naczyń, sprzętu kuchennego. Dezynfekuje się nimi również sauny i obięścia basenów kąpielowych.

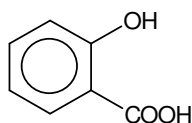
Kwas borowy, H_3BO_3 , wykazuje dużą aktywność przeciwbakteryjną i działanie bakteriostatyczne. Łatwo wchłania się przez błony śluzowe. Wchodzi w skład roztworów do płukania oczu.

Kwas octowy, CH_3COOH , i **nadoctowy**, CH_3COOOH , w postaci roztworów o stężeniu 2÷5% mas. stosuje się do konserwowania produktów spożywczych. W wyższych stężeniach (15÷25% mas.) znalazł zastosowanie do dezynfekcji instalacji, zbiorników, podłóg i ścian w przemyśle spożywczym, np. preparat NOD-DES 820S, producent NorDen. W sprzedaży znajdują się także preparaty, z których po rozpuszczeniu w wodzie generowany jest kwas nadoctowy. Mają one postać proszkową i zawierają m.in. tetraacetyloetylodiaminę oraz nadboran sodu (Chirosan, BOCHEMIE). Znalazły one zastosowanie do jednofazowej dezynfekcji oraz mycia narzędzi i sprzętu lekarskiego ze stali nierdzewnej, szkła, porcelany, gumy, mas plastycznych i do stomatologicznych mas wyciskowych (silikonowych, polieterowych, alginatowych).

Kwas benzoowy, C_6H_5COOH , i jego sól sodowa wykazują działanie antyseptyczne i należą do najpowszechniej stosowanych konserwantów środków spożywczych. Konserwowane nimi produkty spożywcze

mogą podrażniać błonę śluzową żołądka. Z tego powodu producenci mają obowiązek zamieszczania na opakowaniu informacji o zawartości kwasu benzoesowego lub jego soli.

Kwas salicylowy

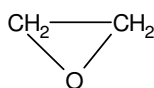


wykazuje działanie antyseptyczne. Roztwór o stężeniu 5÷10% mas. jest stosowany jako kosmetyk o nazwie spirytus salicylowy. Wchodzi w skład emulsji, maści i zasypek do zwalczania zakażeń powierzchniowych skóry, również chorób grzybiczych.

Sole srebra

Azotan srebra, AgNO_3 , w postaci roztworów wodnych o stężeniu 0,1% mas. niszczy przede wszystkim bakterie Gram-dodatnie, powodując ich denaturację. W tych stężeniach denaturuje również tkanki. Skutecznym środkiem antyseptycznym w leczeniu oparzeń jest sól srebra sulfadiazyny (Dermazin, krem 1%, LEK-Ljubliana). Podobne znaczenie ma sól srebra sulfatiazolu (Argosulfan, krem 2%, JELFA SA). Ponadto stosuje się ją w leczeniu owrzodzeń i odleżyn.

Tlenek etylenu



jest jednym z najskuteczniejszych środków dezynfekcyjnych. Działa przeciwbakteryjnie, zabija wirusy i zarodniki w czasie

2-3 godzin. Jednocześnie jest toksyczny dla organizmów wyższych. Tlenek etylenu stosuje się w postaci gazowej. Jego stosowanie ogranicza się do sterylizacji w komorach, a przedmioty i narzędzia poddane działaniu tlenu muszą być odgazowane.

Literatura

- [1] Nawrocki J., Biłozar S. (red.): Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne, WN PWN, Warszawa 2000.
- [2] Różański H.: Naturalne alternatywy dla antybiotykowych stymulatorów wzrostu i kokcydiostatyków [online]. Poznań 2000-2005. Dostępny w Internecie: <http://luskiewnik.strefa.pl/stymulatory/preview/pages/p15.htm>.
- [3] Kowal A.L., Świdrska-Bróż M.: Oczyszczanie wody. WN PWN, Warszawa-Wrocław 2000. 614 s.
- [4] Różański H.: Środki antyseptyczne i odkażające stosowane w medycynie; Środki antyseptyczne stosowane w leczeniu i w profilaktyce chorób skórnych oraz błon śluzowych; Środki antyseptyczne dawne i współczesne; Dzieje antyseptyki [online]. Poznań 2000-2005. Dostępny w Internecie: <http://luskiewnik.webpark.pl/antisepticum2002.htm>
- [5] Skwirut A.: Dezynfekcja w praktyce, czyli jak zwalczać drobnoustroje chorobotwórcze [online]. PHU Tedan, Warszawa. [dostęp: 30 maja 2008], Dostępny w Internecie: http://tedan.pl/wiecej/wiecej_1.
- [6] Kosek A., Pawełek J., Kolbuszewski T.: Podstawy mikrobiologiczne i epidemiologiczne w dezynfekcji. Poradnik dla praktyków. Wydawnictwo Wieś Jutra, Warszawa 2002.
- [7] Szczawińska M.: Środki myjące i dezynfekujące, ich charakterystyka i podział. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2002.
- [8] Wzorek Z., Konopka M.: Nanosrebro - nowy środek bakteriobójczy. Czasopismo Techniczne 2007, Z. 1-Ch, 175-181.
- [9] Grabka J.: Środki dezynfekcyjne w cukrowniach w świetle przepisów UE. Gazeta Cukrownicza 2008, 2, 49-50.

Teresa Krzyśko-Łupicka i Radosław Trzaskacz

Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 4, 45-035 Opole
tel. 77 401 60 57
email: teresak@uni.opole.pl

**ZANIECZYSZCZENIE NIEPRZETWORZONYCH PRODUKTÓW
ROŚLINNYCH BAKTERIAMI RODZAJU *Bacillus*****CONTAMINATION OF *Bacillus* FLORA IN NON PROCESSING VEGETABLE PRODUCTS**

Abstrakt: Celem pracy było oszacowanie częstotliwości i poziomu zanieczyszczeń bakteriami z rodzaju *Bacillus* wybranych produktów roślinnych spożywanych na surowo. Na wszystkich przebadanych produktach roślinnych (marchew, cebula, kapusta, sałata i jabłka) stwierdzono obecność bakterii z rodzaju *Bacillus*. Całkowity poziom zanieczyszczeń tymi bakteriami wahał się w granicach od $\log 1,36 \text{ jtk g}^{-1} \text{ s.m.}$ (w kapuście) do $\log 4,26 \text{ jtk g}^{-1} \text{ s.m.}$ (w sałacie). Dominującą grupę tych mikroorganizmów stanowiły takie gatunki, jak: *B. brevis*, *B. cereus*, *B. subtilis*, *B. laterosporus*, *B. insolitus* i *B. megaterium*. Najmniejsza bioróżnorodność bakterii cechowała kapustę, z której izolowano tylko dwa gatunki - *B. insolitus* i *B. brevis*. Na wszystkich badanych produktach roślinnych stwierdzono występowanie laseczek przetrwalnikujących *B. brevis*, ale stopień zasiedlenia zależał od typu produktów. Gatunek ten stanowił 70% populacji laseczek zasiedlających sałatę i cebulę, a 38÷20% odpowiednio kapustę, jabłka i marchew. Natomiast uznawany za chorobotwórczy gatunek *B. cereus* występował tylko na sałacie i marchwi - na poziomie $10^2 \div 10^3 \text{ jtk g}^{-1} \text{ s.m.}$

Słowa kluczowe: *Bacillus* ssp., surowe produkty roślinne, mikrobiologiczne zanieczyszczenie żywności

Abstract: The study was planned to assess frequency and level *Bacillus* spp. contamination in chosen raw consumed vegetable products. Of the five vegetable products tested, all were found to contain *Bacillus* strains. The overall level of contamination ranged from less than $\log 1.36 \text{ cfu g}^{-1} \text{ d.m.}$ (in cabbage) up to a maximum of $\log 4.26 \text{ jtk g}^{-1} \text{ d.m.}$ (in lettuce). A total of *Bacillus* strains, belonging to six species: *B. brevis*, *B. cereus*, *B. subtilis*, *B. laterosporus*, *B. insolitus* and *B. megaterium*. However the smallest variety was in cabbage - isolated only two species (*B. insolitus* and *B. brevis*). The most frequently isolated species was *B. brevis*, but the degree of occupancy depended on type of products. The species made up 70% of population occupying lettuce and onion, and 37÷20% suitably cabbage, apple and carrot. However potential pathogenic species *B. cereus* stepped out only on lettuce and carrot in level $10^2 \div 10^3 \text{ cfu g}^{-1} \text{ s.m.}$

Keywords: *Bacillus* ssp., raw vegetable products, microbial dirt food

Zatrucia i zakażenia pokarmowe są powszechnym problemem zdrowotnym współczesnego świata. Ich przyczyną są rodzaje spożywanych przez ludzi produktów żywnościowych, ich źródła i wymagania konsumenckie. Zmiany sposobów odżywiania i preferowanie przez konsumentów produktów naturalnych lub mniej przetworzonych, takich jak świeże warzywa i owoce, mleko, surowe lub niedogotowane mięso, może być czynnikiem sprzyjającym zatruciom pokarmowym. Na jakość i trwałość produktów spożywanych na surowo i niepoddawanych konserwacji duży wpływ ma skład mikrobiologiczny, który jest zależny od ich składu chemicznego.

Zazwyczaj produkty zanieczyszczone są mikroorganizmami reprezentatywnymi dla danego środowiska [1-3]. Wiele szczepów za niszę ekologiczną obiera powierzchnię liści i łodyg, nasion i owoców. Dostają

się tam ze swego pierwotnego środowiska, jakim jest gleba. Ponieważ naturalnym środowiskiem bytowania bakterii *Bacillus* spp. jest gleba, dlatego ich obecność stwierdza się powszechnie na różnych produktach żywnościowych [4-7].

Połączenie laseczek z roślinami przynosić może im określone korzyści, bakteriom, a nawet człowiekowi. Wydzielane przez te bakterie metabolity o właściwościach antybiotycznych (*B. subtilis*, *B. licheniformis*, *B. brevis*, *B. polymyxa*), szczególnie o charakterze lotnym, wykazują szerokie spektrum działania na mikroorganizmy, niektóre bakterie Gram-ujemne, grzyby i sinice, chroniąc tym samym przed atakiem bakterii chorobotwórczych dla roślin i zwierząt [3, 8].

Produkowane natomiast przez nie enzymy, takie jak proteiny, lipazy, fosfolipazy, mogą działać pozytywnie, biorąc udział w fermentacji specyficznej żywności, ale

i negatywnie, powodując jej psucie [9-11]. Obecność na produktach żywnościowych szczepów z rodzaju *Bacillus* ogranicza jednak ich trwałość, a także może być źródłem zakażenia ludzi [7]. Za zakażenia (owrzodzenia skóry, zapalenie przyzębia, zapalenie ran) i zatrucia pokarmowe odpowiedzialna jest grupa *B. cereus*, obejmującą sześć blisko ze sobą spokrewnionych, chorobotwórczych gatunków, między innymi *B. cereus sensu stricte* czy *B. anthracis* (laseczka wąglika) [12-14]. Z zakażeniami przewodu pokarmowego typu biegunkowego najczęściej kojarzona jest *B. cereus*, a zatrucia z jej udziałem stanowią od 1 do 25% ogólnej liczby zatruc [15]. Chorobotwórczość bakterii *B. cereus* jest determinowana produkcją enterotoksyny i toksyny emetycznej (wymiotnej) oraz enzymów o charakterze toksyn, takich jak fosfolipaza C, cereolizyna, sfingomielinaza i hemolizyna [16].

Objawy zatrucia toksyną biegunkową występują zwykle po 8-16 godzinach, a wymiotną po 1-5 godzin od spożycia produktów roślinnych, zawierających dużą liczbę żywych komórek [2, 17].

Celem pracy była ocena częstotliwości i poziomu zanieczyszczeń wybranych produktów roślinnych spożywanych na surowo bakteriami z rodzaju *Bacillus*.

Materiał i metodyka badań

Materiał badawczy stanowiło 5 grup produktów roślinnych o zróżnicowanym składzie chemicznym, spożywanych na surowo, takich jak: sałata odmiana *Królowa Majowych*, kapusta biała, marchew odmiana *Nantejska*, cebula odmiana *Wolska* i jabłka odmiana *Idaret*, pochodzących z 10 ogródków działkowych z terenu Opolszczyzny. W sumie przebadano 50 próbek.

Umyte bieżącą wodą produkty odważono po 10 g i zawieszano w 90 cm³ płynu fizjologicznego, a następnie homogenizowano w homogenizatorze UNIPAN przez 30 min i mierzono odczyn.

Oznaczenie ogólnej liczby bakterii mezofilnych wykonano metodą hodowliano-płytkową. Wykonano dziesięciokrotne rozcieńczenia w płynie fizjologicznym, posiewano po 0,1 cm³ na agar odżywczy Nutrient LAB-AgarTM firmy BIOKORP i inkubowano w temperaturze 25°C przez 48 godzin dla oznaczenia ogólnej liczby bakterii.

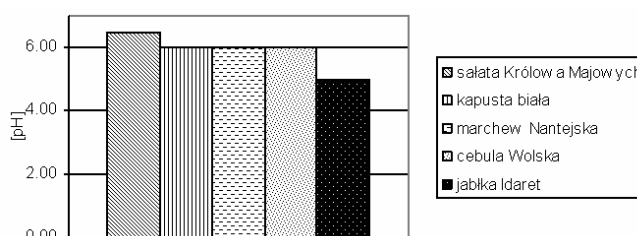
Próbki w rozcieńczeniach 10⁻¹ i 10⁻² ogrzewano natomiast w łaźni wodnej w temperaturze 80°C przez 15 min, schładzano i posiewano na podłoże syntetyczne do hodowli *Bacillus* (o składzie na 1000 cm³ wody destylowanej: glukoza - 10 g; KNO₃ - 2 g; KH₂PO₄ - 0,50 g; K₂HPO₄ - 0,50 g; MgSO₄ - 0,50 g; NaCl - 0,50 g; FeSO₄ - ilości śladowe; pH = 7) i inkubowano 48 godz. w temperaturze pokojowej, dla oznaczenia tlenowych laseczek przetrwalnikujących.

Wyniki podano w jtk · g⁻¹ s.m. badanego produktu.

Zróżnicowane kolonie bakterii podzielono na grupy morfologiczne metodą barwienia Grama, a laseczki zidentyfikowano przy użyciu testów API 50CHB firmy Bio Merieux, Francja.

Wyniki i ich omówienie

Skład ilościowy i jakościowy produktów roślinnych był zróżnicowany i zależał od ich rodzaju oraz odczynu. Najniższy odczyn cechował jabłka (pH 5,00), marchew, kapusta i cebula miały odczyn 5,90÷6,00, a najwyższe pH 6,50 odnotowano dla sałaty (rys. 1).



Rys. 1. Odczyn badanych produktów roślinnych

Fig. 1. The pH of the vegetable products investigated

Największą ogólną liczbę bakterii stwierdzono na sałacie - log 4,58 jtk · g⁻¹ s.m., a prawie 5-krotnie mniejszą na marchwi i cebuli - log 4,04 jtk · g⁻¹ s.m., natomiast 100÷1000-krotnie niższą odpowiednio na jabłkach i kapuście (odpowiednio log 2,34 jtk · g⁻¹ s.m. i log 1,58 jtk · g⁻¹ s.m.) (rys. 2).

Najliczniejszą grupę morfologiczną bakterii zasiedlających badane produkty stanowiły laseczki, a jedynie w marchwi pałeczki (rys. 2).

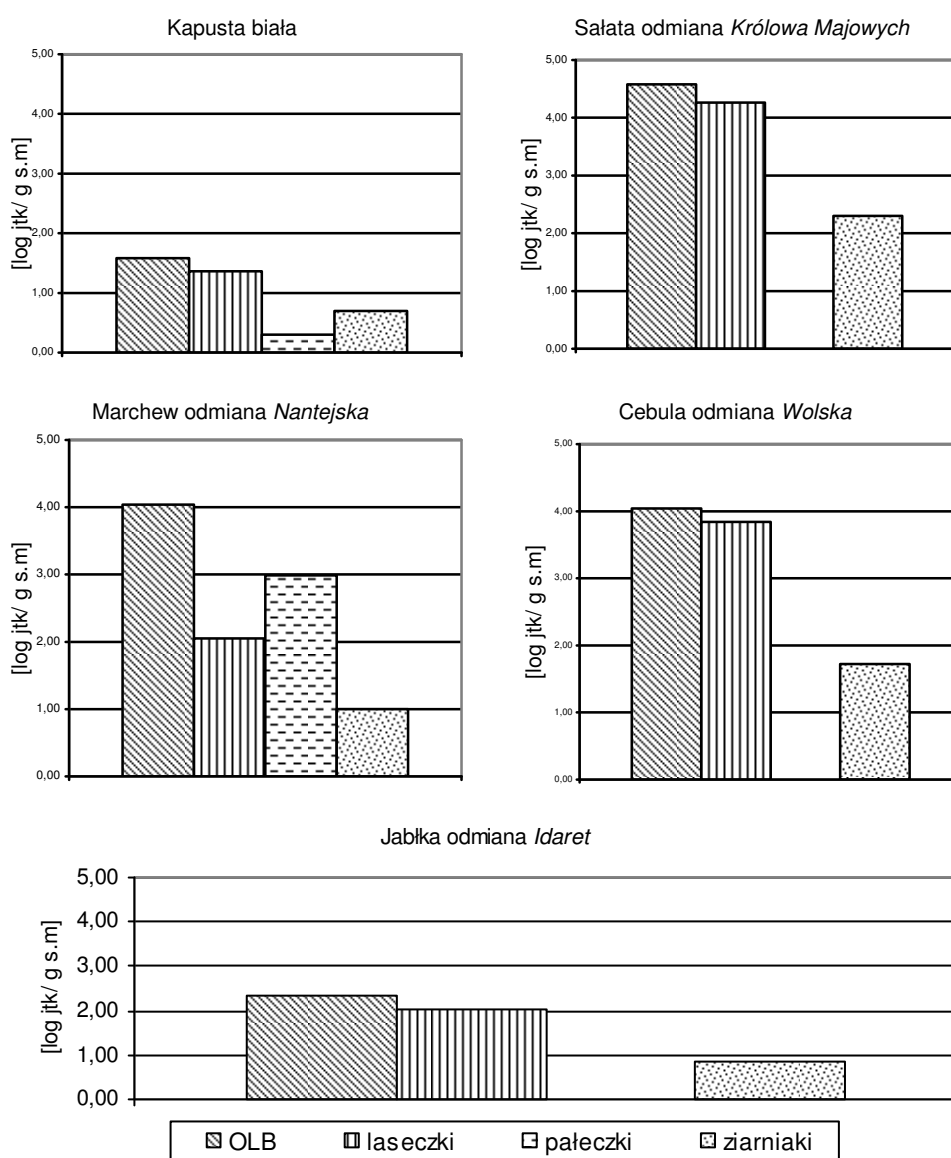
Największą liczebność tlenowych laseczek przetrwalnikujących z rodzaju *Bacillus* zaobserwowano na sałacie (log 4,26 jtk · g⁻¹ s.m.) i zbliżoną na cebuli (log 3,84 jtk · g⁻¹ s.m.), stukrotnie mniejszą na marchwi i jabłkach (log 2,01 jtk · g⁻¹ s.m.), a najmniejszą na kapuście log 1,36 jtk · g⁻¹ s.m. (rys. 2). Wynika z tego, że na powierzchni sałaty i cebuli była największa liczba przetrwalników.

Przeprowadzona identyfikacja biochemiczna laseczek przetrwalnikujących przy użyciu testów API 50 CH wskazała na obecność następujących gatunków z rodzaju *Bacillus*: *B. brevis*, *B. cereus*, *B. subtilis*, *B. laterosporus*, *B. insolitus*, *B. megaterium*. Najprawdopodobniej wydzielane przez te bakterie metabolity o właściwościach antybiotycznych (wytwarzanych głównie przez *B. subtilis* i *B. brevis*) ograniczyły rozwój pałeczek i ziarniaków [8].

Pomimo najmniejszej liczby laseczek na marchwi odnotowano największą ich bioróżnorodność. Zidentyfikowano bowiem pięć gatunków, takich jak: *B. brevis*, *B. subtilis*, *B. cereus*, *B. insolitus* i *B. megaterium*. Występowały one w zbliżonych ilościach i stanowiły po ok. 20% populacji laseczek zasiedlających marchew. Natomiast najmniejsza bioróżnorodność cechowała kapustę, z której izolowano tylko dwa gatunki - *B. insolitus* i *B. brevis* (rys. 3). Pośrednio bioróżnorodność gatunków zasiedlających produkty roślinne może być związana z produkcją przez rośliny związków hamujących wzrost bakterii, np. fenoli (przez cebulę, jabłka, kapustę) czy siarczków allilowych (cebula).

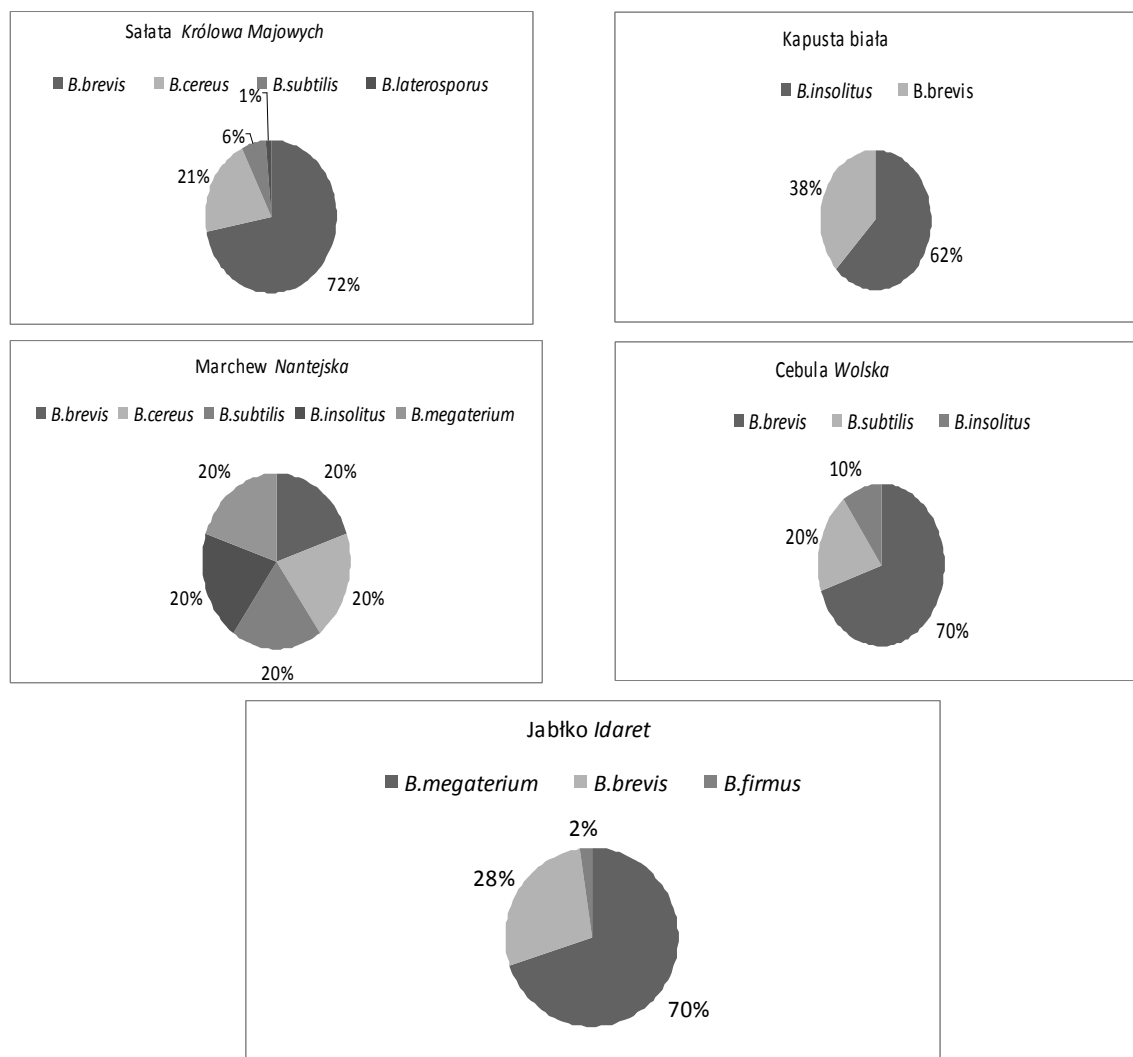
Na wszystkich badanych produktach roślinnych stwierdzono występowanie *B. brevis*. Był to gatunek dominujący na sałacie i cebuli, stanowiący ok. 70% populacji wyizolowanych laseczek, natomiast na kapuście, jabłkach i marchwi wynosił odpowiednio 37, 28 i 20% (rys. 3). Badania wykazały, że najczęściej ze wszystkich badanych, nieprzetworzonych produktów roślinnych (spożywanych na surowo) izolowano laseczki z gatunku *B. brevis*, a nie jak się powszechnie uważa *B. cereus* [18]. Powszechność występowania tego gatunku na produktach roślinnych może być związana z produkcją antybiotyków oligopeptydowych, np. takich jak gramicydyna S i tyrocydina A, B, C, hamujących m.in. proces kiełkowania form przetrwałych bakterii Gram-dodatnich [10, 19].

B. cereus natomiast występował tylko na sałacie i marchwi na poziomie 10^2 - 10^3 jtk \cdot g⁻¹ s.m. produktu roślinnego, podczas gdy zatrucia pokarmowe mają miejsce po spożyciu produktów zawierających powyżej 10^6 żywych komórek *B. cereus* w 1 g produktu żywnościowego [17, 18]. W Polsce nie ma norm określających dopuszczalny poziom skażenia warzyw i owoców przeznaczonych do bezpośredniego spożycia czy przetwórstwa, lecz tylko normy dotyczące zanieczyszczeń żywności przetworzonej takiej jak produkty dietetyczne i koncentraty spożywcze, jako dopuszczalne podaje się obecność laseczek *B. cereus* na poziomie 10^2 jtk w 1 g produktu [20].



Rys. 2. Ogólna liczebność bakterii (OLB) wyizolowanych z badanych produktów roślinnych z podziałem na grupy morfologiczne [log jtk \cdot g⁻¹ s.m.]

Fig. 2. Total number of the bacteria (TNB) in the vegetable products investigated with division to morphological groups [log cfu \cdot g⁻¹ d.m.]



Rys. 3. Skład ilościowy i jakościowy bakterii z rodzaju *Bacillus* wyizolowanych z badanych produktów roślinnych [%]

Fig. 3. Quantitative and qualitative composition of *Bacillus* strains in the vegetable products investigated [%]

Można sądzić, że mycie produktów roślinnych bieżącą wodą jest zabiegiem wystarczającym do ograniczenia liczebności *B. cereus*, a tym samym stanowi ochronę przed zatruciami pokarmowymi. Jednak Granun i in. [21] uważają, że nawet żywność zawierająca 10^3 jtk *B. cereus* g^{-1} może okazać się niebezpieczna dla zdrowia konsumenta z uwagi na duże różnice w ilości enterotoksyny produkowanej przez różne szczepy.

Natomiast Parvez i in. [22] donoszą o możliwości wystąpienia zapalenia otrzewnej w wyniku spożycia żywności zanieczyszczonej bakteriami z gatunku *Bacillus brevis*, przy czym predysponowani są chorzy na raka wątroby.

Zanieczyszczenie produktów roślinnych mikroflorą reprezentatywną dla środowiska poza zakażeniem konsumenta może powodować rozkład materii organicznej prowadzący doubożenia składu chemicznego surowców i tworzenia niekorzystnych produktów degradacji mikrobiologicznej na przykład kwasów, amin biogennych, niepożądanych właściwości zapachowych.

Wnioski

1. Największą liczebność bakterii stwierdzono na sałacie, 5-krotnie mniejszą na marchwi i cebuli, natomiast 100÷1000-krotnie niższą odpowiednio na jabłkach i kapuście.
2. Najliczniejszą grupę morfologiczną bakterii zasiedlających badane produkty stanowiły laseczki, a jedynie w marchwi pałeczki.
3. Całkowity poziom zanieczyszczenia nieprzetworzonych produktów roślinnych bakteriami z rodzaju *Bacillus* wahał się w granicach od $\log 1,36$ jtk $\cdot g^{-1}$ s.m. (w kapuście) do $\log 4,26$ jtk $\cdot g^{-1}$ s.m. (w sałacie).
4. Największa bioróżnorodność bakterii z rodzaju *Bacillus* występowała na marchwi (zidentyfikowano pięć gatunków), a najmniejsza na kapuście (zidentyfikowano tylko dwa gatunki).
5. Na wszystkich badanych produktach roślinnych stwierdzono występowanie *Bacillus brevis*. Był to gatunek dominujący na sałacie i cebuli (stanowił

ok. 70% populacji wyizolowanych laseczek), natomiast na kapuście, jabłkach i marchewce 20÷37%.

6. Potencjalnie chorobotwórcze bakterie *B. cereus* występowały tylko na sałacie i marchwi na poziomie $10^2 \div 10^3$ jtk · g⁻¹ s.m. produktu roślinnego, a więc znacznie niższym niż niezbędne do wywołania zatrucia pokarmowego.

Literatura

- [1] Świącicka I i Hauschild T.: Post. Mikrobiol., 1996, **35**(1), 27-43.
- [2] Libudzisz Z., Kowal K. i Żakowska Z. (red.): Mikrobiologia techniczna, t. II. WN PWN, Warszawa 2008.
- [3] Haggag W.A.: Arch. Phytopathol. Plant Protect., 2008, **41**(7), 477-491.
- [4] Hutchinson E.M.S. i Taplin J.: Food Technol. Austr., 1978, **9**, 329-333.
- [5] Blakey L.J. i Priest F.G.: J. Appl. Microbiol., 1980, **48**, 297-302.
- [6] Meer R.R., Baker J., Bodyfec F.W. i Griffiths M.W.: J. Food Protect., 1991, **54**, 969-979.
- [7] Cossentino S., Mulargia A.F., Pisano B., Tuveri P. i Palmas F.: Int. J. Food Microbiol., 1997, **38**, 235-238.
- [8] Fiddman P.J. i Rossall S.: J. Appl. Bacteriol., 1993, **47**, 119-126.
- [9] Amoa-Awua W.K.A. i Jakobsen N.: J. Appl. Bacteriol., 1995, **79**, 250-256.
- [10] Nakai T., Yamauchi D. i Kubota K.: Biosci. Biotechnol. Biochem., 2005, **69**(4), 700-704.
- [11] Ray R.C., Kar S., Narok S. i Sawin M.R.: Food Biotechnol., 2008, **22**(3), 234-246.
- [12] Drobniński F.A.: Clin. Microbiol. Rev., 1993, **6**, 324-338.
- [13] Hansen B.M. i Hendriksen N.B.: Appl. Environ. Microbiol., 2001, **67**, 185-189.
- [14] Bartoszewicz M., Świącicka I. i Buczek J.: Med. Wet., 2006, **62**, 28-31.
- [15] Gawęcki J. i Libudzisz Z. (red.): Mikroorganizmy w żywności i żywieniu. Wyd. AR. w Poznaniu, Poznań 2006.
- [16] Baida G.E. i Kuzmin N.P.: Biochem. Biophys. Acta, 1996, **1284**, 122-124.
- [17] Trojanowska K.: Przem. Spoż., 1998, **6**, 10-12.
- [18] Rhodehamel E.J. i Harmon S.M.: Bacteriological Analytical Manual, Center for Food Safety and Applied Nutrition, 8th Edition. Rev. A, 2001, Chapter 14, 1-7.
- [19] Strang J.A., Allan E.J., Seddon B. i Paton A.M.: J. Appl. Microbiol., 1991, **70**(1), 47-51.
- [20] DzU z 4 marca 2003 r. Nr 37, poz. 326 - Zanieczyszczenia żywności. Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą się znajdować w żywności [...] albo ma powierzchni żywności.
- [21] Granum P.E., O'Sullivan K. i Lund T.: FEMS Microbiol. Lett., 1999, **177**, 225-229.
- [22] Parvez N., Cornelius L.K. i Fader R.: Amer. J. Med. Sci. 2009, **337**(4), 297-299.

Iwona Zych i Anna Krzepińko

Katedra Biochemii i Chemii Środowiskowej
Wydział Nauk Rolniczych w Zamościu
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
ul. Szczepkowska 102, 22-400 Zamość
tel. 84 627 27 20 lub 84 627 27 24
email: iwona.zych@interia.eu

POMIAR CAŁKOWITEJ ZDOLNOŚCI ANTYOKSYDACYJNEJ WYBRANYCH ANTYOKSYDANTÓW I NAPARÓW METODĄ REDUKCJI RODNIKA DPPH

MEASUREMENT OF TOTAL ANTIOXIDANT CAPACITY OF SELECTED ANTIOXIDANTS AND INFUSIONS USING DPPH RADICAL REDUCTION

Abstrakt: Antyoksydanty są obecne w wielu produktach żywnościowych. Są one niezmiernie ważne dla zdrowia i dobrego samopoczucia. Występują m.in. w ziołach, kawie, herbacie oraz innych produktach pochodzenia roślinnego. W prezentowanej pracy opisana została metoda DPPH badania zdolności antyoksydacyjnej. Stosując tę metodę, porównano właściwości antyoksydacyjne: kwasu galusowego, kwasu kawowego, kwasu askorbinowego, palmitynianu kwasu askorbinowego, glutationu zredukowanego, L-cysteiny, α -tokoferolu, troloksu oraz handlowych herbat ziołowych: melisy, rumianku, mięty, lipy, herbaty czarnej, herbaty zielonej oraz kawy mielonej i kawy rozpuszczalnej. Przedstawiona metoda może zostać wykorzystana jako ćwiczenie laboratoryjne dla studentów różnych kierunków studiów przyrodniczych. Celem takich ćwiczeń jest zapoznanie z metodyką pomiaru zdolności antyoksydacyjnych metodą DPPH, poznanie skuteczności antyoksydacyjnej wybranych związków w tej reakcji oraz oznaczenie całkowitej zdolności antyoksydacyjnej. Stwierdzono, że badane antyoksydanty i napary charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami antyoksydacyjnymi. Najlepsze właściwości antyoksydacyjne z przebadanych przeciwutleniaczy wykazuje kwas galusowy, natomiast spośród naparów - zielona herbata.

Słowa kluczowe: całkowita zdolność antyoksydacyjna, DPPH, antyoksydanty, herbata, kawa

Abstract: Antioxidants, which are present in many food products, are extremely important for human health. They occur in herbs, coffee, tea, and other products of vegetable origin. This paper describes the DPPH method for testing antioxidant capacity. The method was used to compare the antioxidant properties of gallic acid, caffeic acid, ascorbic acid, ascorbyl palmitate, reduced glutathione, L-cysteine, α -tocopherol, and trolox, as well as black tea, green tea, ground coffee, instant coffee, and commercial herbal teas: lemon balm, chamomile, peppermint, and lime blossom. The experiments described in the paper can be used as laboratory exercises for students in various fields of the natural sciences. The goal of such exercises is to learn how to measure antioxidant capacities using the DPPH method, to assess the antioxidant effectiveness of selected compounds in this reaction, and to determine the total antioxidant capacity of infusions. The antioxidants and infusions tested were shown to have varying antioxidant properties. Gallic acid exhibited the highest antioxidant capacity among the antioxidants tested, while green tea had the highest capacity among the infusions.

Keywords: total antioxidant activity, DPPH, antioxidant, tea, coffee

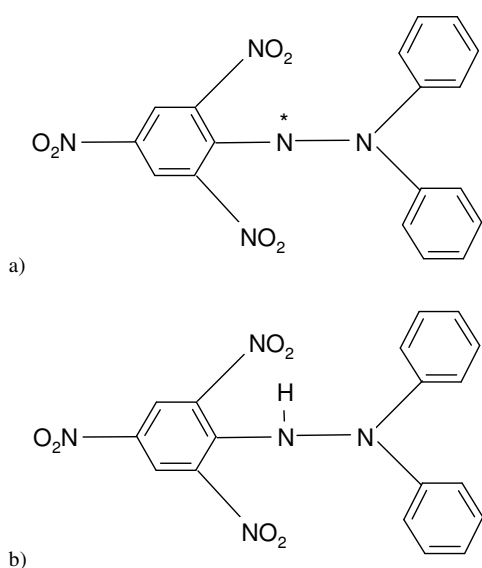
Wstęp

W ostatnich latach znacznie wzrosło zastosowanie produktów roślinnych w dietetyce, pielęgnacji i profilaktyce wielu schorzeń [1]. Substancje roślinne, niemające wartości odżywczej (non-nutritive phytochemicals), charakteryzują się różnorodnością budowy chemicznej i zaliczane są do witamin, terpenoidów, polifenoli, alkaloidów, glikozyli, saponin i in. [2]. Ich biologiczna aktywność często wiąże się

ze zdolnością antyoksydacyjną. Wiele z tych związków nie jest syntetyzowanych przez organizm człowieka, więc dostarczenie ich z pożywieniem ma znaczenie prewencyjne, zwłaszcza w ochronie przed wolnymi rodnikami. Antyoksydanty to związki, które w niewielkich stężeniach ochraniają przed utlenianiem lub znacząco opóźniają utlenianie substratu [3].

Produkty roślinne zawierają różne antyoksydanty, chroniące przed reakcjami z udziałem już utworzonych wolnych rodników, to m.in. antyoksydanty hydrofilowe: glutation i witamina C, antyoksydanty hydrofobowe: witamina E, karotenoidy, ksantofile i zredukowany koenzym Q10 oraz antocyjaniny, flawonoidy, fitoestrogeny [4].

Największą grupą związków pochodzenia roślinnego, będących naturalnymi przeciwutleniaczami, są polifenole. Ze względu na budowę szkieletu węglowego wyróżniamy kilka grup polifenoli: kwasy hydroksybenzoesowe, kwasy hydroksycynamonowe i kumaryny, naftochinony, ksantony, stilbeny i flawonoidy [2]. Związki te dzięki zdolności do przenoszenia protonów i elektronów mogą łatwo ulegać utlenieniu oraz mogą pośredniczyć w utlenianiu substratów niereagujących z tlenem. Występują w łodygach, liściach i owocach prawie wszystkich roślin w różnej ilości i stężeniu, najczęściej w połączeniu z cukrami. Szczególne znaczenie profilaktyczne pełnią flawonoidy ze względu na różnorodność budowy i wielokierunkowość aktywności biologicznej. Obecność flawonoidów stwierdzono m.in. w owocach, warzywach, roślinach strączkowych, a także w licznych roślinach leczniczych [5]. Flawonoidy wykazują silne właściwości antyoksydacyjne, związane jest to z obecnością w molekułe kilku grup hydroksylowych. Zdolności antyoksydacyjne flawonoidów zależą od położenia i liczby grup hydroksylowych, większa liczba grup hydroksylowych nasila ich właściwości przeciwutleniające [6].



Rys. 1. DPPH: a) wolny rodnik, b) forma zredukowana
Fig. 1. DPPH: a) free radical, b) reduced form

W badaniach nad skutecznością antyoksydantów wykorzystano ich zdolność do dezaktywacji wolnych rodników. Jedną z częściej stosowanych metod jest metoda z użyciem odczynnika DPPH (1,1-difenyl-2-pikrylohydrazyl), który jest stabilnym wolnym rodnikiem, ma on niesparowany elektron na powłoce walencyjnej na jednym z atomów azotu tworzących mostek azotowy

(rys. 1a). Ze względu na delokalizację niesparowanego elektronu molekuły DPPH nie tworzą dimerów [7].

DPPH tworzy stabilny kationorodnik, roztwór ma ciemnofioletową barwę o maksimum absorbancji w roztworze etanolowym przy długości fali $\lambda = 517$ nm. W reakcji z substancją, która może oddać atom wodoru, tworzy formę zredukowaną DPPH (rys. 1b) i wówczas zanika fioletowe zabarwienie roztworu. Spadek absorbancji jest proporcjonalny do ilości formy utlenionej DPPH, jaka pozostaje w roztworze.

W prezentowanej pracy porównano właściwości antyoksydacyjne wybranych antyoksydantów i naparów. Praca ma charakter konspektu ćwiczeń laboratoryjnych i może być wykorzystana na zajęciach z biochemii, analizy żywności i innych. Celem takich ćwiczeń jest zapoznanie z metodyką pomiaru zdolności antyoksydacyjnych metodą DPPH, poznanie skuteczności antyoksydacyjnej wybranych związków w tej reakcji oraz oznaczenie całkowitej zdolności antyoksydacyjnej.

Materiał i metody

Odczynniki: Materiał badawczy stanowiły antyoksydanty: kwas galusowy (Sigma), kwas askorbinowy (Sigma), glutation zredukowany (Fluka), L-cysteina (Roanal), palmitynian kwasu askorbinowego (Sigma), α -tokoferol 95% (Sigma), kwas kawowy (Sigma), trolox (Sigma), handlowe herbaty ziołowe: melisa (Sir Roger), rumianek (Sir Roger), mięta (Sir Roger), lipa (Herbapol), herbata czarna (Bartek), herbata zielona (Herbapol) oraz kawa mielona (Jacobs Kronung) i kawa rozpuszczalna (Tchibo Family Classic).

Sprzęt: Pomiar absorbancji przeprowadzono na spektrofotometrze VIS Helios Epsilon.

Wykonanie oznaczenia: W doświadczeniu zastosowano 1 mM wodne roztwory kwasu galusowego, kwasu askorbinowego, glutationu zredukowanego, L-cysteiny i troloksu oraz 1 mM etanolowe roztwory palmitynianu kwasu askorbinowego, α -tokoferolu i kwasu kawowego. W celu przygotowania roztworów odważono odpowiednio: 3,40 mg kwasu galusowego ($M = 170 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); 3,52 mg kwasu askorbinowego ($M = 176,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); 6,14 mg glutationu zredukowanego ($M = 307,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); 2,42 mg L-cysteiny ($M = 121,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) i 5 mg troloksu ($M = 250,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) i rozpuszczono w 20 cm^3 wody oraz 8,30 mg palmitynianu kwasu askorbinowego ($M = 414,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); 9,00 mg α -tokoferolu ($M = 430,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) i 3,6 mg kwasu kawowego ($M = 180,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) i rozpuszczono w 20 cm^3 alkoholu.

Napary przygotowano, zalewając 1 g badanego materiału 100 cm^3 wody (90°C). Po upływie 8 minut napar sączono przez sączek średni i chłodzono do temperatury pokojowej [8]. Ekstrakty rozcieńczono wodą w stosunku 1:1.

Postępowanie w przypadku roztworów barwnych: W przypadku roztworów barwnych kalibrację spektrofotometru należy przeprowadzić, dodając do kuwety $1,5 \text{ cm}^3$ etanolu i 20 mm^3 badanego barwnego roztworu.

Aktywność antyoksydacyjną oznaczano według zmodyfikowanej metody Branda-Williamsa i współprac. z użyciem syntetycznego rodnika DPPH (1,1-difenylo-2-pikrylohydrazyl, Sigma) [9]. Absorbancję roztworów mierzono przy długości fali $\lambda = 517$ nm. 0,5 mM alkoholowy roztwór DPPH przygotowano, rozpuszczając 19,71 mg DPPH ($M = 394.32$ g/mol) w 100 cm^3 etanolu. Otrzymany roztwór rozcieńczono tak, aby jego absorbancja przy długości fali $\lambda = 517$ nm wynosiła ok. 0,9. Roztwór przechowywano w ciemności.

Kalibrację spektrofotometru przeprowadzono, używając etanolu. Zmierzono absorbancję A_0 roztworu rodnika DPPH, dodając do $1,5 \text{ cm}^3$ roztworu DPPH i 20 mm^3 etanolu. Próba badana zawierała $1,5 \text{ cm}^3$ roztworu DPPH i 20 mm^3 badanego roztworu antyoksydantu lub ekstraktu, po 30 minutach od zainicjowania reakcji mierzono absorbancję (A). Każdy pomiar wykonano trzykrotnie i obliczono średnią wartość absorbancji (A_{sr}) dla danego roztworu.

Obliczenia: W pierwszym etapie doświadczenia zmierzono absorbancję roztworu rodnika DPPH (A_0), wynosiła ona odpowiednio dla trzech próbek: 0,927; 0,932; 0,928. Średnia wartość absorbancji (A_0) obliczona z trzech pomiarów wynosiła 0,929. Zdolność badanego antyoksydantu do przeciwdziałania reakcji utleniania obliczano ze wzoru [7]:

$$\% \text{ inhibicji} = 100 (A_0 - A_{sr})/A_0$$

gdzie:

A_{sr} - średnia wartość absorbancji badanego roztworu zawierającego antyoksydant,

A_0 - absorbancja roztworu rodnika DPPH.

Przykładowe obliczenia dla kwasu galusowego: absorbancja roztworu kwasu galusowego z DPPH (A) po 30 minutach od czasu zainicjowania reakcji wynosiła odpowiednio dla trzech próbek: 0,217; 0,230; 0,221. Średnia wartość absorbancji (A_{sr}) wynosiła 0,223. Procent inhibicji obliczono następująco:

$$\% \text{ inhibicji} = 100 (0,929 - 0,223)/0,929 = 76,00$$

Wyniki

W prezentowanej pracy porównano skuteczność różnych antyoksydantów do reagowania z rodnikiem DPPH. Badane antyoksydanty należą do różnych typów związków chemicznych. Mają też różną zdolność do reagowania z rodnikiem DPPH, w opisywanej metodzie duży procent inhibicji wskazuje na silne właściwości antyoksydacyjną związku i oznacza małą pozostałość nieprzereagowanego rodnika DPPH w próbce. W prezentowanej metodzie porównano właściwości antyoksydacyjne jednakowych ilości 1 mM roztworów antyoksydantów. Kwas askorbinowy i jego pochodna palmitynian askorbinianu charakteryzowały się podobnymi właściwościami antyoksydacyjnymi i hamowały reakcję indykatorową w około 30%. Glutation, naturalny trójpeptyd, dzięki wolnej grupie tiolowej, reaguje z czynnikami elektrofilowymi i funkcjonuje w komórkach jako składnik buforu oksydoredukcyjnego, chroniącego grupy -SH białek przed utlenieniem [4]. W oznaczeniu

z DPPH charakteryzował się mniejszą zdolnością antyoksydacyjną niż witamina C i jej pochodna. małowymolekularnym antyoksydantem obecnym w komórkach i płynach ustrojowych jest aminokwas L-cysteina, zawierający w łańcuchu bocznym grupę tiolową, który podobnie jak glutation chroni komórki przed działaniem wolnych rodników. Spośród analizowanych substancji ma ona najmniejszą zdolność do reagowania z rodnikiem DPPH.

Tabela 1. Porównanie zdolności antyoksydacyjnej wybranych antyoksydantów i naparów

Table 1. Comparison of antioxidant capacity of selected antioxidants and infusions

Badany roztwór	Średnia wartość absorbancji (A_{sr})	[%] inhibicji
Kwas galusowy	0,223	76,00 ($\pm 0,72$)
Kwas kawowy	0,525	43,49 ($\pm 3,77$)
Kwas askorbinowy	0,655	29,49 ($\pm 0,88$)
Palmitynian kwasu askorbinowego	0,618	33,51 ($\pm 4,15$)
Glutation zredukowany	0,777	16,40 ($\pm 0,38$)
L-cysteina	0,889	4,34 ($\pm 0,12$)
α -tokoferol	0,536	42,27 ($\pm 3,09$)
Trolox	0,567	39,00 ($\pm 2,18$)
Melisa	0,759	18,34 ($\pm 0,63$)
Rumianek	0,927	0,25 ($\pm 0,12$)
Mięta	0,838	9,76 ($\pm 0,78$)
Lipa	0,468	49,66 ($\pm 2,27$)
Herbata czarna	0,511	45,03 ($\pm 1,25$)
Herbata zielona	0,094	89,92 ($\pm 0,53$)
Kawa mielona	0,607	34,66 ($\pm 1,61$)
Kawa rozpuszczalna	0,175	81,13 ($\pm 0,45$)

Trolox jest rozpuszczalnym w wodzie analogiem tokoferolu, stosowanym często jako standard antyoksydantu w różnych metodach oznaczeniach całkowitej zdolności antyoksydacyjnej [1]. Tokoferol jest naturalnym antyoksydantem, chroniącym lipidy błon plazmatycznych przed peroksydacją [4]. W prezentowanej metodzie oba analizowane związki charakteryzowały się podobną zdolnością do redukcji rodnika DPPH. Największą zdolność antyoksydacyjną wykazywał kwas galusowy, związek z grupy polifenoli. Związek ten występuje naturalnie w roślinach, w dużych ilościach w herbacie. Oprócz właściwości antyoksydacyjnych polifenole zmniejszają ryzyko chorób naczyniowych, cukrzycy typu 2, choroby Alzheimera, mają też właściwości antybakteryjne i przeciwwzapalne [10].

Dużą zdolność do redukcji rodnika DPPH wykazywał również kwas kawowy. Jest on jednym z najpowszechniejszych kwasów fenolowych, występującym m.in. w kawie, jabłkach, ziemniakach i sałacie [11]. Wykazuje on zdolność do blokowania kancerogenów powstających na drodze metabolicznych przemian niektórych substancji rakotwórczych [11, 12]. Z polifenoli występujących w kawie, oprócz kwasu kawowego znaczną ilość stanowi kwas chlorogenowy (ester kwasu chinowego i kwasu kawowego). Filizanka kawy zawiera 70÷350 mg kwasu chlorogenowego [13].

Rośliny o działaniu dietetycznym lub leczniczym są źródłem witamin i metabolitów wtórnych, wspomagają naturalną obronę antyoksydacyjną organizmu i przeciwdziałają szkodliwemu działaniu wolnych rodników [14].

Szereg metod badawczych znalazło zastosowanie do oceny potencjału przeciwutleniającego ekstraktów z roślin. Metoda oceny z DPPH zastosowana w prezentowanej pracy do porównania właściwości ekstraktów z roślin jest powtarzalna i mniej kosztowna w porównaniu z tradycyjnymi metodami *in vivo*. Inni autorzy również zwracają uwagę na zalety testów pomiaru całkowitej zdolności antyoksydacyjnej *in vitro*, ponieważ pozwalają zaoszczędzić czas, zmniejszyć koszty oraz wyeliminować wiele czynników wpływających na powstawanie błędów przy pomiarach *in vivo* [15]. Spośród badanych ekstraktów największą zdolnością antyoksydacyjną charakteryzował się ekstrakt z zielonej herbaty i kawy rozpuszczalnej. Napar z zielonej herbaty jest bogaty w antyoksydanty, zawiera aż 30÷42% katechiny, 5÷10% flawonoli, kwasy fenolowe, kofeinę, teobrominę i teofilinę, kwas chinonowy [16]. Napar z herbaty czarnej ma mniejszą zdolność do redukcji rodnika DPPH, gdyż ma mniej związków antyoksydacyjnych. Jak podaje literatura, otrzymanie czarnej herbaty wymaga procesu utleniania oraz fermentacji, w czasie których zachodzi kondensacja związków fenolowych. Utlenianiu ulega około 75% katechin zawartych w liściach herbaty. Średni skład naparu z czarnej herbaty zawiera 10÷12% katechiny [16].

Prezentowana metoda pomiaru zdolności antyoksydacyjnej z zastosowaniem odczynnika DPPH jest stosowana do porównywania właściwości antyoksydacyjnych naturalnych surowców [17]. Jej zalety to dostępność stabilnego, handlowego rodnika DPPH, dokładność i powtarzalność pomiaru, a otrzymane wyniki są porównywalne z wartościami uzyskanymi podczas badań

wykonanych innymi metodami pomiaru właściwości antyoksydacyjnych [18].

Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepsze właściwości antyoksydacyjne wśród przebadanych antyoksydantów wykazuje kwas galusowy.

W przypadku naparów największą aktywność antyoksydacyjną wykazują zielona herbata i kawa rozpuszczalna. Natomiast rumianek praktycznie nie wykazuje właściwości antyoksydacyjnych.

Literatura

- [1] Aruoma O.I.: *Mutat. Res.*, 2003, **523-524**, 9-20.
- [2] Sikorski Z.: *Chemia żywności*. WNT, Warszawa 2002.
- [3] Ball S.: *Antyoksydanty w medycynie i zdrowiu człowieka*. Medyk, Warszawa 2001.
- [4] Bartosz G.: *Druga twarz tlenu*. WN PWN, Warszawa 2003.
- [5] Krasowska A. i Łukaszewicz M.: *Aura*, 2003, (2), 20-21.
- [6] Rice-Evans C.A., Miller N.J. i Paganga G.: *Free Rad. Biol. Med.*, 1996, **20**(7), 933-956.
- [7] Molyneux P.: *J. Sci. Technol.*, 2004, **26**, 211-219.
- [8] Wołosiak R., Rudny M., Skrobek E., Worobiej E. i Drużyńska B.: *Żywn. Nauk. Techn. Jakość.*, 2007, **3**(52), 109-118.
- [9] Brand-Williams W., Cuvelier M.E. i Berset C.: *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie (Food Sci. Technol.)*, 1995, **28**, 25-30.
- [10] Farah A., Monteiro M., Donangelo C.M. i Lafay S.: *J. Nutr.*, 2008, **138**(12), 2309-2315.
- [11] Gawlik-Dziki U.: *Żywn. Nauk. Techn. Jakość.*, 2004, **4**(41), 29-40.
- [12] Lamer-Zarawska E. i Oszmiański J.: *Wiad. Ziel.*, 1998, **5**, 1-4.
- [13] Clifford M.N.: *J. Sci. Food Agric.*, 1999, **79**, 362-372.
- [14] Huang D., Ou B. i Prior R.L.: *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**(6), 1841-1856.
- [15] Cybul M. i Nowak R.: *Herba Polon.*, 2008, **54**(1), 69-80.
- [16] Ostrowska J.: *Gazeta farmaceutyczna*, 2008, **1**, 46-50.
- [17] Nenadis N. i Tsimidou M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 2002, **79**, 1191-1195.
- [18] Sanchez-Moreno C.: *Food Sci. Technol. Int.*, 2002, **8**, 121-137.

Izabela Fulara* i Marianna Czaplicka**

*Centralne Laboratorium
Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych
ul. Kossutha 6, 40-844 Katowice
email: i.fulara@ietu.katowice.pl

**Zakład Ochrony Środowiska
Instytut Metali Nieżelaznych
ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice
email: mariannac@imn.gliwice.pl

CHARAKTERYSTYKA POLIBROMOWANYCH DIFENYLOETERÓW JAKO BROMOORGANICZNYCH RETARDANTÓW PALENIA

CHARACTERISTIC OF POLIBROMINATED DIPHENYL ETHERS AS BROMINATED ORGANIC FLAME RETARDANTS

Abstrakt: Polibromowane difenyloetery (PBDEs) należą do grupy persystentnych zanieczyszczeń organicznych POPs (*Persistent Organic Pollutants*). Stosowane są jako palne retardanty w tworzywach sztucznych, farbach, lakierach oraz materiałach tekstylnych. Polibromowane difenyloetery stanowią duże zagrożenie dla środowiska ze względu na dużą trwałość oraz potencjalną łatwość w przedostawaniu się do niego ze względu na brak wiązań chemicznych z matrycą tworzyw, do których są dodawane. Przeprowadzone rozeznanie literaturowe potwierdziło występowanie tej grupy związków w większości elementów środowiska wodnego i lądowego m.in. w: powietrzu, wodach, osadach, rybach, małżach, ptakach, ssakach, a także tkankach ludzkich. Dane na temat toksyczności PBDEs są mocno ograniczone. Stężenia PBDEs w tkankach ludzkich są mniejsze w porównaniu do stężeń innych substancji z grupy persystentnych zanieczyszczeń środowiska, takich jak PCB oraz DDE. Należy podkreślić, że podczas gdy stężenia związków chloroorganicznych maleją, poziom PBDEs w tkankach ludzkich stale rośnie. Pomimo wprowadzenia wielu ograniczeń i zakazów w stosowaniu tych bromoorganicznych retardantów palenia, rozszerzenie badań dotyczących PBDEs jest konieczne do pełnej oceny stopnia zagrożenia, jakie stanowią dla środowiska.

Słowa kluczowe: polibromowane difenyloetery, retardanty palenia, środowisko

Abstract: Polibrominated diphenyl ethers are a part group of Persistent Organic Pollutants. They are used as flammable retardants in plastics, paints, varnishes and textile materials. Polibrominated diphenyl ethers are a big threat to environment because of two reasons. Firstly, they have high persistence and secondly, they can easily get into environment due to lack of chemical bonds with matrix of materials, to which they are added. Recognition in professional literature has confirmed occurrence of these compounds in majority of elements of water and land environment, such as air, waters, sludge, fish, bivalves, birds, mammals, and human tissues. Data concerning toxicity of PBDEs is very limited. Concentration of PBDEs in human tissues is lower than concentration of other persistent pollutants, such as PCB and DDE. It should be emphasized that while concentration of chlorinated organic compounds is going down, the level of PBDEs in human tissues is constantly growing. In spite of introducing many limitations and prohibitions in using brominated organic flame retardants, conducting extended research on PBDEs is necessary to give full assessment of danger that the compounds constitute to environment.

Keywords: polibrominated diphenyl ethers, flame retardants, environment

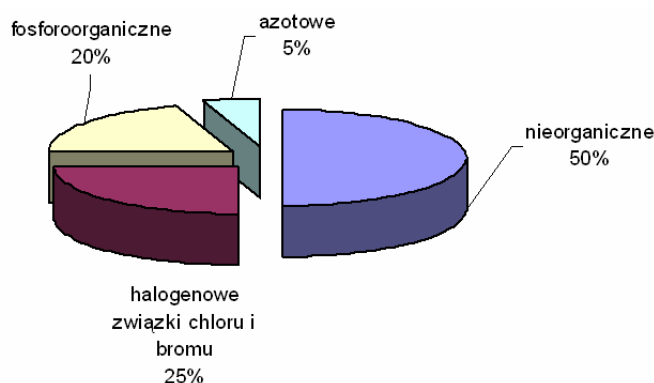
Wstęp

Ogień jest niewątpliwie jednym z fundamentalnych wynalazków czasów prehistorycznych naszej cywilizacji. Poprzez wszystkie epoki aż do dziś odegrał on niezwykle ważną rolę, będąc źródłem światła i ciepła, niestety niekontrolowany przyczyniał się do wielu zagrożeń i katastrof. Stosowanie środków utrudniających palność

zapoczątkowali Egipcjanie, używając aluminium w celu obniżenia palności drewna. W latach siedemdziesiątych wraz z rozwojem rynku tworzyw sztucznych i polimerów konieczne stało się wprowadzenie substancji redukujących właściwości zapalne, tzw. retardantów palenia (*flame retardants*) [1-4]. Retardanty palenia znalazły zastosowanie

w meblarstwie, przemyśle motoryzacyjnym, przy produkcji plastików i materiałów elektronicznych, a także jako dodatek do tekstyliów i płynów hydraulicznych. W literaturze opisanych jest około 175 związków opóźniających palenie, które możemy podzielić na cztery główne grupy (rys. 1):

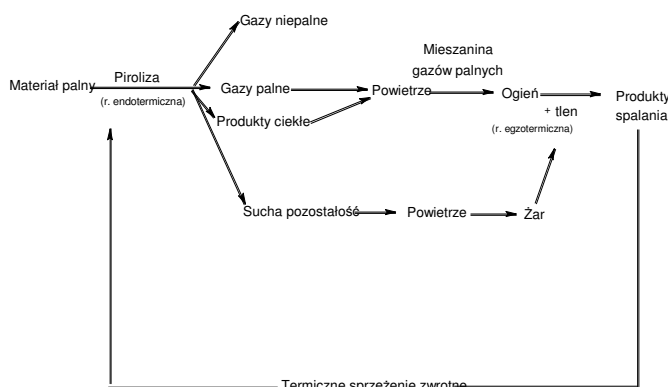
- nieorganiczne (wodorotlenek żelaza(III), wodorotlenek magnezu, polifosforan amonu)
- halogenowe (głównie związki chloru i bromu)
- fosforoorganiczne (estry fosforowe)
- azotowe



Rys. 1. Procentowy rozkład światowej rocznej produkcji środków utrudniających palność [3]

Fig. 1. Percentage distribution of world annual production of flame retardants [3]

W zależności od modelu działania antypireny mogą wykazywać aktywność na każdym z czterech etapów procesu spalania (rys. 2). Zadanie tych związków polega na wychwycie wolnych rodników, które odpowiadają za rozprzestrzenianie się ognia. Wzrost efektywności działania w zależności od rodzaju atomu halogenu przedstawia się następująco: $I > Br > Cl > F$.



Rys. 2. Cztery etapy procesu spalania

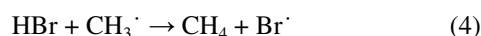
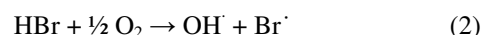
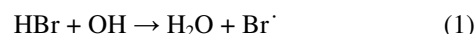
Fig. 2. Four stages of combustion process

Związki jodu cechuje duża niestabilność termiczna, z kolei w związkach fluoru siła wiązania pomiędzy atomem halogenu a atomem węgla jest zbyt duża, co znacznie obniża ich skuteczność jako antypirenow. Z powyższych powodów jedynie organiczne związki bromu i chloru znalazły zastosowanie na rynku, przy czym większa skuteczność

wychwyty wolnych rodników sprawia, że to właśnie bromowane retardanty używane są najczęściej.

Pod wpływem wysokiej temperatury ze związków bromoorganicznych uwalnia się bromowodor, który zmniejsza stężenie aktywnych rodników powstających w czasie spalania, powodując przerwanie mechanizmu reakcji odpowiedzialnej za rozprzestrzenianie się ognia.

W wyniku inhibitowania procesu palenia przez HBr według poniższych reakcji ilość wydzielonego ciepła w płomieniu zmniejsza się [4-8]:

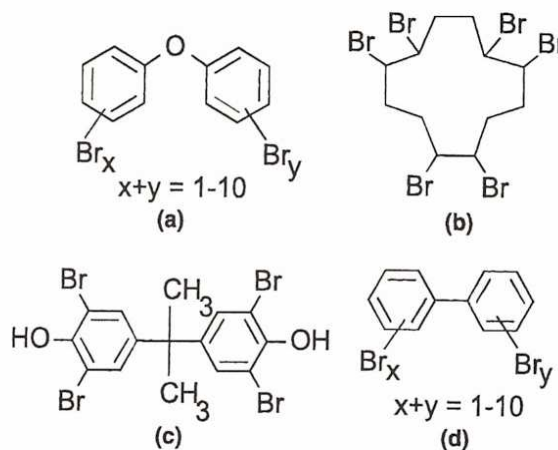


Bromowane retardanty palenia

Bromowane retardanty spalania możemy podzielić na dwie główne grupy:

- antypireny reaktywne, dodawane do polimeru przed procesem polimeryzacji i związane z jego matrycą wiązaniem kowalencyjnym, np. tetrabromodifenol-A (TBBP-A);
- antypireny addycyjne, niezwiązane z polimerem wiązaniem chemicznym, a jedynie oddziaływaniami fizycznymi, np.: polibromowane difenyloetery (PBDEs), heksabromocyklododekan (HBCD), polibromowane bifenyly (PBBs) [8-10].

Na rysunku 3 przedstawiono wzory strukturalne bromowanych retardantów.



Rys. 3. Wzory strukturalne: a) PBDEs, b) HBCD, c) TBBPA i d) PBBs

Fig. 3. Structural formula: a) PBDEs, b) HBCD, c) TBBPA and d) PBBs

Polibromowane difenyloetery (PBDEs)

Polibromowane difenyloetery otrzymywane są w wyniku bromowania eteru difenylowego. Istnieje 209 kongenerów PBDEs różniących się między sobą liczbą oraz miejscem podstawienia atomów bromu w molekule.

Tabela 1. Nazewnictwo wybranych kongenerów PBDE według systemu IUPAC

Table 1. Nomenclature of selected PBDE congeners according to IUPAC system

Kongener	Nazwa według systemu IUPAC
4-Monobromowany eter difenyloy	BDE-3
2,4-Dibromowany eter difenyloy	BDE-7
4,4'-Dibromowany eter difenyloy	BDE-15
2,2',4-Tribromowany eter difenyloy	BDE-17
2,4,4'-Tribromowany eter difenyloy	BDE-28
2,2',4,4'-Tetrabromowany eter difenyloy	BDE-47
2,2',4,5-Tetrabromowany eter difenyloy	BDE-49
2,3',4,4'-Tetrabromowany eter difenyloy	BDE-66
2,3',4',6-Tetrabromowany eter difenyloy	BDE-71
3,3',4,4'-Tetrabromowany eter difenyloy	BDE-77
2,2',3,4,4'-Pentabromowany eter difenyloy	BDE-85
2,2',4,4',5-Pentabromowany eter difenyloy	BDE-99
2,2',4,4',6-Pentabromowany eter difenyloy	BDE-100
2,3',4,4',6-Pentabromowany eter difenyloy	BDE-119
3,3',4,4',5-Pentabromowany eter difenyloy	BDE-126
2,2',3,4,4',5'-Heksabromowany eter difenyloy	BDE-138
2,2',4,4',5,5'-Heksabromowany eter difenyloy	BDE-153
2,2',4,4',5,6'-Heksabromowany eter difenyloy	BDE-154
2,2',3,4,4',5',6-Heptabromowany eter difenyloy	BDE-183
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Dekabromowany eter difenyloy	BDE-209

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne wybranych kongenerów PBDEs [11]

Table 2. Physicochemical properties of selected PBDE congeners [11]

Kongener	BDE-3	BDE-15	BDE-32	BDE-47	BDE-82	BDE-154	BDE-183	BDE-209
Nr CAS	101-55-3	2050-47-7	189083-60-4	5436-43-1	327185-11-5	207122-15-4	207122-16-5	1163-19-5
Wzór	C ₁₂ H ₉ BrO	C ₁₂ H ₈ Br ₂ O	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	C ₁₂ Br ₁₀ O
Masa molowa [g/mol]	249,103	327,999	406,895	485,791	564,687	643,583	722,479	959,167
Temperatura topnienia [°C]	18,72	57,7	-	83,5÷84,5	-	131÷132,5	171÷173	302,5
Temperatura wrzenia [°C]	310,1	-	-	-	-	-	-	-
Objętość molowa [cm ³ /mol]	154,8	242,2	265,5	288,8	312,1	335,4	358,7	428,6
Ciepło parowania ΔH _v [kJ/mol]	47,9	67,7	83,3	103,13	99,1	113	118	-
Rozpuszczalność w wodzie [g/cm ³] dla t = 25°C	4,809	0,130	0,00038	0,00007	6,47·10 ⁻⁷	8,70·10 ⁻⁷	1,50·10 ⁻⁶	4,17·10 ⁻⁹
Współczynnik podziału oktanol/woda log K _{OW}	4,85	5,03	5,47÷5,58	5,87÷6,16	6,64÷6,97	6,86÷7,93	7,14	9,97
Współczynnik podziału oktanol/powietrze log K _{OA}	-	8,63	9,28	10,41	11,14	11,89	12,68	-
Stała Henry'ego K _H (T = 25°C)	10,13	4,11	-	1,11	-	0,24	0,0074	-

Kongenery te dzieli się na dziesięć grup: od mono do dekabromowanego eteru difenyloyowego, przy czym główne zastosowanie na rynku mają produkty handlowe zawierające kongenery „Penta”, „Okta” i „Deka”. Obecność w mieszaninach technicznych wyżej bromowanych PBDEs spowodowana jest tym, że w celu skutecznego obniżenia palności tworzywa molekula antypirenu powinna zawierać przynajmniej pięć atomów bromu. W tabeli 1 podano nazewnictwo wybranych kongenerów PBDE zgodnie z systemem IUPAC.

PBDEs są trwałymi związkami o temperaturach wrzenia w zakresie od 310 do 425°C, odpornymi na działanie kwasów i zasad oraz słabo rozpuszczalnymi w wodzie. W tabeli 2 podano podstawowe właściwości fizykochemiczne tej grupy związków.

PBDEs wykazują silne powinowactwo do tłuszczów, przez co łatwo ulegają akumulacji w organizmach żywych. Z uwagi na fakt, iż związki te nie są połączone z matrycą polimeru wiązaniami chemicznymi, a jedynie oddziaływaniami natury fizycznej istnieje obawa o niekontrolowane ich przedostawanie się do środowiska.

PBDEs jako palne retardanty stosowane są m.in.: w polimerach termoplastycznych, usieciowanych żywicach, kauczukach, piankach poliuretanowych, farbách, lakierach oraz materiałach tekstylnych, gdzie ich zawartość może dochodzić nawet do 30%. W tabeli 3 przedstawiono zastosowanie PBDEs w tworzywach polimerowych.

Tabela 3. Zastosowanie polibromowanych eterów difenyloowych w tworzywach polimerowych [12]

Table 3. Application of polybrominated diphenyl ethers in plastic materials [12]

Żywice i polimery	Penta-BDE	Okta-BDE	Deka-BDE
ABS		X	
Żywice epoksydowe			X
Żywice fenolowe	X		X
Poliakrylonitryl			X
Poliamid		X	X
Politereftalan butylu		X	X
Polietylen			X
Politereftalan etylenu			X
Polipropylen			X
Polistyren		X	X
PCV	X		X
Poliuretany	X		

Rocznie na świecie produkowanych jest około 67 125 Mg PBDE, w tym: 13% Penta-BDE, 5% Okta-BDE i 82% Deka-BDE. Pomimo największego udziału w produkcji kongeneru „deka” jego stężenia w środowisku odnotowuje się na poziomach znacznie niższych w porównaniu z pozostałymi kongenerami, co może wynikać z jego degradacji do niższych polibromowanych difenyloeterów [8, 12].

Tetrabromodifenol-A (TBBP-A)

Tetrabromodifenol-A należy do grupy reaktywnych antypirenow. Jego globalne zużycie jest szacowane na poziomie około 210 000 Mg rocznie i osiąga największą wartość spośród wszystkich stosowanych BFR (*brominated flame retardants*). TBBP-A jest produkowany przez bromowanie difenolu A w rozpuszczalniku organicznym. 90% tego związku wykorzystuje się do produkcji żywic epoksydowych i poliwęglanowych, a 10% do wytwarzania wysokoudarowego polistyrenu. Struktura chemiczna TBBP-A jest podobna do budowy hormonu tarczycy - tyroksyny. Testy *in vitro* pokazały jego silne powinowactwo chemiczne do białka transtyretyny (TTR), co może być przyczyną zaburzeń w gospodarce hormonalnej tego narządu. TBBP-A ulega rozkładowi pod wpływem promieniowania UV zarówno w przypadku obecności, jak i braku grup wodorotlenowych. Głównym produktem rozkładu tego związku jest 2,4,6-tribromofenol, wśród pozostałych produktów reakcji oznaczono: di- i tribromobisfenol A, dibromofenol oraz 2,6-dibromo-1,4-hydroksybenzen [13, 14].

Heksabromocyklododekan (HBCD)

Heksabromocyklododekan jest związkiem cyklicznym produkowanym przez bromowanie cyklododekanu, w wyniku procesu otrzymywane są izomery α , β i γ . HBCD używany jest głównie przy wytwarzaniu wyłaczanego i spienionego polistyrenu (XPS i EPS). Roczną produkcję tego związku szacuje się na około 16 700 Mg [14].

Polibromowane bifenyle (PBBs)

Polibromowane bifenyle stanowią grupę 209 możliwych kongenerów. W temperaturze pokojowej są substancjami stałymi, praktycznie nierozpuszczalnymi w wodzie i bardzo odpornymi na rozkład termiczny. Pierwszym produkowanym związkiem PBB był heksabromobifenyl, produkowany w Stanach Zjednoczonych pod handlową nazwą FireMaster. Jego produkcję prowadzono w latach 1970-1974 aż do wypadku, w wyniku którego znaczna ilość tego produktu trafiła jako dodatek do pasz dla bydła, powodując tym samym katastrofę ekologiczną na szeroką skalę. PBBs produkowano m.in. również we Francji do roku 2000, mieszanka PBB była sprzedawana pod nazwą Adine 0102, i Niemczech jako Bromkal 80-9D do roku 1985. Szacuje się, że co najmniej 11 000 Mg tych związków wyprodukowano na skalę światową, głównie stosując je jako dodatek do kopolimerów akrylonitrylowo-butadienowo-styrenowych (ABS), powłok, lakierów i pianek poliuretanowych [14].

Występowanie PBDEs w środowisku

Spśród przedstawionych bromowanych opóźniaczy palenia grupę najmniej dotąd poznaną stanowią bromowane difenyloetery. Duże podobieństwo w budowie chemicznej tych związków do polibromowanych (PBB) i polichlorowanych bifenyli (PCB), substancji o udowodnionym działaniu toksycznym spowodowało w ostatnich latach rozszerzenie skali badań dotyczącej zawartości PBDEs w środowisku.

Polibromowane difenyloetery stanowią duże zagrożenie dla środowiska ze względu na dużą trwałość oraz potencjalną łatwość w przedostawaniu się do niego ze względu na brak wiązań chemicznych z matrycą tworzyw, do których są dodawane. Przeprowadzone badania potwierdziły ich występowanie w większości elementów środowiska wodnego i lądowego, m.in. w: powietrzu, wodach, osadach, rybach, małżach, ptakach, ssakach, a także tkankach ludzkich [1, 2, 6, 12, 14]. Za główne źródła emisji tej grupy związków uważa się zakłady produkujące mieszaniny techniczne PBDEs oraz zakłady tworzyw sztucznych i tekstyliów. Dodatkowy problem dla stanu środowiska naturalnego stanowi sposób postępowania z odpadami sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Obecność kongenerów BDE-47, BDE-99 oraz BDE-100 została stwierdzona w odciekach ze składowisk odpadów elektrycznych na terenie Japonii. Mechanizm przedostawania się PBDEs do środowiska z tego typu odpadów nie jest do końca poznany, lecz prawdopodobnie polega na ich reakcji z innymi substancjami organicznymi obecnymi w spływie

powierzchniowym ze składowisk. Brak jest jakichkolwiek doniesień na temat uwalniania PBDEs podczas spalania plastiku oraz tworzyw sztucznych w niskich temperaturach (paleniska indywidualne), jednakże ze względu na lokalny charakter oddziaływania i możliwie dużą liczbę emitatorów taka ścieżka przedostawania się PBDEs jest również prawdopodobna [14, 15].

Poziomy środowiskowe polibromowanych difenylesterów

Powietrze

W transporcie atmosferycznym PBDEs ważnym czynnikiem jest ciśnienie par, które maleje liniowo wraz ze wzrostem zawartości atomów bromu w molekułach tych związków. Wyżej bromowane etery ulegają sorpcji na cząstkach zawieszoności pyłu, natomiast niższe bromowane kongenery występują w fazie gazowej. Fakt ten potwierdziły badania jakości powietrza przeprowadzone na terenie USA, w których stwierdzono, że kongener BDE-47 występował w ponad 80% w fazie gazowej, natomiast 20% zawartości kongeneru BDE-153 obecne było w tej fazie gazowej [16]. Próbkę powietrza pobrane z okolic Wielkich Jezior obejmujące zarówno tereny wiejskie, jak i przemysłowe poddano badaniu w celu oznaczenia zawartości sumy kongenerów BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154. Największe wartości w przedziale od 6,9 do 77 pg/m^3 stwierdzono w okolicach Chicago, przy czym w profilu dominowały kongenery BDE-47 i BDE-99. Badania powietrza atmosferycznego prowadzone w Szwecji w latach 1990-1991 wykazały stężenie sumy kongenerów BDE-47, BDE-99, BDE-100 na poziomie 8 pg/m^3 na północy kraju oraz wartość 1 pg/m^3 w rejonach południowych. W próbkach powietrza pochodzących z terenów rolniczych Anglii oznaczono analogiczną sumę kongenerów, a ich stężenie wahało się w zakresie stężeń od 6 do 58 pg/m^3 dla miejscowości zlokalizowanych na południu oraz od 7 do 69 pg/m^3 na północy. Wysokie stężenie PBDEs stwierdzono w próbkach powietrza pobranych z fabryki demontażu sprzętu elektronicznego, średnie oznaczone zawartości poszczególnych kongenerów przedstawiają się następująco: BDE-47 - 1250 pg/m^3 , BDE-99 - 2600 pg/m^3 , BDE-209 - 36500 pg/m^3 [14]. W zakładzie recyklingu metali w Tajwanie oznaczona suma kongenerów triheksa-BDEs mieściła się w przedziale od 100 do 190 pg/m^3 . Dane z 2001 roku pochodzące z monitoringu powietrza miast Japonii podają stężenie sumy kongenerów BDE-47, -99, -153, -183, -209 na poziomie porównywalnym z wartościami europejskimi od 6,5 do 80 pg/m^3 dla miasta Kyoto oraz dużo wyższym - od 104 do 347 pg/m^3 dla terenów Osaki, kongener BDE-209 stanowił 96% całkowitego stężenia [16]. Obecność PBDEs stwierdzono również w rejonach Arktyki, w próbkach pochodzących z miejscowości Alert oznaczona suma kongenerów diheksa-BDEs mieściła się w przedziale od 1 do 4 pg/m^3 [6].

Badania dotyczące uwalniania bromowanych opóźniaczy zapłonu ze sprzętów elektronicznych wykazały

obecność PBDEs w powietrzu wewnątrz pomieszczenia, w którym przez kilka godzin włączony był telewizor. Największe stężenia odnotowano dla kongeneru tri-BDE odpowiednio 143 pg/m^3 w próbkach pobranych z nad odbiornika TV i 25 pg/m^3 w środku pokoju. Stężenie kongeneru tetra-BDE w tych samych punktach pomiarowych wynosiło odpowiednio 11 i 2,7 pg/m^3 , a wartości oznaczanych penta- oraz heksa-BDEs znajdowały się na/lub poniżej granicy oznaczalności [12].

W próbkach kurzu pobranych z jednorazowych worków odkurzaczy domowych analizowano w wydzielonej frakcji o średnicy ziaren < 2 mm sumę kongenerów BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 oraz BDE-209. Spośród krajów uczestniczących w badaniach najmniejsze wartości stwierdzono w Niemczech 17÷550 ng/g kurzu i Australii 500÷13000 ng/g kurzu, a największe w USA 520÷29000 ng/g kurzu i Wielkiej Brytanii 950÷54000 ng/g kurzu [17]. Wyniki badań próbek powietrza prezentowane przez National Institute of Public Health w Oslo wykazały zawartość kongeneru BDE-47 na poziomie 12÷59 pg/m^3 i BDE-99 w zakresie od 7 do 20 pg/m^3 [18].

Środowisko wodne

Rozpuszczalność w wodzie PBDEs zmniejsza się wraz ze wzrostem liczby atomów bromu w molekułach, natomiast współczynnik podziału oktanol/woda wyrażony jako wartość $\log K_{ow}$ rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów bromu w molekułach tych związków. Mniej bromowane etery, takie jak BDE-47 i BDE-99, stanowią 90% całkowitej zawartości oznaczanej w fazie wodnej, kongenery o większej zawartości bromu są silniej wiązane przez cząstki osadów, co czyni je mniej mobilnymi w środowisku wodnym.

Dane na temat występowania PBDEs w wodzie są mocno ograniczone ze względu na fakt, że związki te są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Badania prowadzone przez Agencję ds. Środowiska w Japonii nie wykazały obecności kongenerów heksa-, okta- i deka-BDEs w wodach pobranych z punktów ujścia rzek czy wodach morskich. W wodach powierzchniowych jeziora Ontario oznaczono zawartość BDE-47 i BDE-99 na poziomie 4÷13 pg/dm^3 , kongenery te stanowiły ponad 90% wszystkich oznaczanych PBDEs. Próbkę przybrzeżne wód w Holandii analizowano pod względem zawartości: BDE-47, BDE-99 i BDE-153, otrzymane wartości wynosiły odpowiednio 1 pg/dm^3 , 0,5 pg/dm^3 i 0,1 pg/dm^3 . W profilu osadów dennych w większości występują kongenery: BDE-47, BDE-99, BDE-153, BDE-183 i BDE-209. Kongener BDE-209 jako dominujący związek został zidentyfikowany w osadach pobranych z terenów Osaki, a zawartość PBDEs mieściła się w przedziale od 33 do 410 ng/g suchej masy. Największe wartości BDE-47 i BDE-99 na terenie Europy występowały w osadach pobranych z rzeki Humber w Wielkiej Brytanii, suma tych kongenerów wynosiła 13,1 ng/g suchej masy [16]. Występowanie PBDEs w osadach dennych pobranych z dna Bałtyku maleje wraz ze wzrostem głębokości wydobywania,

przypuszczalnie fakt ten spowodowany jest wzrostem zanieczyszczenia środowiska tymi substancjami w ostatnich latach, średnie oznaczone stężenie sumy kongenerów w górnej warstwie osadu (4 mm) wynosiło 0,52 ng/g suchej masy [6].

Profil kongenerów PBDEs w organizmach żywych zasiedlających środowisko wodne jest podobny i nie zależy od gatunku, poziomów stężeń czy szerokości geograficznej. W profilu tym występują głównie kongenery BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 i BDE-154, przy czym BDE-47 stanowi w większości badanych przypadków ponad 50% sumy wszystkich oznaczanych eterów difenylowych. Współczynnik bioakumulacji BAF (*bioaccumulation factor*) wyrażający stosunek stężenia substancji chemicznej w organizmie do jej stężenia w otaczającym medium został określony dla gatunku małży jadalnych zasiedlających wody Bałtyku i wynosił odpowiednio 1300000 dla BDE-47, 1400000 dla BDE-99 i 220000 dla BDE-153. Współczynniki BAF w przypadku BDE-47 i BDE-99 osiągnęły wartość znacznie większą w porównaniu do kongenerów PCB pomimo krótszego okresu półtrwania PBDEs. Analiza piramidy troficznej gatunków żyjących w Oceanie Atlantyckim pokazała korelację w występowaniu tri-heksa-BDEs w tkankach pochodzących od drapieżników i ich ofiar. Stężenia PBDEs w tkankach zwierząt słono- i słodkowodnych są znacznie większe niż w otaczającym je środowisku. Badania prowadzone w Szwecji na terenie Viskan-Klosterfijorden wykazały stężenie sumy tetra-, penta- i heksa-BDEs na poziomie 27 mg/kg tłuszczu w mięśniach i 110 mg/kg tłuszczu w wątrobie szczupaka [16]. Dużo większe sumaryczne stężenia kongenerów tri-heksa-BDEs stwierdzono w tłuszczu w pstrągach pochodzących z terenu Wielkich Jezior (3000 mg/g) oraz sumy stężeń tetra-heksa-BDEs na poziomie 2440 ng/g tłuszczu dla łososi z jeziora Michigan [19]. Poziomy PBDEs w rybach z terenów Japonii w porównaniu z poziomami tych związków w rybach z obszaru Europy i Ameryki Północnej osiągają wartość najniższą i kształtują się w granicach od 0,12 do 3,3 ng/g tłuszczu. Obecność kongenerów BDE-47, BDE-99 i BDE-100 w ilościach odpowiednio 38, 54 i 20 pg/g tłuszczu stwierdzono w karpach pochodzących z najwyższej położonego na świecie jeziora Namuco w Tybecie, zjawisko to prawdopodobnie związane jest z możliwością dalekosiężnego transportu atmosferycznego tych związków [20]. Spośród ssaków morskich najczęstsze doniesienia na temat występowania PBDEs dotyczą delfinów, fok i wielorybów, stężenia oznaczane w ich tłuszczu przewyższają stężenia w innych organizmach morskich, gdyż zwierzęta te stanowią często jedno z ostatnich ogniw łańcucha pokarmowego. Badania fok prowadzone w Kanadzie w latach 1981-1996 wykazały ponad 10-krotny wzrost stężenia PBDEs, również w tłuszczu wielorybów stwierdzono siedmiokrotne zwiększenie zawartości tych związków w okresie ostatniego 15-lecia, w obu przypadkach dominującym był BDE-47. W tkankach fok pochodzących z wybrzeży Kanady odnotowano większe

stężenia PBDEs średnio 1730 ng/g tłuszczu w porównaniu do fok bałtyckich, gdzie stężenia wynosiły średnio 730 ng/g tłuszczu [21].

Stężenia PBDEs w żywności i tkankach ludzkich

Jedną z głównych dróg narażenia ludzi na działanie PBDEs jest dieta bogata w tłuste ryby. Wykazano istotny związek pomiędzy ilością spożywanych ryb a poziomem PBDEs we krwi. Stężenia PBDEs u ludzi, w których diecie nie było ryb, wynosiły średnio 0,4 ng/g tłuszczu, u osób spożywających ryby od 12 do 20 razy w miesiącu oznaczono zawartość 2,2 ng/g tłuszczu. Podobną korelację obserwowano również pomiędzy mlekiem matek karmiących, stosujących dietę bogatą w ryby, poziomy PBDEs są prawie 2,5-krotnie większe w porównaniu do próbek pochodzących od kobiet, które ryb nie spożywają [19]. W tabeli 4 przedstawiono zawartości PBDEs w wybranych produktach spożywczych.

Inną drogę narażenia na działanie tych związków stanowi układ oddechowy, szacuje się, że wraz z wdychanym powietrzem do organizmu trafia 32,9 ng/osobę PBDEs, a z pożywieniem 123 ng/osobę, co stanowi odpowiednio 27 i 70% całkowitego dziennego pobrania PBDEs [16]. Droga wziewna może odgrywać ważną rolę w przypadku osób narażonych zawodowo, pracujących w fabrykach demontażu sprzętu elektronicznego lub spędzających cały wymiar czasu pracy w pomieszczeniach biurowych z dużą ilością komputerów. Ostatnie badania wykazały znaczną koncentrację PBDEs w kurzu gospodarstw domowych zlokalizowanych na terenie USA i Wielkiej Brytanii. Uważa się, że kontakt z zawieszonym w powietrzu pyłem jest szczególnie niebezpieczny dla dzieci do 6 roku życia [17]. W tabeli 5 przedstawiono zakres szacowanego dziennego pobrania wraz z kurzem PBDEs w obrębie trzech grup wiekowych. W niektórych krajach jest prowadzony ciągły monitoring tych związków w ludzkich tkankach. Rezultaty badań pokazują największe stężenia PBDEs wśród populacji Amerykanów, niższe u Europejczyków i najmniejsze u mieszkańców Japonii. Stężenia PBDEs w krwi i mleku ludzkim są niższe w porównaniu do stężeń innych substancji z grupy persystentnych zanieczyszczeń środowiska, takich jak PCB i DDE. Należy podkreślić, że, podczas gdy stężenia związków chloroorganicznych maleją, poziom PBDEs w tkankach ludzkich stale rośnie. Tendencja wzrostowa zawartości PBDEs została zatrzymana w ostatnich latach w krajach, w których wycofano mieszanki techniczne. Stężenie PBDEs w mleku kobiet pochodzących ze Szwecji podwajało się co 5 lat, biorąc pod uwagę okres 1972-1997 r., a w latach 1998-2000 r. odnotowano pierwsze jego spadki [2]. Do krajów prowadzących ciągły monitoring PBDEs w tkankach ludzkich dołączają nowe, jak np. Francja, gdzie poddano badaniom materiał biologiczny: tkankę tłuszczową i krew matek karmiących, krew pepowinową oraz mleko, pochodzący od grupy 96 kobiet na zawartość kongenerów tri-Deka-PBDEs.

Tabela 4. PBDEs w wybranych produktach spożywczych

Table 4. PBDEs in selected foodstuffs

Matryca	Suma kongenerów	Stężenie	Jednostka	Miejsce	Literatura
Wieprzowina	BDE-47,99,153,154,183	565÷597	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Wołowina	BDE-47,99,153,154,183	248÷290	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Jagnięcina	BDE-47,99,153,154,183	182÷261	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Kurczak	BDE-47,99,153,154,183	247	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Jaja	BDE-47,99,153,154,183	482÷530	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Margaryna	BDE-47,99,153,154,183	145÷188	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Olej i tłuszcz roślinny	BDE-47,99,153,154,183	795÷805	[ng/kg tłuszczu]	Hiszpania 2003 r.	[22]
Makrela	BDE-47,99,100,153,154,183	1123,7	[ng/kg masy]	Hiszpania 2008 r.	[23]
Łosoś	BDE-47,99,100,153,154,183	2015,2	[ng/kg masy]	Hiszpania 2008 r.	[23]
Tuńczyk	BDE-47,99,100,153,154,183	558,3	[ng/kg masy]	Hiszpania 2008 r.	[23]
Wieprzowina	BDE-28,47,99,100,153,154,183	63,6	[ng/g masy]	Japonia 2002 r.	[24]
Wołowina	BDE-28,47,99,100,153,154,183	16,2	[ng/g masy]	Japonia 2002 r.	[24]
Kurczak	BDE-28,47,99,100,153,154,183	6,25	[ng/g masy]	Japonia 2002 r.	[24]
Wieprzowina	BDE-28,47,99,100,153,154	38÷71	[pg/g tłuszczu]	Polska 2006 r.	[25]
Wołowina	BDE-28,47,99,100,154	43÷68	[pg/g tłuszczu]	Polska 2006 r.	[25]
Jaja	BDE-28,47,99,100,153,154	172÷390	[pg/g tłuszczu]	Polska 2006 r.	[25]
Masło	BDE-28,47,99,100,153,154	55÷174	[pg/g tłuszczu]	Polska 2006 r.	[25]
Karp	BDE-28,47,49,99,100,154	49÷206	[pg/g tkanki]	Polska 2006 r.	[25]
Dorsz	BDE-17,28,47,49,66,99,100,119,153,154	15÷720	[pg/g tkanki]	Polska 2006 r.	[25]
Łosoś	BDE-17,28,44,47,66,99,100,119,153,154	421÷6693	[pg/g tkanki]	Polska 2006 r.	[25]

Tabela 5. Zakres szacowanego dziennego pobrania wraz z kurzem PBDEs w obrębie trzech grup wiekowych [17]

Table 5. Estimated daily range of PBDEs intake from dust for three age groups [17]

Grupa wiekowa	Kraj	Szacowana dawka kurzu [mg/dzień]	Szacowane dzienne pobranie PBDEs z kurzem [ng/dzień/osobę]				
			BDE47	BDE99	BDE153	BDE183	BDE209
Dorośli	Niemcy	0,56÷110	<1÷2	<1÷4	<1÷2	<1÷13	<1÷45
	Wielka Brytania	0,56÷110	<1÷20	<1÷33	<1÷6	<1÷2	<1÷6000
	Australia	0,56÷110	<1÷150	<1÷380	<1÷46	<1÷11	<1÷1400
	Stany Zjednoczone	0,56÷110	<1÷330	<1÷400	<1÷72	<1÷440	<1÷2300
2,5-letnie dzieci	Niemcy	50÷100	<1÷2	<1÷4	<1÷2	<1÷12	<1÷41
	Wielka Brytania	50÷100	<1÷18	<1÷30	<1÷5	<1÷2	45÷5400
	Australia	50÷100	1÷140	1÷340	<1÷41	<1÷10	1÷1300
	Stany Zjednoczone	50÷100	12÷300	3÷370	<1÷65	<1÷400	6÷2100
6-letnie dzieci	Niemcy	3	<1	<1	<1	<1	<1
	Wielka Brytania	3	<1	<1	<1	<1	3÷160
	Australia	3	<1÷4	<1÷10	<1÷1	<1	<1÷38
	Stany Zjednoczone	3	<1÷9	<1÷11	<1÷2	<1÷12	<1÷62

W tkance tłuszczowej kobiet karmiących spośród niżej bromowanych eterów przeważały kongenery: BDE-28 (2,5%), BDE-47 (25,1%), BDE-99 (6,4%), BDE-100 (6,5%), BDE-153 (43,9%), BDE-154 (1,6%) i BDE-183 (7,7%). Suma oznaczanych kongenerów mieściła się w zakresie od 0,84 do 25,85 ng/g tłuszczu ze średnią wartością na poziomie

2,59 ng/g tłuszczu, co było wynikiem porównywalnym z badaniami prowadzonymi w Finlandii i Hiszpanii. Duża zawartość kongeneru BDE-153 przy jednocześnie niewielkim jego procentowym udziale w mieszaninie handlowej PentaMix (do 5%) może sugerować jego selektywną akumulację lub większą, w stosunku do innych

kongenerów tetra-penta-BDEs, odporność na metabolizm. Taki sam profil kongenerów stwierdzono w mleku, gdzie suma PBDEs kształtowała się na poziomie od 0,31 do 19,94 ng/g tłuszczu, ze średnią wartością 2,51 ng/g tłuszczu, co również było porównywalne z innymi danymi europejskimi. W krwi matek i krwi pępowinowej dominujący jest kongener BDE-153, stanowiący ponad 70% sumy wszystkich oznaczanych eterów difenylowych. Stężenie BDE-153 oznaczonego w krwi matek mieściło się w granicach od 0,06 do 9,66 ng/g tłuszczu, a w krwi pępowinowej w przedziale od 0,14 do 7,38 ng/g tłuszczu. Otrzymane wyniki były do czterech razy mniejsze w porównaniu z innymi krajami europejskimi. Wśród badanych kongenerów największy współczynnik korelacji między występowaniem w tkance tłuszczowej i mleku matek wykazały kongenery: BDE-28, BDE-100, BDE-153. W przeciwieństwie do pozostałych związków z grupy POPs (*Persistent Organic Pollutants*) w przypadku PBDEs brak jest zależności pomiędzy wiekiem badanych kobiet oraz liczbą wcześniejszych urodzeń a poziomem badanych kongenerów w ich tkankach. Spośród wyżej bromowanych PBDEs w tkance tłuszczowej matek karmiących przeważały ilościowo kongenery: BDE-197, BDE-207 i BDE-209, suma dziewięciu oznaczanych okta-deka-BDEs mieściła się w zakresie od 0,13 do 7,60 ng/g tłuszczu z wartością średnią na poziomie 2,73 ng/g tłuszczu. Wymienione kongenery również dominowały w mleku matek, zawartość sumy wyżej bromowanych PBDEs mieściła się w przedziale od 0,74 do 11,58 ng/g tłuszczu, z wartością średnią na poziomie 3,79 ng/g tłuszczu. Okta-deka-BDEs stanowiły ok. 50% sumy wszystkich oznaczanych w pracy kongenerów. Oszacowano, że średnia dzienna dawka pobrania wyżej bromowanych kongenerów okta-deka-BDEs wraz z mlekiem matki (500 cm³/dzień) dla noworodka wynosi 35 ng i jest porównywalna z dawką obliczoną dla kongenerów tri-hepta-BDEs wynoszącą 40 ng. W krwi matek suma stężeń okta-deka-BDEs mieściła się w zakresie 0,41÷58,64 ng/g tłuszczu z wartością średnią na poziomie 8,85 ng/g tłuszczu, w krwi pępowinowej oznaczone wartości były większe w zakresie 0,90÷363,33 ng/g tłuszczu i wartością średnią 12,34 ng/g tłuszczu. Otrzymane wyniki mogą wskazywać na większe narażenie płodu w łonie matki na wyższe PBDEs w stosunku do niższych kongenerów, których oznaczone wartości w krwi matek i krwi pępowinowej występowały na zbliżonym poziomie [26]. Badania mleka kobiet karmiących w Australii wykazały zbliżony profil kongenerowy do profilu mleka kobiet z Francji, aczkolwiek dominującym okazał się być w tym przypadku kongener BDE-47, który stanowił ponad 50% sumy wszystkich oznaczanych PBDEs. Oznaczona suma osiemnastu kongenerów PBDEs mieściła się w zakresie od 6,1 do 18,7 ng/g tłuszczu z wartością średnią na poziomie 11,1 ng/g tłuszczu. Otrzymane wartości są czterdziestokrotnie większe w porównaniu z wynikami otrzymanymi w Azji, jedenastokrotnie wyższe w porównaniu z wynikami otrzymanymi w Rosji i do sześciu razy większe w stosunku do wartości oznaczonych w Wielkiej Brytanii. Fakt ten jest zaskakujący, gdyż analogiczne badania zawartości dioksyn pokazały najmniejszą ich koncentrację

właśnie w próbkach pochodzących z Australii. Duże stężenia PBDEs odnotowane w mleku kobiet pochodzących z Australii są trudne w interpretacji, ponieważ kraj ten nigdy nie produkował mieszanek technicznych PBDEs, a jedynie sprowadzał je w niewielkich ilościach. Autorzy sugerują, że narażenie na PBDEs może być silnie związane z prowadzonym stylem życia, otaczającym mikrośrodowiskiem i sposobem przygotowywania żywności, co w pewnym stopniu może tłumaczyć tak wysokie stężenia PBDEs, występujące wśród populacji kobiet Australii [27]. Tę hipotezę częściowo potwierdzają badania zawartości wybranych kongenerów PBDEs w próbkach mleka, powietrza i kurzu domów karmiących kobiet. Wykazano znaczącą korelację pomiędzy zawartością w mleku i powietrzu dla kongeneru BDE-99 oraz zawartością kongeneru BDE-153 w kurzu i kongeneru BDE-183 w mleku [28].

Dane na temat toksyczności PBDEs są mocno ograniczone, a ich szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi wiąże się głównie z możliwością wywoływania zaburzeń w gospodarce hormonalnej tarczycy. Pochodne hydroksylowe PBDEs swoją budową przypominają hormony tarczycy: T₂, T₃ i T₄ i mogą łączyć się z receptorami hormonów alfa i beta obecnymi w organizmie człowieka. Ostatnie badania przeprowadzone na grupie środowiskowo narażonej, którą stanowili rybacy wędkujący na terenie Wielkich Jezior, nie wykazały wyraźnego związku pomiędzy zawartością PBDEs a poziomami tyroksyny i trijodotyroniny we krwi, jednak praca obejmowała grupę populacyjnie małą i nie miała w swoim zakresie analizy pochodnych PBDEs [29]. Badania *in vitro* wykazały potencjał estrogenny kongenerów: BDE-100, BDE-75 i BDE-51. Największa aktywność wymienionych kongenerów w oddziaływaniu na cytozolowy receptor Ah może być związana z ich budową i specyficznym umiejscowieniem atomów bromu w pierścieniu. Dodatkowo zakłada się również większe działanie pseudoestrogenne w przypadku metabolitów PBDEs. Badania tkanki tłuszczowej ludzi chorych na czerniaka złośliwego i chłoniaki inne niż ziarnica złośliwa wykazały podwyższone poziomy kongeneru BDE-47 w stosunku do grupy kontrolnej, którą stanowili pacjenci bez choroby nowotworowej [2, 6]. Toksyczność ostra deka-BDEs ustalona w wyniku badań na szczurach okazała się mała w porównaniu z wartością DL₅₀ po dożołądkowym podaniu przekraczającą 2000 mg/kg masy ciała. Jednak stwierdzony w badaniach wzrost poziomów cytochromów wskazuje na powstawanie w organizmach zwierząt hydroksylowych pochodnych PBDEs, co w ekspozycji przedłużonej może znacznie zwiększać toksyczność związku [30].

Podsumowanie

Polibromowane difenyletery stanowią nowy i, w porównaniu do innych persystentnych zanieczyszczeń organicznych, słabo poznany problem. Badania prowadzone na skalę światową udowodniły występowanie tych związków we wszystkich elementach środowiska, w tym także

w tkankach pochodzących od człowieka. Ze względu na liczną kongenerów PBDEs oraz małą ilość danych na temat toksyczności, kancerogenności czy efektów mutagennych szacowanie ryzyka zdrowotnego dla ludzi jest trudne i wymaga w pierwszej kolejności sprecyzowania dróg narażenia. Niewątpliwie dodatkowe zagrożenie stanowią pochodne, PBDEs, do których oprócz niżej bromowanych eterów i pochodnych hydroksylowych można również zaliczyć PBDD i PBDF. Znaczenie poruszanego problemu spowodowało liczne ograniczenia prawne w stosowaniu tych bromoorganicznych reterdantów palenia. Stosowanie PBDEs jest objęte Dyrektywą 76/769/EWG dotyczącą ograniczeń w stosowaniu i wprowadzaniu do obrotu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych. Obecnie dyrektywa ta zastąpiona jest rozporządzeniem REACH, które narzuca obowiązkową rejestrację substancji chemicznych, ich ocenę oraz nakaz uzyskania zezwoleń na wprowadzanie substancji do produkcji i obrotu [31]. Na terenie Unii Europejskiej obowiązuje dyrektywa RoHS, wprowadzająca restrykcję w stosowaniu szkodliwych substancji w produktach elektrycznych i elektronicznych. Zgodnie z RoHS oraz Rozporządzeniem Ministra Gospodarki w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia wykorzystywania w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym niektórych substancji mogących negatywnie oddziaływać na środowisko z dnia 27 marca 2007 r. (DzU z 2007 r., Nr 69, poz. 457), dopuszcza się stosowanie jedynie kongeneru Dekab-BDE w ilości poniżej 0,1% mas. w poszczególnym elemencie [32]. Decyzją Rady i Parlamentu Europejskiego na mocy Ramowej Dyrektywy Wodnej PBDEs zostały uznane za substancję priorytetową, a penta-BDE za priorytetową substancję niebezpieczną, co zgodnie z celami RDW wiąże się z koniecznością wyeliminowania go ze środowiska wodnego do roku 2025 [33]. Pomimo wprowadzenia wielu ograniczeń i zakazów w stosowaniu PBDEs, konieczne jest dalsze prowadzenie badań, biorąc pod uwagę fakt, że należą one do grupy antypirenow addycyjnych, a więc mogą być uwalniane ze sprzętu wprowadzonego do użytku przed obowiązywaniem określonych aktów prawnych. Monitoring PBDEs oraz dokładne poznanie ich ścieżek przemian są niezbędne do pełnej oceny stopnia zagrożenia, jakie stanowią dla środowiska.

Literatura

- [1] Ćwiklak K. i Jabłoński M.: *Polibromowane etery difenyłowe w środowisku*. Laboratorium, 2008, **9**, 10-14.
- [2] Hernik A., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P. i Ludwici W.: *Polibromowane difenyloetery (PBDE)-nowe zagrożenia?* Roczn. PZN, 2007, **58**(2), 403-415.
- [3] www.bsef.com
- [4] Environmental Health Criteria **192**, *Flame Retardants: A General Introduction*, Genewa 1997.
- [5] Staszowska A. i Dudzińska M.R.: *Brominated persistent organic pollutants - an attempt to estimate the threat in the Polish environment*. Ecol. Chem. Eng., 2005, **12**(9), 953-963.
- [6] Góralczyk K., Struciński P., Czaja K., Hernik A. i Ludwicki J.K.: *Uniepalniacze - zastosowanie i zagrożenie dla człowieka*. Roczn. PZH, 2002, **53**(3), 293-305.
- [7] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Some Flame Retardants and Textile Chemicals and Exposure in the Textile Manufacturing Industry, 1998, **48**.
- [8] Alae P., Sjödin A. i Bergman A.: *An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release*. Environ. Int., 2003, **29**, 683-689.
- [9] Alae M. i Wenning R.J.: *The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges*. Chemosphere, 2002, **46**, 579-582.
- [10] Borojovich E.J.C. i Aizenshtat Z.: *Thermal behavior of brominated and polybrominated compounds I: closed vessel conditions*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2002, **63**, 105-128.
- [11] Mackay D., Shiu Y.W., Ma K.C. i Zee S.C.: *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Oxygen Containing Compounds*, 2006, CRC Press Taylor & Francis, Filadelfia **III**, 2401-2453.
- [12] Rahman F., Langford K.H., Scrimshaw M.D. i Lester J.N.: *Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants*. Sci. Total Environ., 2001, **275**, 1-17.
- [13] Kuramochi H., Kawamoko K. i Miyaneke K.: *Determination of physicochemical properties of tetrabromobisphenol A*. Environ. Toxicol. and Chem., 2008, **27**(12), 2413-2418.
- [14] Wit C.A.: *An overview of brominated flame retardants in the environment*. Chemosphere, 2002, **46**, 583-624.
- [15] Osako M., Kim Y. i Sakai S.: *Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan*. Chemosphere, 2004, **57**, 1571-1579.
- [16] Watanabe I. i Sakai S.: *Environmental release and behavior of brominated flame retardants*. Environ. Int., 2003, **29**, 665-682.
- [17] Sjödin A., Papke O., McGahee E. i in.: *Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries*. Chemosphere, 2008, **73**, 131-136.
- [18] Thomsen C., Leknes H., Lundanes E. i Becher G.: *Brominated flame retardants in laboratory air*. J. Chromatogr. A., 2001, **923**, 299-304.
- [19] Sjödin A., Patterson D.G. i Bergman A.: *A review on human exposure to brominated flame retardants - particularly polybrominated diphenyl ethers*. Environ. Int., 2003, **29**, 829-839.
- [20] Wang Y., Jiang G., Lam P.K.S. i Li A.: *Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: A critical review*. Environ. Int., 2007, **33**, 963-973.
- [21] She J., Petreas M., Winkler J., Visita P., McKinney M. i Kopec D.: *PBDE in the San Francisco Bay Area; measurements in harbor seal blubber and human breast adipose tissue*. Chemosphere, 2002, **46**, 697-707.
- [22] Bocio A., Llobet J.M., Domingo J.L., Corbella J., Teixido A. i Casas C.: *Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet*. J. Agric. Food Chem., 2003, **51**, 3191-3195.
- [23] Domingo J.L., Marti-Cid R., Castell V. i Llobet J.M.: *Human exposure to PBDEs through the diet in Catalonia, Spain: Temporal trend. A review of recent literature on dietary PBDE intake*. Toxicology, 2008, **248**, 25-32.
- [24] Ohta S., Ishizuka D., Nishimura H., Teruyuki N., Aozasa O., Shimidzu Y., Ochiai F., Kida T., Nishi M. i Miyata H.: *Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables, and meats and levels in human milk of nursing women in Japan*. Chemosphere, 2002, **46**, 689-696.
- [25] Wojtalewicz D.: *Badania nad oznaczaniem polibromowanych eterów difenyłowych w próbkach żywności zawierających tłuszcz*. Rozprawa doktorska. Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków 2006.
- [26] Antignac J.P., Cariou R., Zalko D., Berrebi A., Cravedi J.P., Maume D., Marchand P., Marchand P., Monteau F., Riu A., Andre F. i Le Bizec B.: *Exposure assessment of French women and their newborn to brominated flame retardants: Determination of tri- to deca-polybromodiphenylethers (PBDE) in maternal adipose tissue, serum, breast milk and cord serum*. Environ. Pollut., 2008, **157**, 164-173.
- [27] Toms L.L., Harden F.A., Symons R.K., Burniston D., Furst P. i Muller J.F.: *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human milk from Australia*. Chemosphere, 2007, **68**, 797-803.

- [28] Toms L.L., Hearn L., Kennedy K., Harden F., Bartkow M., Temme C. i Muller J.F.: *Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in matched samples of human milk, dust and indoor air*. Environ. Int., 2009, **35**, 864-869.
- [29] Bloom M., Spliethoff H., Vena J., Shaver S., Addink R. i Eadon G.: *Environmental exposure to PBDEs and thyroid function among New York anglers*. Environ. Toxicol., 2008, **25**, 386-392.
- [30] Bruchajzer E. i Szymańska J.A.: *Toksyczność eteru dekabromowanego w warunkach ekspozycji jednorazowej szczurów*. Bromat. Chem. Toksykol., 2007, **4**, 395-400.
- [31] Dyrektywa Rady 76/769/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracyjnych państw członkowskich dotyczących ograniczeń sprzedaży i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji i preparatów. DzU 1976 r., Nr L 262, 201.
- [32] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 27 marca 2007 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia wykorzystywania w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym niektórych substancji mogących negatywnie oddziaływać na środowisko. DzU 2007 r., Nr 69, poz. 457.
- [33] Directive of The European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC Brussels 17.7.2006, COM (2006) 397 final, 2006/0129 (COD).

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

ZASADA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU W WYBRANYCH KONWENCJACH MORSKICH

SUSTAINABLE DEVELOPMENT PRINCIPLE IN SELECTED SEA CONVENTIONS

Abstrakt: W artykule przedstawiono podejście do zasady zrównoważonego rozwoju w następujących konwencjach morskich: Konwencji Narodów Zjednoczonych o prawie morza, Międzynarodowej konwencji o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki, Konwencji o zapobieganiu zanieczyszczeniu mórz przez zatapianie odpadów i innych substancji, Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego oraz Porozumieniu o ochronie małych waleni Bałtyku i Morza Północnego.

Słowa kluczowe: zrównoważony rozwój, zasada zrównoważonego rozwoju, konwencje morskie

Abstract: The paper presents the approach to the sustainable development principle in the following sea conventions: United Nations Convention on the Law of the Sea, International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter, Convention on the Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea Area, Agreement on the Conservation of Small Cetaceans of the Baltic and North Seas.

Keywords: sustainable development, sustainable development principle, sea conventions

Wprowadzenie

W rezultacie rewolucji przemysłowej zapoczątkowanej w drugiej połowie XVIII w. obszary gospodarki, społeczeństwa i środowiska zaczęły coraz bardziej oddziaływać na siebie. Jednak dopiero pod koniec XX w. środowisko zaczęło stanowić bardzo ważny obszar - zaczęto uznawać, że działania prowadzone w ramach gospodarki i w społeczeństwie powinny uwzględniać ochronę i zachowanie środowiska naturalnego [1].

Zrównoważony rozwój i zasada zrównoważonego rozwoju

Termin „zrównoważony rozwój”, stosowany niekiedy zamiennie z terminem „ekorozwój”, wprowadzono w latach siedemdziesiątych XX w. [2-4]. Zrównoważony rozwój powinien gwarantować zaspokojenie potrzeb obecnych i przyszłych pokoleń [5, 6], jednak powinna to być taka integracja działań politycznych, gospodarczych i społecznych, która umożliwia zachowanie równowagi przyrodniczej [7].

Zasada zrównoważonego rozwoju jest najważniejszą zasadą ochrony środowiska. Pozostałe cztery zasady są z nią ściśle związane; są nimi: zasada przezorności (ostrożności), zasada prewencji (zapobiegania), zasada „zanieczyszczający płaci” i zasada uspołecznienia.

Pojęcie „zrównoważonego rozwoju” jest coraz częściej używane w aktach prawnych. W międzynarodowych konwencjach morskich termin ten nie jest stosowany bezpośrednio, często jednak można spotkać odniesienie do niego.

Konwencja Narodów Zjednoczonych o prawie morza

Konwencja Narodów Zjednoczonych o prawie morza, ze względu na charakter wydającej ją instytucji, ma bardzo ogólny charakter.

We wprowadzeniu do Konwencji zaznaczono, że problemy przestrzeni morskiej są powiązane i powinny być rozpatrywane jako całość. Wspomniano, że uregulowania Konwencji przyczynią się m.in. do efektywnego

wykorzystania i zachowania zasobów oraz badania i ochrony środowiska morskiego. Osiągnięcie tych założeń ma być pomocne w ustanowieniu ładu gospodarczego, uwzględniającego potrzeby krajów rozwijających się.

W Konwencji stwierdzono także, że morza i oceany znajdujące się poza granicami państw stanowią wspólne dziedzictwo ludzkości, a ich badania i eksploatacja powinny być prowadzone dla jej dobra. Wprowadzenie do Konwencji zamyka przekonanie, iż uregulowania w zakresie prawa morza przyczynią się do umacniania, pokoju, bezpieczeństwa współpracy, przyjaznych stosunków oraz postępu gospodarczego wszystkich państw świata.

W art. 145 Konwencji wspomniano, iż należy zapobiegać, zmniejszać, kontrolować zanieczyszczenia środowiska morskiego, nie zakłócać równowagi ekologicznej przy wierceniu, bagrowaniu, pogłębianiu, zatapianiu odpadów, budowie i obsłudze lub konserwacji instalacji, rurociągów i innych urządzeń. Należy chronić i zachowywać zasoby naturalne i zapobiegać wyrządzaniu szkody florze i faunie środowiska morskiego.

Art. 193 Konwencji mówi, iż każde państwo ma prawo do eksploatacji swoich zasobów naturalnych, ale powinno przy tym chronić i zachowywać środowisko morskie.

W art. 194 Konwencji zaznaczono, iż przy stosowaniu środków zmierzających do zapobiegania, zmniejszania i kontrolowania zanieczyszczenia środowiska morskiego nie powinno się zakłócać działalności prowadzonej przez inne państwa. Stosowane środki powinny zapewniać ochronę i zachowanie zarówno rzadkich i wrażliwych ekosystemów, jak również fauny narażonej na wyginięcie lub zagrożonej [8].

Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki (MARPOL) oraz Konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu mórz przez zatapianie odpadów i innych substancji

We wprowadzeniu do Międzynarodowej konwencji o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki (MARPOL) zaznaczono tylko, że strony Konwencji są świadome konieczności ochrony środowiska w ogóle, a środowiska morskiego w szczególności [9].

Natomiast we wprowadzeniu do Konwencji o zapobieganiu zanieczyszczeniu mórz przez zatapianie odpadów i innych substancji zaznaczono, że środowisko morskie i żyjące w nim organizmy mają zasadnicze znaczenie dla ludzkości i że wszyscy ludzie powinni być zainteresowani w zapewnieniu takiego sposobu gospodarowania nim, aby nie pogorszyły się jego właściwości i zasoby. Wspomniano także, iż zdolności morza do wchłaniania i unieszkodliwiania odpadów, a także możliwość odnawiania zasobów naturalnych nie są nieograniczone. Konwencja uznaje, iż państwa mają prawo eksploatować swoje zasoby, jednakże mają także obowiązek zapewnić, by nie powodowało to szkód w środowisku innych państw lub na obszarach pozostających poza ich jurysdykcją [10].

Konwencja o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (Konwencja Helsińska) oraz Porozumienie o ochronie małych walenii Bałtyku i Morza Północnego

We wprowadzeniu do Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (Konwencji Helsińskiej) strony deklarują wolę ekologicznej odnowy Morza Bałtyckiego, która umożliwiłaby samoregenerację środowiska morskiego i zachowanie równowagi ekologicznej.

Natomiast w art. 15 Konwencji strony deklarują, że podejmą indywidualne lub wspólne środki dla zachowania środowisk przyrodniczych i równowagi biologicznej oraz ochrony procesów ekologicznych. Zaznaczono, iż środki te będą podejmowane również dla zapewnienia zrównoważonego wykorzystania zasobów naturalnych Morza Bałtyckiego [11].

We wprowadzeniu do Porozumienia o ochronie małych walenii Bałtyku i Morza Północnego zaznaczono, iż strony są świadome ogólnych zasad ochrony i odpowiedniego wykorzystania zasobów naturalnych. Porozumienie uznaje, że małe walenie są i powinny być nadal ważnym składnikiem ekosystemów morskich. Strony mają świadomość, że populacja morswinów w Morzu Bałtyckim jest wyraźnie zmniejszona i że ich przyłów, a także niszczenie i naruszanie ich siedlisk może szkodliwie na nią wpływać [12].

Podsumowanie

1. Odwołanie się do zasady zrównoważonego rozwoju przeważnie zamieszczone jest we wprowadzeniu do konwencji, ale niekiedy także w tekście.
2. Zasada zrównoważonego rozwoju jest niekiedy powiązana z zasadą zapobiegania lub ostrożności.
3. W każdej konwencji zaznacza się, że środowisko morskie oraz występujące w nim zasoby mają ważne znaczenie dla ludzi.
4. Według konwencji, państwa mają prawo eksploatować swoje zasoby, występując w środowisku morskim, jednak nie powinny naruszać jego równowagi ekologicznej ani też szkodzić środowiskom morskim znajdującym się na terytorium innego państwa albo pozostającym poza ich jurysdykcją.
5. Konwencje pośrednio kładą nacisk na konieczność współpracy pomiędzy różnymi krajami w celu ochrony środowiska morskiego.
6. Szczególne znaczenie dla Polski ma Konwencja Helsińska, gdzie wspomniano o konieczności odnowy Morza Bałtyckiego, która umożliwiłaby jego samoregenerację, następnie zachowanie równowagi przyrodniczej i w ostateczności zrównoważonej wykorzystywanie zasobów. Natomiast Porozumienie o ochronie małych walenii Bałtyku i Morza Północnego zwraca uwagę na konieczność ochrony jednej, szczególnie zagrożonej grupy zwierząt.

Literatura

- [1] <http://www.sustainablemeasures.com/>, Sustainable Measures (USA), 2008
- [2] Borys T. (red.): Raport końcowy z realizacji pracy „Opracowanie modelu wdrożeniowego wskaźników zrównoważonego rozwoju na poziomie wojewódzkim w ramach banku danych regionalnych” - synteza. Regionalny ośrodek ekorozwoju Fundacji Karkonoskiej, Jelenia Góra - Warszawa 2003, 7-8.
- [3] Borys T. (red.): Wskaźniki ekorozwoju. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1999, 63-64.
- [4] Górka K., Poskrobko B. i Radecki W.: *Ochrona środowiska. Problemy społeczne, ekonomiczne i prawne*. PWE, Warszawa 1995, 78.
- [5] *Strategia zrównoważonego rozwoju Polski do 2025 roku. Projekt założeń*. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 1999, 4.
- [6] *Zrównoważony region Bałtyku* (seria zeszytów nr 1-10). WNT „EcoEdycja”, Katowice 1999.
- [7] *Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo Ochrony Środowiska*. DzU 2001, Nr 62, poz. 627 z późn. zm.
- [8] *Konwencja Narodów Zjednoczonych o prawie morza*, sporządzona w Montego Bay dnia 10 grudnia 1982 r. DzU 1982, Nr 59, poz. 543.
- [9] *Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki (MARPOL)*, sporządzana w Londynie 2 listopada 1973 r. (z późn. zm.). DzU 1987, Nr 17, poz. 101.
- [10] *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.
- [11] *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.
- [12] *Porozumienie o ochronie małych waleń Bałtyku i Morza Północnego*, sporządzona w Nowym Jorku dnia 17 marca 1992 r. DzU 1999, Nr 96, poz. 1108.

Gorzysław Poleszczuk^{*}, Anna Bucior^{*}, Tadeusz Łukaszuk^{} i Beata Draszawka-Bołzan^{*}**

^{*}Katedra Chemii i Ochrony Środowiska Wodnego
Uniwersytet Szczeciński
ul. Felczaka 3C, 71-412 Szczecin
email: polesz@univ.szczecin.pl

^{**}Zespół Szkół nr 14 w Szczecinie
ul. Łabędzia 4, 71-453 Szczecin

PROCEDURA OCENIANIA JAKOŚCI EKOSYSTEMÓW ESTUARYJNYCH (STANU EKOLOGICZNEGO I STANU CHEMICZNEGO) NA PRZYKŁADZIE JEZIORA WICKO WIELKIE (ZALEW SZCZECIŃSKI, NW POLSKA)

**ESTUARIES ECOSYSTEMS QUALITY CLASSIFICATION PROCEDURE
(THE ECOLOGICAL AND CHEMICAL CONDITIONS) ON RESERVOIR
WICKO WIELKIE LAKE EXAMPLES (SZCZECIN LAGOON, NW POLAND)**

Abstrakt: Opierając się na wynikach przeprowadzonych w latach 1991-2000 badań jakości środowiska wodnego jeziora Wicko Wielkie, będącego wyodrębnionym morfologicznie akwenem północnej części Wielkiego Zalewu (Zalew Szczeciński), podjęto - zgodnie z obowiązującymi w Polsce przepisami prawnymi i zatwierdzonymi do stosowania procedurami - próbę dokonania oceny jakości ekosystemu tego jeziora, ustalając na podstawie wyników stanu ekologicznego i stanu chemicznego wód powierzchniowych, że w okresie badawczym stan ekosystemu tego estuaryjnego jeziora był umiarkowany.

Słowa kluczowe: ekosystemy wodne, jakość wód, klasyfikacja, jakości ekosystemów, jezioro Wicko Wielkie, Zalew Szczeciński

Abstract: The results of investigations, conducted in years 1991-2000, water environment quality of Wicko Wielkie Lake, being the morphologically distinguished reservoir of northern part of the Great Lagoon (Szczecin Lagoon). Determined - on the basis results of ecological condition and chemical condition for the surfaces waters. In the investigated period the state of ecosystem of this estuary lake was moderate.

Keywords: water ecosystem, water quality, ecosystems classification, Wicko Wielkie Lake, Szczecin Lagoon

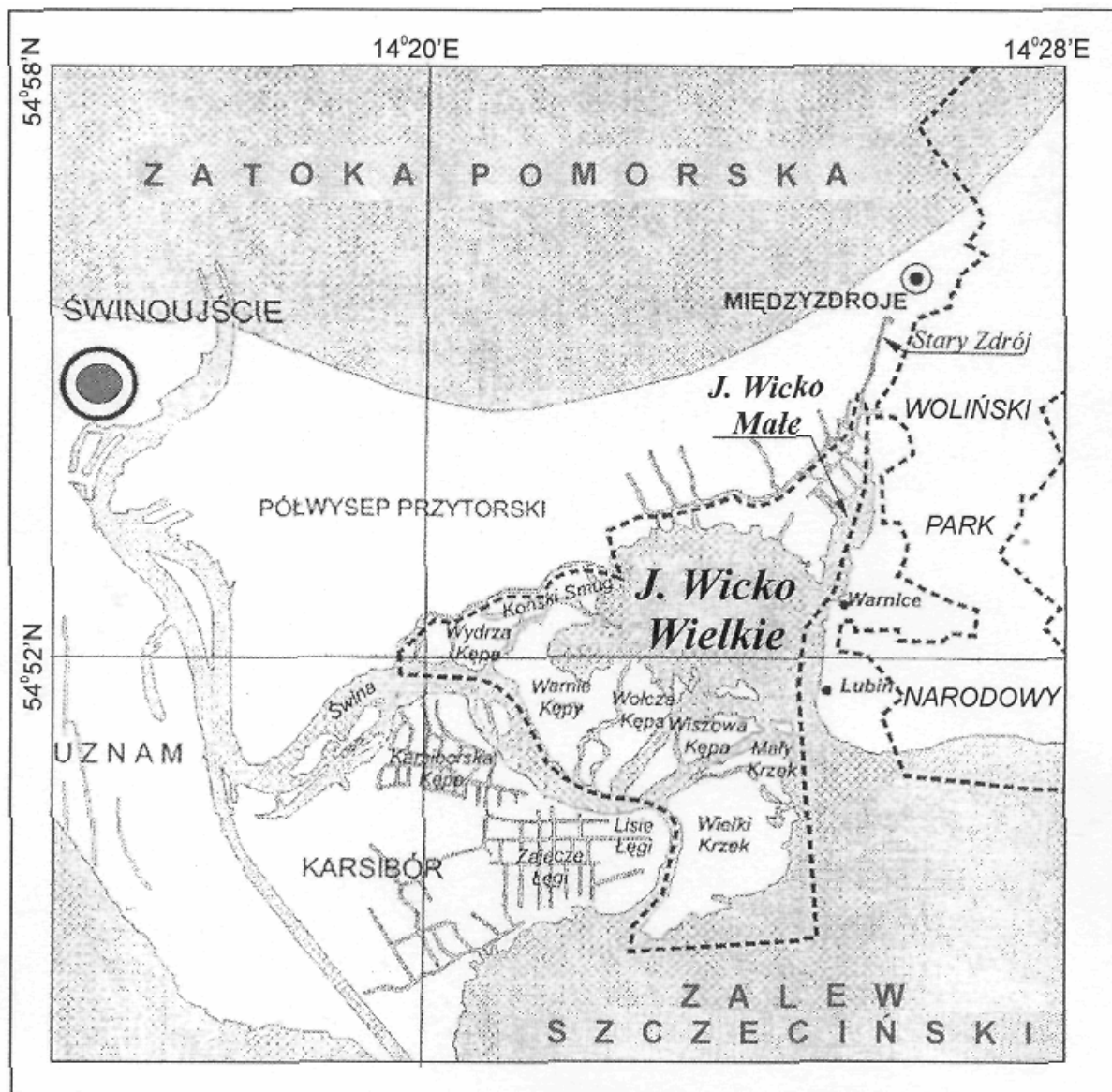
Wprowadzenie

Począwszy od roku 2004, w Polsce ocenianie jakości ekosystemów wodnych [1-5] dokonywane jest na podstawie oceny „stanu wód powierzchniowych”, który jest ogólnym określeniem jakości wód powierzchniowych danego akwenu lub jego części wyznaczonym przez tzw. stan ekologiczny lub tzw. stan chemiczny, przy czym podstawę oceny stanowi gorszy z dwu ww. stanów.

Według przepisów [6] obowiązujących od sierpnia 2008 r., Zalew Szczeciński jest akwenem wód przybrzeżnych określanym jako morskie wody wewnętrzne.

Niniejsza praca to próba dokonania oceny stanu ekologicznego wód wyodrębnionej morfologicznie części Zalewu Szczecińskiego, jakim jest jezioro Wicko Wielkie położone w północnej części Zalewu (rys. 1 [7]), zgodnie z zasadami wykonawczymi zawartymi w [6].

Podjęcie próby dokonania takiej oceny było tym bardziej uzasadnione, że jezioro Wicko Wielkie jest od 1996 roku akwenem praktycznie w całości włączonym do Wolińskiego Parku Narodowego [8]. Materiał do oceny stanowiły dostępne dane badawcze z lat 1991-2000 zebrane przez różnych autorów, w znacznej części także przez autorów niniejszej pracy. Jest to, co prawda, próba zastosowania obowiązujących od sierpnia 2008 r. przepisów wykonawczych służących do oceny jakości środowiska wodnego dokonywana wstecz, czego nie praktykuje żadne prawo na świecie, niemniej - zdaniem autorów niniejszej pracy - stanowić może praktyczną ilustrację tego, jak nowe przepisy [6] mogą być stosowane.



Rys. 1. Jezioro Wiczków Wielkie - lokalizacja w granicach Wolińskiego Parku Narodowego. Źródło: Opracowanie własne na podstawie [7]

Fig. 1. Wiczków Wielki Lake - location in Wolin National Park borders. Source: Authors study on the basis [7]

Ekologiczna ocena jakości ekosystemu jeziora Wiczków Wielkie

Elementy biologiczne jakości

Fitoplankton. Z publikacji [9] oraz [10] wynika, że w 1994 roku w jeziorze Wiczków Wielkie sinice występowały znacznie obficie niż w Wielkim Zalewie. Najliczniej rozwijały się: *Microcystis aeruginosa* (Kutzing) Lemmermann, *Planktothrix agardhii* (Gomont) Anag. and Komar, *Limnothrix redekei* (van Goor) Meffert i *Snowella rosea* (Snow) Elenkin. W ciągu sezonu wegetacyjnego następowały zmiany w strukturze gatunkowej fitoplanktonu. Wczesną wiosną w stosunkowo ubogim fitoplanktonie dominowały okrzemki *Asterionella formosa* Hass. i *Diatoma vulgare* Bory. W czerwcu obok okrzemek pojawiły się liczne zielenice kokkalne i sinice *Limnothrix redekei* (van Goor)

Meffert. Począwszy od czerwca, obserwowano ustępowanie okrzemek na korzyść sinic. W sierpniu odnotowano dominację *Microcystis aeruginosa* (Kutzing) Lemmermann i *Planktothrix agardhii* (Gomont) Anag. and Komar. Sinice te jednak nie tworzyły zakwitów i cały czas obserwowano dużą różnorodność gatunkową w fitoplanktonie. We wrześniu obok *Planktothrix agardhii* (Gomont) Anag. and Komar dominującym gatunkiem była także sinica *Snowella rosea* (Snow) Elenkin. W październiku sinice, okrzemki i zielenice występowały obok siebie w wyrównanych proporcjach ilościowych, jeżeli chodzi o liczebność populacji.

W 1996 roku w jeziorze Wiczków od maja do października obserwowano kolejno dominację okrzemek, sinic i ponownie okrzemek. W okresie letnim zakwity tworzyła przede wszystkim *Microcystis aeruginosa* (Kutzing) Lemmermann wraz z *Aphanisomenon flos-aquae* (L.) Ralfs. W dużych

ilościach występowała także *Anabena lemmermanni* P. Richter.

Jeziro Wicko, a szczególnie jeziro Wicko Wielkie jako akwen przepływowy dla spływających w dół estuarium wód Zalewu Szczecińskiego, winno cechować się dużym podobieństwem do Wielkiego Zalewu, również jeżeli chodzi o skład gatunkowy i wielkości populacji poszczególnych gatunków fitoplanktonu. Środowisko wodne estuarium Odry stwarza bardzo korzystne warunki dla rozwoju fitoplanktonu, toteż w Wielkim Zalewie rozwija się on masowo w okresie od kwietnia do października [11]. W fitoplanktonie Wielkiego Zalewu i jeziora Wicko Wielkie zwykle dominują okrzemki (*Diatomae*, *Melosirae* i *Asterionellae*), a w szczególności: *D. elongatum* (Lyngb.) C. Agardh, *M. granulata* (Ehr.) Ralfs, *M. varians* C. Agardh, *M. distans* (Ehr.) Kütz, *A. formosa* Hass., *A. gracillima* (Hantzsch) Heib., których największą jest w maju i w czerwcu. Późnym latem i jesienią w fitoplanktonie estuarium Odry dominują zwykle sinice (*Cyanoprokaryota*), wśród których przeważają *Aphanisomenon flos-aquae* (L.) Ralfs i przede wszystkim *Microcystis aeruginosa* (Kutzing) Lemmermann.

Ogólnie stwierdzić można, że w jeziorze Wicko Wielkie w fitoplanktonie występowały zawsze grupy fitoplanktonu o składzie gatunkowym i ilościach podobnych do ilości w Wielkim Zalewie, a więc w zbiorniku silnie zeutrofizowanym i zanieczyszczonym [12-14].

Bezkęgowce bentosowe. Według [15], we wschodniej części jeziora bentos reprezentowany był zaledwie przez dwa taksony wyjątkowo odporne na zanieczyszczenia: *Tubificidae* i larwy *Chironomidae*. W zachodniej części stwierdzono poprawę warunków i występowanie ośliczek (*Asellidae*), kielży (*Gammaridae*), wodopójek (*Hydracarina*), pijawek (*Hirudinea*) oraz racicznicy (*Dreissena polymorpha* Pall.).

Z kolei wg [16], bentos pelofilny jeziora Wicko Wielkie był uboższy ilościowo w porównaniu z bentosem na podobnych siedliskach w Wielkim Zalewie. Wyraźnie rzadziej występowały przede wszystkim *Oligochaeta*. Równocześnie osady muliste w tym jeziorze odznaczały się specyficzną strukturą taksonomiczną bentosu, związaną z występowaniem takich gatunków, jak: *Einfeldia*, np. *carbonaria* oraz ślimak *Valvata piscinalis* (Müller 1774), które były charakterystyczne niemal wyłącznie dla jeziora Wicko Wielkie. Ogólnie - liczebność i biomasa bentosu w jeziorze Wicko Wielkie były wyraźnie mniejsze niż w podobnych siedliskach Wielkiego Zalewu.

Ichtiofauna. Na podstawie danych połowowych zebranych przez Morski Instytut Rybacki w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia [17] ustalono, że ichtiofauna jeziora Wicko, rozlewisk Świny i północno-wschodnich akwenów Zalewu Szczecińskiego sąsiadujących z jeziorem Wicko obejmowała 55 gatunków ryb bytujących stale, migrujących na obszarze estuarium, ryb wędrownych i morskich oraz gatunków zanikających, które można podzielić na 5 grup siedliskowych, a mianowicie: gatunki słodkowodne bytujące stale, gatunki słodkowodne estuariowe, gatunki nierozradzające się w estuarium Odry i pojawiające się przypadkowo, ryby morskie oraz

dwuśrodowiskowe gatunki wędrownie, z których ochroną objętych jest 17 gatunków¹.

Ryby słodkowodne rozradzające się i bytujące stale w jeziorze Wicko i wodach przyległych. W grupie tej notowano 11 gatunków: z rodziny *Cyprinidae*: wzdręga (*Scardinius erythrophthalmus* L.), rozpiór (*Abramis ballerus* L.), jelec (*Leuciscus leuciscus* L.), jaź (*Leuciscus idus* L.), boleń (*Aspius aspius* L.), ukleja (*Alburnus alburnus* L.), słonecznica (*Leucaspis delineatus* (Heckel)), lin (*Tinca tinca* L.), karaś pospolity (*Carassius carassius* L.), karaś srebrzysty (*Carassius auratus gibelio* L.), oraz jeden gatunek znajdujący się pod ochroną gatunkową - różanka (*Rhodeus sericeus* (Pallas)).

Nie tworzyły one masowych i licznych populacji (poza dość licznymi rozpiórem i ukleją) i zwykle występowały w wodach jeziora Wicko i rozlewisk Świny rzadko (jaź, jelec, boleń, lin), bądź sporadycznie (wzdręga, karaś pospolity, karaś srebrzysty, różanka).

Ryby słodkowodne bytujące w jeziorze Wicko, rozradzające się i migrujące w obrębie estuarium. W grupie tej notowano 14 gatunków: z rodziny *Coregonidae*: sieja (*Coregonus lavaretus* L.); z rodziny *Osmeridae*: stynka (*Osmerus eperlanus* L.); z rodziny *Cyprinidae*: płoć (*Rutilus rutilus* L.), leszcz (*Abramis brama* L.), krąp (*Blicca bjorkna* L.), certa (*Vimba vimba* L.), ciosa (*Pelecus cultratus* L.), nienotowana i jako jedyna z grupy objęta ochroną gatunkową; z rodziny *Percidae*: sandacz (*Stizostedion lucioperca* L.), okoń (*Perca fluviatilis* L.), jazgarz (*Gymnocephalus cernuus* L.); z rodziny *Esocidae*: szczupak (*Esox lucius* L.); z rodziny *Gadidae*: miętus (*Lota lota* L.); z rodziny *Gasterosteidae*: ciernik (*Gasterosteus aculeatus* L.), cierniczek (*Pungitius pungitius* L.).

Niektóre z ww. gatunków występowały w bardzo licznych populacjach. Masowo występowały *Cyprinidae*: leszcz, płoć i mniej licznie - krąp, *Percidae*: okoń, sandacz, jazgarz. Licznie - *Osmeridae*: stynka, ciernik i z *Esocidae* - szczupak. Z pozostałych gatunków pojawiały się dość często z *Gadidae*: miętus.

Ryby morskie. W grupie tej notowano 14 gatunków: z rodziny *Gadidae*: dorsz (*Gadus morrhua* L.); z rodziny *Clupeidae*: śledź (*Clupea harengus* L.), szprot (*Sprattus sprattus* L.), parposz (*Alosa fallax* L.), aloza (*Alosa alosa* L.); z rodziny *Pleuronectidae*: stornia (*Platichthys flesus* L.), gładzica (*Hucho hucho* L.), skarp (*Psetta maxima* L.); z rodziny *Cyclopteridae*: tasza (*Cyclopterus lumpus* L.); z rodziny *Ammodytidae*: dobijak (*Hyperoplus lanceolatus* (Le Sauvage)); z rodziny *Belonidae*: belona (*Belona belona* L.), z rodziny *Percidae*: babka mała (*Pomatoschistus minutus* (Pallas)), babka piaskowa (*Pomatoschistus microps* (Kroyer)); z rodziny *Gasterosteidae*: pocierniec (*Spinachia spinachia* L.).

¹ Ochroną gatunkową z występujących w jeziorze Wicko gatunków ichtiofauny objęte są: jesiotr zachodni, aloza, parposz, pocierniec, babka mała, babka piaskowa, ciosa, różanka, koza, piskorz; ochroną całoroczną objęte są: certa, łosoś; ochroną okresową objęte są: sandacz (od 1.04 do 30.05), szczupak (od 15.03 do 15.05), sieja (od 1.10 do 31.12); ochroną stadium larwalnego objęty jest minóg rzeczny [18-23].

Spośród wymienionych gatunków 5 objętych jest ochroną gatunkową (parposz, aloza, pocierniec i obydwie gatunki babek).

Masowe występowanie *Percidae* przy obecności *Coregonidae* przemawiałyby za rozwinięciem, ale nie ekstremalną eutrofizacją ekosystemu jeziora Wicko. Natomiast znaczna liczebność *Osmeridae*, a szczególnie masowość występowania *Cyprinidae* obok bardzo licznych *Esocidae*, a szczególnie *Percidae* - przemawia za przyjęciem ustalenia, iż jakość biotopu toni wodnej jeziora Wicko Wielkie, przez które przepływają przede wszystkim wody z Zalewu Szczecińskiego - odpowiada wodom zbiornika o wysokiej eutrofizacji [24]. Zanieczyszczenie wód rzeki Odry dopływających do estuarium, powodujących wysoką trofię wód, stwarza warunki do występowania silnego rozwoju zjawisk eutrofizacyjnych i w ślad za tym zmiany w ekosystemie, które ogólnie można nazwać „starzeniem się” zbiornika; analogicznych do zmian zachodzących w ekosystemach jeziornych. Analogię są tym bardziej znaczne, jako że formalny czas retencji wód w Wielkim Zalewie wynosi 5-6 tygodni. W związku z tym w ekosystemie Wielkiego Zalewu zachodzą procesy biohydrogeochemiczne charakterystyczne dla zbiorników o wodach stojących. W efekcie, wody dopływające do jeziora Wicko z Wielkiego Zalewu mają - zawsze w różnych porach roku - jakość odpowiadającą jakości wód jeziornych w jeziorach o bardzo dużej eutrofizacji.

W porównaniu z Wielkim Zalewem w jeziorze Wicko Wielkie i w akwenach delty wstecznej Świny liczebność gatunkowa ichtiofauny w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia była niższa, podobnie jak i liczebność populacji najczęściej występujących gatunków ryb [17, 25]. Dotyczy to w szczególności takich gatunków, jak: sieja, stynka, krąp, rozpiór, sandacz, których populacje w tych akwenach były mniejsze, zaś ryby niektórych gatunków często spotykane w Wielkim Zalewie w jeziorze Wicko Wielkie odławiano tylko incydentalnie (certa, ciosa, jelec, boleń, różanka, karp, karaś, tołpyga, sum, piskorz, cierniczek, łosoś i jesiotr).

Hydromorfologiczne elementy jakości

Przy ocenie „hydromorfologicznych elementów jakości” ze względu na „reżim pływów” można byłoby uznać, że „przyływy wód słodkich” odpowiadały - pod względem hydrologicznym tzw. - „warunkom niezakłóconym”², niemniej „jakość wód słodkich napływających” do obu jezior była w okresie badawczym - ogólnie nie najlepsza [13, 14]. Podobnie - tzn. można uznać, że odpowiadała warunkom „niezakłóconym” - ustosunkować się należałoby do oceny tzw. „warunków morfologicznych”. Dane morfometryczne i wybrane wskaźniki hydrologiczne jeziora Wicko Wielkie są następujące: powierzchnia P = ok. 1100 ha, objętość wód

V = ok. 22000 · 10³ m³, długość maksymalna L_{maks.} = 4500 m, szerokość maksymalna S_{maks.} = 3000 m, głębokość maksymalna G_{maks.} = 3,0 m, głębokość średnia G_{sr.} = 2,0 m, głębokość względna G_{wzgl.} = 0,0024, wskaźnik głębokości W_{gl.} = 0,800, wydłużenie W_{wydł.} = 1,50. Obliczenia wartości wszystkich ww. wskaźników na podstawie danych z [7] przeprowadzono wg zasad określonych w [27]. Sąsiedztwo archipelagu wysp wstecznej delty Świny jest czynnikiem sprzyjającym wzrostowi eutrofizacji [28].

Fizyczno-chemiczne elementy jakości

Przy określaniu „elementów fizyczno-chemicznych, wspomagających elementy biologiczne oceny stanu ekosystemu” w przypadku morskich wód wewnętrznych [6], należy oznaczać - z częstotliwością przynajmniej jeden raz w miesiącu - 12 wytypowanych w cytowanym rozporządzeniu wskaźników jakości wód, przy czym badania powinny być prowadzone w okresach wegetacyjnych maj-wrzesień, a ocenie poddaje się średnią arytmetyczną wartości zebranych wyników. W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań 10 wskaźników jakości wód przeprowadzonych przez autorów niniejszej pracy w dziesięciolecie 1991-2000. Zestawienie nie ujmuje wyników badań przezroczystości (widzialność krążka Secchiego) i stężenia ogólnego węgla organicznego - bowiem danymi takimi nie dysponowaliśmy. Klasyfikując zebrane dane wg kryteriów zawartych w [6] stwierdza się, że spośród badanych wskaźników wartości stężeń O_{2(rozp.)} i NO₃⁻ w ciągu całej dekady odpowiadały I klasie jakości wód. Niektóre wskaźniki sygnalizowały pogorszenie się jakości wód jeziora Wicko Wielkie w latach 1996-1998, dotyczy to w szczególności stężeń NH₄⁺, N_{miner.}, N_{og.} i nasycenia wód tlenem (ten ostatni wskaźnik także w latach 1991-1992 miał wartości wskazujące na pogorszenie jakości wód tego jeziora). Wymienione wyżej wskaźniki miały wartości większe od odpowiadających klasie II jakości wód. Pozostałe, tj. BZT₅ i PO₄³⁻ oraz P_{og.}, w całej dekadzie miały wartości wskazujące na znaczne zanieczyszczenie badanych wód.

Z zestawienia przedstawionego w tabeli 1 wynika, że jezioro Wicko Wielkie w latach 1991-2000 miało wody, których jakość w najlepszym przypadku można uznać za umiarkowaną.

Obecność „substancji priorytetowych” w wodach jeziora Wicko Wielkie w okresie, jakiego dotyczy niniejsza ocena, była badana w ograniczonym stopniu [29, 30]. Zebrane dane dotyczące substancji szkodliwych antropogenicznego pochodzenia zestawiono w tabeli 2. Przytoczone dane mogą charakteryzować zanieczyszczenie wód jeziora Wicko Wielkie. Zważywszy na dopływ wód Zalewu Szczecińskiego „zasilanych” wodami Odry spływającymi z obszaru zlewni tej rzeki, występowanie tych substancji w wodach jeziora Wicko jest wysoce prawdopodobne, wynika to np. z pracy [31].

² Bez odnoszenia się do hydrologii estuarium Odry sprzed okresu wzmoczonej antropopresji, tzn. sprzed oddania w 1880 roku do eksploatacji Kanału Cesarza Wilhelma II (obecnie: Kanału Piastowskiego) bądź jeszcze wcześniej tzn. do okresu sprzed pogłębienia w pierwszej połowie XIX w. ujścia Świny do morza [26].

Tabela 1. Klasyfikacja¹⁾ jakości wód na podstawie wartości badanych²⁾ fizyczno-chemicznych wskaźników jakości wód jeziora Wiczo Wielkie (wyniki badań autorów niniejszej pracy)Table 1. Waters quality classification¹⁾ on the basis value of investigated²⁾ physicochemical indices of the waters quality (author's investigation results)

Lp.	Wskaźniki jakości wody	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
1	pH	8,42 (II)	8,89 (II)	8,85 (II)	8,60 (II)	8,38 (II)	8,81 (II)	8,81 (II)	8,56 (II)	8,65 (II)	8,78 (II)
2	O _{2(rozp.)} [mg O ₂ ·dm ⁻³]	12,4 (I)	12,8 (I)	10,9 (I)	11,3 (I)	11,3 (I)	12,3 (I)	12,0 (I)	11,9 (I)	11,9 (I)	10,9 (I)
3	BZT ₅ [mg O ₂ ·dm ⁻³]	4,2 (>II)	4,5 (>II)	3,7 (II)	3,3 (II)	4,1 (>II)	4,4 (>II)	3,9 (II)	4,7 (>II)	3,4 (II)	5,3 (>II)
4	Nasycenie tlenem [%]	121,33 (>II)	133,00 (>II)	108,72 (I)	104,38 (I)	112,53 (II)	126,14 (>II)	120,80 (>II)	118,31 (II)	114,38 (II)	109,11 (I)
5	NO ₃ ⁻ [mg N-NO ₃ ·dm ⁻³]	0,18 (I)	0,03 (I)	0,04 (I)	0,13 (I)	0,06 (I)	0,21 (I)	0,15 (I)	0,03 (I)	0,09 (I)	0,03 (I)
6	NH ₄ ⁺ [mg N-NH ₄ ·dm ⁻³]	0,02 (I)	0,01 (I)	0,02 (I)	0,01 (I)	0,07 (II)	0,32 (>II)	0,24 (>II)	0,01 (I)	0,02 (I)	0,01 (I)
7	N _{og.} [mg N·dm ⁻³]	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	3,07 (>II)	1,96 (>II)	1,52 (II)	1,51 (II)	1,12 (II)
8	N _{miner} [mg N·dm ⁻³]	0,08 (I)	0,04 (I)	0,04 (I)	0,05 (I)	0,08 (I)	0,39 (>II)	0,29 (>II)	0,03 (I)	0,04 (I)	0,05 (I)
9	PO ₄ ³⁻ (rozp.) [mg P·dm ⁻³]	0,27 (>II)	0,22 (>II)	0,13 (>II)	0,07 (>II)	0,17 (>II)	0,27 (>II)	0,22 (>II)	0,10 (>II)	0,13 (>II)	0,12 (>II)
10	P _{og.} [mg P·dm ⁻³]	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,36 (>II)	0,17 (>II)	0,18 (>II)	0,25 (>II)	0,20 (>II)

Odnośniki:

¹⁾ skrócona, gdyż dokonywana na podstawie wartości 10 wskaźników jakości wód spośród 12, wyszczególnionych w [Załącznik nr 3 i 4], tj. oprócz: przezroczystości i ogólnego węgla organicznego

²⁾ średnie wartości wskaźników z comiesięcznych badań wód powierzchniowych i naddennych prowadzonych w sezonach wegetacyjnych (maj-wrzesień) w kolejnych latach zgodnie z zaleceniami [6]

Objaśnienia:

I, II i >II - pierwsza, druga i wyższa (czyli od trzeciej wzwyż) klasy jakości wód wg [6]

b.d. - brak danych

Tabela 2. Wyniki dotychczasowych badań stężeń niektórych substancji organicznych i mineralnych mikroelementów w wodach jeziora Wiczo Wielkie i akwenów przyległych

Table 2. Results of hitherto investigations some organic substances concentrations and mineral microelements in waters of Wiczo Wielkie Lake and adjoining reservoirs

Lp.	Rodzaj	Jezioro Wiczo Wielkie	Jezioro Wiczo Małe ^{1,2)}	Stara Świna ³⁾	Zalew Szczeciński (akweny Wolińskiego Parku Narodowego) ²⁾
1	Ropopochodne* [mg·dm ⁻³]	-	8,0 ^{**1)} (>NJ)	-	-
2	Pestycydy chloroorganiczne ²⁾ [mg·dm ⁻³]	-	ślady (?) ¹⁾	-	-
3	Detergenty anionowe ²⁾ [mg·dm ⁻³]	-	0,62 ^{**1)}	-	-
4	Al [mg Al·dm ⁻³]	-	0,026 ^{**2)} (<NJ)	0,029 (<NJ)	0,042 (<NJ)
5	Cd [mg Cd·dm ⁻³]	-	-	-	-
6	Cr [mg Cr·dm ⁻³]	-	<0,005 ²⁾	0,0004	<0,005
7	Cu [mg Cu·dm ⁻³]	-	0,010 ²⁾ (<NJ)	0,0021 (<NJ)	<0,005 (<NJ)
8	Fe [mg Fe·dm ⁻³]	0,19 ⁴⁾ ; 0,24 ⁴⁾	0,38 ⁴⁾ ; 0,36 ⁴⁾	0,230	-
9	Mn [mg Mn·dm ⁻³]	0,25 ⁴⁾ ; 0,33 ⁴⁾	0,49 ⁴⁾ ; 0,48 ⁴⁾	0,012	-
10	Ni [mg Ni·dm ⁻³]	-	<0,020 ²⁾	0,0017	<0,020
11	Pb [mg Pb·dm ⁻³]	-	<0,050 ²⁾	-	<0,050
12	Zn [mg Zn·dm ⁻³]	-	<0,005 ²⁾ (<NJ)	0,021 (<NJ)	0,011 (<NJ)

Objaśnienia:

>NJ i <NJ - wartości większe lub mniejsze od wartości granicznej (NJ - normy jakościowej) oznaczające przekroczenie stężenia dopuszczalnego lub nieprzekraczające stężenia dopuszczalnego

¹⁾ pomiary przed 1996 rokiem [34]

²⁾ wrzesień 1997 r. [30]

³⁾ maj 2000 r. [33]

⁴⁾ wyniki badań przeprowadzonych przez autorów niniejszej pracy, średnia dla miesięcy IV - X w latach 1996-2000

* węglowodory alifatyczne C₁₀ - C₁₉

** stacja - Zalesie

Zdaniem autorów niniejszej pracy, należy przyjąć, iż ocena jakości wód jeziora Wicko Wielkie w tej mierze może być taka sama jak w przypadku oceny danych przytoczonych w tabeli 1.

Chemiczna ocena jakości wód jeziora Wicko Wielkie

Stan chemiczny wód powinien być określany na podstawie wyników oznaczeń stężeń takich substancji, jak: rtęć, kadm, związki chloroorganiczne, itp. (Załącznik IX do [1]). Właściwie wszystkie wyspecyfikowane w Załączniku IX szkodliwe substancje chemiczne są wyszczególnione na liście substancji priorytetowych [2, 3].

Jak zaznaczyliśmy to wcześniej, przez jezioro Wicko Wielkie przepływają wody z Zalewu Szczecińskiego, będące wodami rzeki Odry domieszkowanymi niedużą ilością wód morskich z Zatoki Pomorskiej, w których podczas ich spływu w dół estuarium (formalny czas retencji wód 5-6 tygodni [32]) zachodzą specyficzne procesy biohydrogeochemiczne, typowe dla płytkiego silnie zeutrofizowanego zbiornika o bardzo dobrze wymieszanych wodach [np. 13, 14]. Wody te wnoszą do jeziora Wicko Wielkie różne substancje chemiczne spływające z całego dorzecza Odry, które jednocześnie spływając w dół estuarium poddane były intensywnym procesom samooczyszczania.

Jeżeli chodzi o wody lokalne zasilające jezioro Wicko Wielkie, są to wody ciekę Stary Zdrój poprzez jezioro Wicko Małe koło Międzyzdrojów, Potoku z Wapnicy i rowów irygacyjnych na Półwyspie Przytorskim [33, 34]. Nie niosą one specyficznych zanieczyszczeń przemysłowych. Dane o stężeniach pewnej liczby badanych w dekadzie 1991-2000 wskaźników chemicznych jakości wód przytoczono wcześniej w tabeli 2. Przekroczenie NJ (norm jakościowych) stwierdzono jedynie w jeziorze Wicko Małe na stacji pomiarowej Zalesie w pobliżu miejsca zrzutu wód opadowych i oczyszczonych ścieków komunalnych z miejscowości Międzyzdroje. Wody te dopływały do jeziora Wicko Wielkie po dłuższym retencjonowaniu (formalnie trwającym ponad pół roku) w jeziorze Wicko Małe, gdzie były rozcieńczane i ulegały samooczyszczeniu. Można zatem przyjąć, że zanieczyszczenie chemiczne wód jeziora Wicko Wielkie w okresie badawczym było nieduże, zaś jakość wód można określić jako umiarkowaną, a nawet lepszą niż umiarkowaną.

Inne uwagi

Zważywszy na to, że badane wody od ok. 125 lat są wodami o podwyższonej mineralizacji³, stężenia składników makrojonowych badanych wód mają „naturalnie” podwyższone wartości, które mogą ulegać znacznym zmianom (wzrosty zasolenia) w związku ze zjawiskami

cofek wód od strony morza. Wskaźniki charakteryzujące stężenia makroskładników jonowych wód powinny być brane pod uwagę przy ocenianiu jakości wód jeziora Wicko Wielkie i oceniane w punktach „Hydromorfologiczne elementy jakości” bądź też „Fizyczno-chemiczne elementy jakości”.

Ogólna ocena jakości ekosystemu

Materiał zgromadzony w tej pracy umożliwił podjęcie próby oceny⁴ stanu ekologicznego oraz stanu chemicznego wód jeziora Wicko Wielkie.

Na podstawie obowiązujących aktualnie w Polsce urzędowych przepisów, testując wprowadzone w sierpniu 2008 roku przepisy wykonawcze na podstawie danych z lat 1991-2000, autorzy niniejszej pracy oceniają, iż można stwierdzić (stosując aktualnie obowiązujące przepisy i kryteria), iż w latach 1991-2000 stan ekosystemu jeziora Wicko Wielkie był umiarkowany.

Literatura

- [1] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej, http://www.mos.gov.pl/dzw/dokumenty/ramowa_dyrektywa_wodna.pdf
- [2] 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.
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 10 listopada 2005 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej. DzU 2005, Nr 233, poz. 1987.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. DzU 2008, Nr 162, poz. 1008.
- [7] Starzewski M. i Łyżwińska W.: Zalew Szczeciński, Mapa żeglarsko-turystyczna. Wyd. PPK im. Romera, Warszawa-Wrocław 1990.
- [8] Rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 03.01.1996 r. w sprawie Wolińskiego Parku Narodowego. DzU 1996, Nr 4, poz. 30.
- [9] Wolnomiejski N.: Hydrobiologiczna charakterystyka otwartych wód Wolińskiego Parku Narodowego. Część I i II (Zalew Szczeciński, Zatoka Pomorska). MIR w Gdyni, Świnoujście 1997.
- [10] Wolnomiejski N. i Grygiel I.: *Makrofauna denna i fitoplankton jako elementy biologicznej oceny jeziora Wicko Małe (Zalew Szczeciński, Woliński Park Narodowy)*. Mater. Seminarium: Ochrona środowiska przyrodniczego Wolińskiego Parku Narodowego, Grodno 16-17 października 1997. Wyd. Woliński Park Narodowy, Międzyzdroje 1997, 39-40.
- [11] Stechman J.: *Badania biologiczne Zalewu Szczecińskiego*, [w:] T. Mutko (red.): *Zalew Szczeciński - Wielki Zalew - Zmiany*

³ Tzn. od roku 1880, kiedy to oddano do eksploatacji Kanał Cesarza Wilhelma II (obecnie Kanał Piastowski) [26], dzięki czemu słonawe wody morskie mogą napływać łatwiej, tzn. przy mniejszych spiętrzeniach wód w Zatoce Pomorskiej, do Zalewu Szczecińskiego.

⁴ Według „skróconych” procedur ze względu na to, że nie oznaczano wszystkich wymienionych w ww. aktach prawnych wskaźników jakości wód.

- jakościowe w wieloleciu. Bibl. Monit. Środow., Warszawa 1994, 37-54.
- [12] Mutko T. (red.): Zalew Szczeciński - Wielki Zalew - Zmiany jakościowe w wieloleciu. Bibl. Monit. Środow., Warszawa 1994.
- [13] Poleszczuk G.: Charakterystyka chemiczna toni wodnej Zalewu Szczecińskiego (Zalewu Wielkiego) jako siedliska ichtiofauny. Rozpr. AR w Szczecinie 1997, 179, 1-102.
- [14] Poleszczuk G.: Środowisko abiotyczne toni wodnej Zalewu Szczecińskiego. Rozpr. Stud. Uniw. Szczecińskiego 1998, 292, 1-208.
- [15] Piesik Z., Wawrzyniak-Wydrowska B. i Wydrowski P.: *Możliwości introdukcji małża Dreissena Polymorpha Andrusovi w estuarium odrzańskim*. Zesz. Nauk. Uniw. Szczec., 1994, 134, 131-167.
- [16] Wolnomiejski N.: *Ekologiczne studium makrofauny dna mulistego Zalewu Szczecińskiego*. Stud. Mater. MIR, Gdynia 1994, Ser. A, 31, 1-126.
- [17] Wysokiński A.: *Ichtiofauna i jej ochrona w wodach Wolińskiego Parku Narodowego w obszarze estuarium Odry*. Klify, 2000, 4, 185-198.
- [18] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 6 stycznia 1995 r. w sprawie ochrony gatunkowej zwierząt. DzU 1995, Nr 13, poz. 61.
- [19] Ustawa z dnia 18 stycznia 1996 r. o rybołówstwie morskim. DzU 1996, Nr 34, poz. 145.
- [20] Zarządzenie Dyrektora Urzędu Morskiego w Szczecinie z dnia 9 stycznia 1996 w sprawie wykonywania rybołówstwa morskiego. Dz. U. Wojew. Szczec. 1996, Nr 1, poz. 2.
- [21] Zarządzenie nr 2 Dyrektora Urzędu Morskiego w Szczecinie z dnia 2 grudnia 1996 r. w sprawie wykonywania rybołówstwa na Zalewie Szczecińskim. Dz. Urz. Wojew. Szczec. 1996, Nr 21, poz. 145.
- [22] Zarządzenie nr 1 Dyrektora Urzędu Morskiego w Szczecinie z dnia 9 stycznia 1997 r. w sprawie określenia wielkości dopuszczalnego połowu ryb przy wykonywaniu rybołówstwa morskiego w celach sportowo-rekreacyjnych. Dz. Urz. Wojew. Szczec. 1997, Nr 1, poz. 3.
- [23] Zarządzenie nr 2 Dyrektora Urzędu Morskiego w Szczecinie z dnia 9 stycznia 1997 r. w sprawie wykonywania rybołówstwa morskiego w celach sportowo-rekreacyjnych. Dz. Urz. Wojew. Szczec. 1997, Nr 1, poz. 5.
- [24] Colby P.J., Spangler G.R., Hurley D.A. i McCombie A.M.: *Effects of eutrophication on salmonid communities in oligotrophic lakes*. J. Fish. Res. Board, Canada 1972, 29, 975-983.
- [25] Garbaciak-Wesołowska A.: *Ichtiofauna i gospodarka rybacka Zalewu Szczecińskiego*, [w:] Mutko T. (red.): Zalew Szczeciński. Wielki Zalew. Zmiany jakościowe w wieloleciu. Bibl. Monit. Środow., Warszawa 1994, 55-62.
- [26] Mielczarski A.: 250 lat antropogenicznych przemian Zalewu Szczecińskiego. Inż. Morska, 1987, (2), 58-62.
- [27] Choiński A.: Jeziora kuli ziemskiej. WN PWN, Warszawa 2000.
- [28] Forsberg C.: Eutrophication of the Baltic Sea. Ed. Uppsala Univ., Uppsala 1993.
- [29] Nowacki F., Jakuczun U. i Rydzynski R.: *Inwestycje proekologiczne w zlewni Starego Zdroju i ich wpływ na chemizm wód i osadów dennych jeziora Wicko Małe (wyspa Wolin)*. Mater. II Konf. Nauk.-Tech.: Ochrona i rekultywacja jezior i zbiorników wodnych. Międzyzdroje 7-8 marca 1996. Wyd. Biuro Inf. Gosp., Szczecin-Międzyzdroje 1996, 145-153.
- [30] Nowacki F.: *Ochrona ekosystemów wodnych Wolińskiego Parku Narodowego*. Klify, 2000, 4, 63-108.
- [31] Ciereszko W.: *Polichlorowane węglowodory w wybranych hydrobiontach ujścia Odry i Zalewu Szczecińskiego*. Stud. Mater. MIR, Gdynia 1993, ser. S:121-124.
- [32] Poleszczuk G.: *Degradacja a wymiana wód i możliwości samooczyszczania pseudoestuarijnego zbiornika wodnego na przykładzie jeziora Wicko Małe (Zalew Szczeciński)*. Chem. Inż. Ekol., 1996, 3, 351-367.
- [33] Poleszczuk G., Domagała J., Markiewicz I. i Sitek S.: *Ekosystemy wód przybrzeżnych Wolińskiego Parku Narodowego - jako odbiorniki wód odpadowych*. Roczn. Ochr. Środow., 2002, 4, 403-417.
- [34] Nowacki F., Jakuczun U. i Rydzynski R.: *Inwestycje proekologiczne w zlewni Starego Zdroju i ich wpływ na chemizm wód i osadów dennych jeziora Wicko Małe*. Mater. II Konf. Nauk.-Tech.: Ochrona i rekultywacja jezior i zbiorników wodnych. Międzyzdroje 7-8 marca 1996. Wyd. Biuro Inf. Gosp., Szczecin-Międzyzdroje 1996, 145-153.

Zenon Sarbak

Pracownia Adsorpcji i Katalizy w Ochronie Środowiska
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
email: sarbak@amu.edu.pl

WYKORZYSTANIE SORBENTÓW W PROCESACH OCZYSZCZANIA GRUNTÓW

APPLICATION OF SORBENTS IN THE PROCESS OF SOIL REMEDIATION

Abstrakt: W wyniku niewłaściwej działalności ludzkiej następuje degradacja środowiska naturalnego. Degradacji ulega zarówno powietrze, woda, jak i gleba. Najtrudniejszym zadaniem jest przywrócenie zdegradowanej gleby do stanu normalnego, gdyż gleba jest bardzo skomplikowanym układem fizykochemicznym, różniącym się właściwościami w różnych miejscach jej badania. Zanieczyszczoną związkami chemicznymi glebę można oczyścić zarówno metodami *in-situ*, jak i *ex-situ*, stosując nieorganiczne sorbenty. W tej publikacji omówiono właściwości sorpcyjne krzemionek, tlenków glinu, krzemianów i glinokrzemianów, minerałów ilastych typu kaolinitu, bentonitu, a w tym montmorylonitu, sepiolitu i zeolitów z grupy sodalitu, fojasytu i mordenitu oraz węgla aktywnych. Uwagę zwrócono na budowę (strukturę) tych sorbentów oraz na centra oddziałujące aktywnie z sorbowanymi cząstkami chemicznymi stanowiącymi zanieczyszczenia gleby, którymi są kationy metali ciężkich i związki organiczne typu pestycydy, fenole, dioksan, węglowodory i inne. W prezentowanym artykule uwaga zostanie skierowana na możliwość oczyszczanie gruntu spowodowanego związkami chemicznymi za pomocą nieorganicznych sorbentów.

Słowa kluczowe: gleba, sorbenty, remediacja

Abstract: Due to improper actions of man the degradation of natural environment such as air, water and soil take place. However, the most difficult problem concerns removal of chemical pollutants from soil, because soil is a complicated physicochemical system where properties depends very much on place of examination. Polluted soil with chemical compounds is possible to clean by *in-situ* and *ex-situ* methods using inorganic sorbents. This paper describe sorption properties of silicas, aluminas, silica aluminas, clay minerals such as kaolinite, bentonite, monmoryllonite, sepiolite and zeolites types of sodalite, fojasite and mordenite as well as activated carbons. The main attention was paid on structure of above-mentioned sorbents and on centres active during sorption of chemical molecules which contaminated soil: like heavy metal cations, organic compounds such as pesticide, phenols, dioxan, hydrocarbons and others.

Keywords: soil, sorbents, remediation

Wprowadzenie

Od dawna wiadomo, że niewłaściwa działalność człowieka powoduje zachwianie równowagi biologicznej w ekosystemach, które kształtowały się wiele tysięcy lat. Wykazano, że brak zrozumienia tego faktu spowodował degradację środowiska niejednokrotnie znacznie większą niż spodziewane efekty gospodarcze. W ostatnich latach coraz większa uwaga skupiana jest na działaniach ekologicznych dążących do naprawy zdegradowanego środowiska. Przeciwdziałanie degradacji powietrza, wody i gleby jest bardzo skomplikowanym procesem, gdyż zależy to od wielu czynników [1-3]. Należy stwierdzić, że w przypadku dwóch pierwszych środowisk uzyskano częściowe sukcesy, natomiast przywrócenie zdegradowanej gleby do normalnego

stanu jest sprawą nieporównanie trudniejszą, gdyż gleba jest bardzo skomplikowanym układem fizykochemicznym, a jej właściwości są znacznie zróżnicowane [4, 5]. Zanieczyszczoną związkami chemicznymi glebę można oczyścić zarówno metodami *in-situ*, jak i *ex-situ*, stosując nieorganiczne sorbenty. Uwagę zwrócono tak na budowę (strukturę) tych sorbentów, jak i na centra oddziałujące aktywnie z sorbowanymi cząstkami chemicznymi stanowiącymi zanieczyszczenia gleby, którymi są kationy metali ciężkich i związki organiczne typu pestycydy, fenole, dioksany, węglowodory i inne [6, 7].

Grunt określa się jako wierzchnią warstwę ziemi nadającą się pod uprawę, która nazywa się glebą. Gleba jest

układem trójfazowym i składa się z fazy stałej (50% objętości gleby, $\rho = 2,6 \div 2,7 \text{ kg/dm}^3$), ciekłej (roztwór glebowy) i gazowej (powietrze glebowe).

Można również wyróżnić czwartą fazę - aktywną fizjologicznie, na którą składa się mikroflora glebowa, mikrofauna glebowa oraz żywe korzenie. W fazie stałej można wyróżnić minerały glebowe (90÷95%) oraz glebową materię organiczną, czyli próchnicę właściwą i materię niepróchniczną. Próchnica właściwa składa się z wysoko-cząsteczkowych, polimerycznych połączeń organicznych. Połączenia próchnicze nie stanowią związków chemicznych o znanej budowie i stałym składzie pierwiastków. Można je podzielić na trzy grupy połączeń: huminy, kwasy huminowe, kwasy fulwowe.

W skład tych połączeń wchodzi izocykliczne i heterocykliczne pierścienie 5- i 6-członowe połączone mostkami: tlenowym (-O-), metylotlenowym (-CH₂-), pirolowym (-NH-), pirydynowym (-N=) i siarczkowym (-S-).

Pierścienie, zawierające różnej długości łańcuchy węglowe, zakończone są takimi grupami funkcyjnymi, jak: karboksylowa (-COOH), fenolowa (-OH), alkoholowa (-OH), ketonowa (-C=O), chinonowa (-C=O), metoksyłowa (-OCH₃) oraz aminowa (-NH₂). Niektóre z tych grup mogą oddysocjowywać protony i uzyskiwać ładunek ujemny.

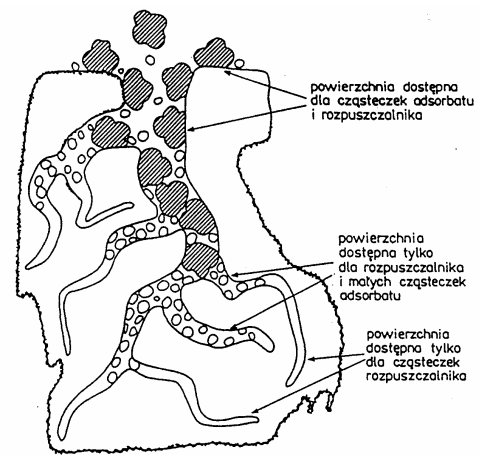
W przypadku uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza i glinu (mające charakter amfoteryczny) zachodzi może przyłączenie protonów (przy małej wartości pH) prowadzące do uzyskania przez ugrupowanie ładunku dodatniego lub odszczepienie protonu (przy dużym pH) i uzyskanie ładunku ujemnego. W glebie przeważają jednak ugrupowania o ładunku ujemnym.

Z przedstawionych danych widać wyraźnie, że gleba jest skomplikowanym układem fizykochemicznym i może adsorbować zarówno jony dodatnie, np. kationy metali, jak i jony ujemne, np. aniony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} i HCrO_4^- . Jony te

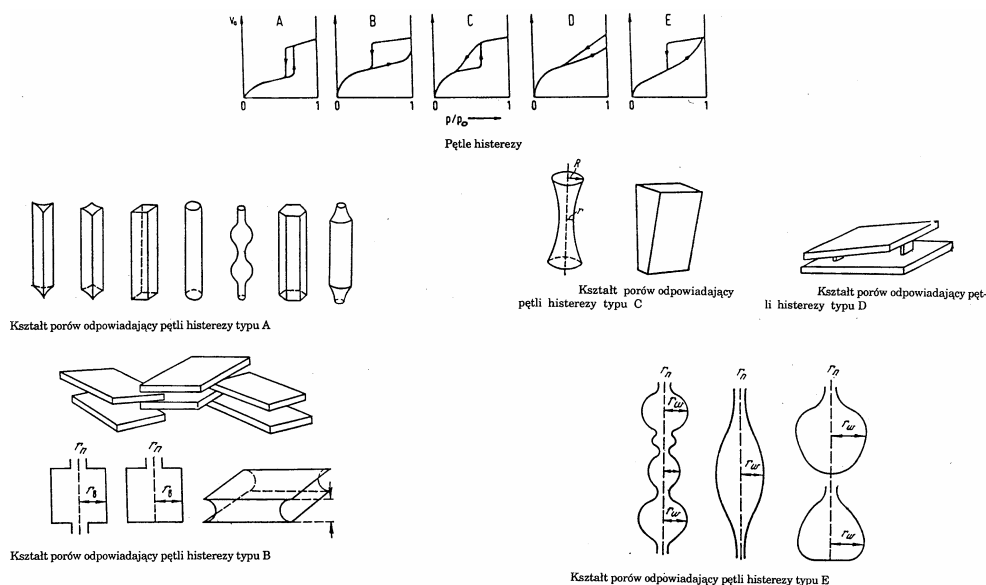
mogą być utrzymywane w glebie z siłą zależną od wielu czynników, w tym od pH gleby.

W zależności od kwasowości gleby i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego tworzą się w środowisku glebowym różnego rodzaju ugrupowania jonów, które w różnorodny sposób mogą oddziaływać z centrami działającymi aktywnie, a znajdującymi się na powierzchni adsorbentów. Oddziaływania te mogą być fizyczne typu dyspersyjnego (efekt Londona), orientacji dipoli (efekt Keesoma), indukcji dipoli (efekt Debye'a), elektrostatycznego (efekt Coulomba) oraz chemiczne, polegające na wytworzeniu wiązania chemicznego między molekułą adsorbowaną, zwaną adsorbatem, a centrami aktywnymi adsorbentu.

Ilość zaadsorbowanego związku chemicznego zależy również od: właściwości chemicznych adsorbowanej molekuły, rozmiaru, powierzchni właściwej adsorbentu, rozmiaru jego porów i ich kształtu (rys. 1).



Rys. 1. Rozmieszczenie adsorbowanych molekuł w porach



Rys. 2. Pętle histerezy i kształt porów

Zgodnie z zaleceniami UPAC z 1985 roku, pory w adsorbentach podzielono na trzy grupy: mikropory o rozmiarach poniżej 2,0 nm (20 Å), mezopory o rozmiarach 2,0÷50 nm (20÷500 Å), makropory o rozmiarach powyżej 50 nm (500 Å). Pory mogą przybrać różne kształty, które można rozpoznawać na podstawie pętli histerezy (adsorpcji i desorpcji azotu wyznaczonych w temperaturze -196°C). Wyróżnić można pory: cylindryczne „rurkowe” kapilary otwarte z obu końców z różnym kształtem przekroju poprzecznego, zawarte między dwiema płaszczyznami, butelkowe - szerokie kapilary z wąskim i krótkim gardłem, stożkowe, zawarte między dwoma nierównoległymi płaszczyznami, „kałamarze”, sferyczne z otwartymi końcami i znacznymi przewężeniami (rys. 2).

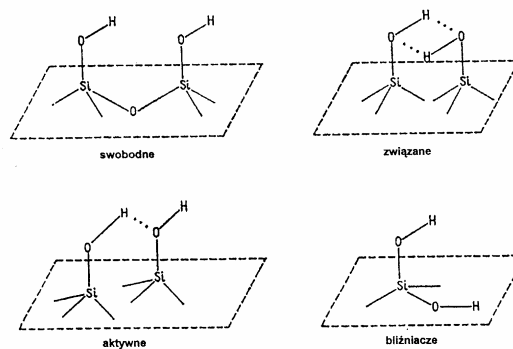
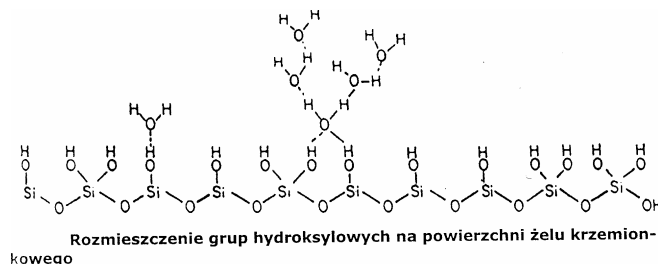
Dobór adsorbentu, a w szczególności jego powierzchni właściwej, i rozmiar porów powinny być skorelowane z właściwościami usuwanych molekuł. Poniżej przedstawiono charakterystykę typowych adsorbentów i ich zastosowanie w usuwaniu określonych związków chemicznych.

Krzemionka $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Występuje w dużych ilościach w przyrodzie jako piasek. Najczystszy jest piasek morski. Na powierzchni krzemionki występują grupy hydroksylowe związane z atomem krzemu i stanowią jedno z naroży tetraedru.

Właściwości adsorpcyjne krzemionki zależą od wzajemnej orientacji grup hydroksylowych. Wyróżnia się następujące grupy hydroksylowe: swobodne, związane, aktywne, bliźniacze (rys. 3).

Powierzchnię krzemionki można modyfikować chemicznie, wskutek czego są generowane nowe centra adsorpcyjnie aktywne.

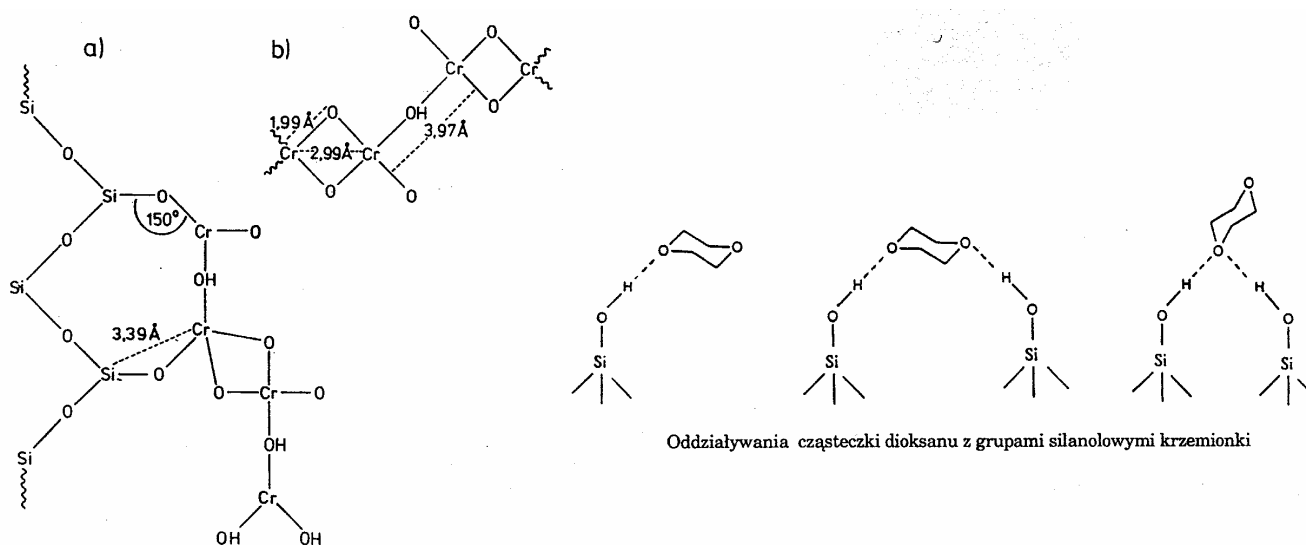


Rys. 3. Rozmieszczenie i rodzaje grup hydroksylowych

Adsorpcja jonów chromu(III) na krzemionce

Badania adsorpcji jonów Cr(III) z roztworu przeprowadzono, używając jako adsorbentu amorficznej krzemionki (220 m^2/g) i zmieniając pH w granicach 3,0÷7,0.

Wykazano, że jony Cr(III) o stężeniu $100 \div 5 \cdot 10^3 \mu\text{M}$ są adsorbowane w 100% przy $\text{pH} = 6$ i oddziałują z powierzchnią SiO_2 w ten sposób, że tworzą różne kompleksy powierzchniowe. Przy małym pokryciu powierzchni SiO_2 jony Cr(III) adsorbują się jako ugrupowania o strukturze typu $\gamma - \text{CrOOH}$, w których odległość Si - Cr wynosi 3,39 Å.



Schemat adsorpcji jonów chromu (III) na krzemionce (według [12], za zgodą American Chemical Society)

Rys. 4. Oddziaływania adsorpcyjne jonów i molekuł z krzemionką

Przy pokryciu powierzchni większym niż 20% ponadto występuje adsorpcja wodorotlenku chromu typu polirdzeniowego, gdzie odległość Cr - Cr wynosi 2,99 Å (rys. 4).

Adsorpcja dioksanu na krzemionce

W badaniach zastosowano krzemionkę typu Cab-O-Sil M5 (Cabot Corporation) o powierzchni właściwej 226 m²/g. Na podstawie kształtu izotermy adsorpcji stwierdzono II typ charakteryzujący nieporowaty materiał. Badano również krzemionkę Ludox AS-40 (Du Pont Industrial Chemicals) o powierzchni właściwej 123 m²/g charakteryzującej się IV typem izotermy z pętlą histerezy zamykającą się przy p/p₀ = 0,50. Taka pętla wskazuje na istnienie mezoporów o kształcie rozszerzonym z wąskimi otworami. Na podstawie badań w podczerwieni stwierdzono, że oddziaływanie dioksanu z krzemionką zachodzi w różny sposób. Wykazano, że zarówno parzyste grupy silanolowe, jak i izolowane pary grup silanolowych mogą oddziaływać z molekułami

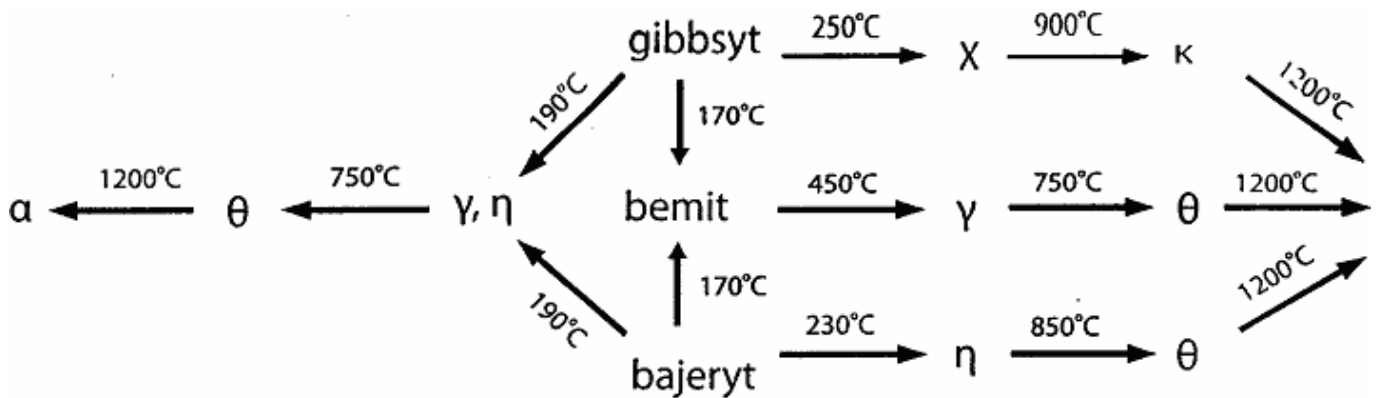
dioksanu poprzez atomy tlenu. Stwierdzono ponadto, że nieporowata i porowata krzemionka mają podobne grupy silanolowe, ale ich powierzchniowy rozkład jest różny (rys. 4).

Tlenek glinu Al₂O₃

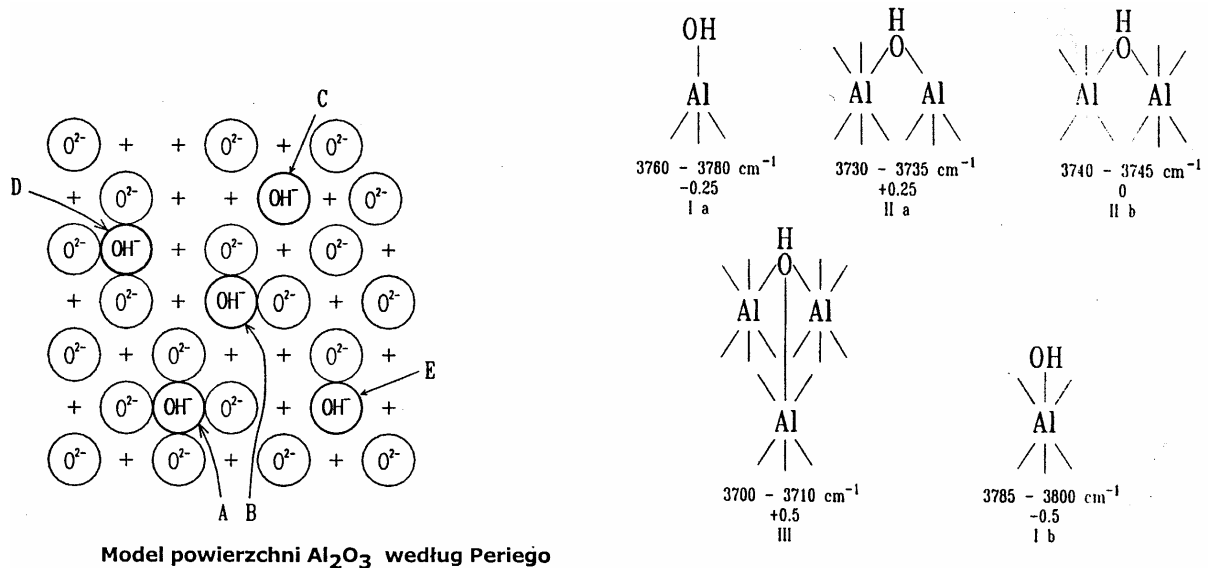
Tlenek glinu tworzy około 27 różnych odmian strukturalnych. Podstawowymi substratami stosowanymi do otrzymania tlenków glinu są wodorotlenki i hydroksotlenki, takie jak: gibbsyt (hydrargilit) Al₂O₃ · 3H₂O, bemit AlO · OH, bajeryt Al(OH)₃.

Podczas kalcynacji tych materiałów powstają zwykle formy γ- i η-Al₂O₃, na powierzchni których tworzą się centra kwasowe i zasadowe (rys. rys. 5, 6).

Centra kwasowe związane są z kationami Al³⁺ (kwasowość Lewisa), a centra zasadowe z anionami tlenkowymi O²⁻ i zasadowymi grupami hydroksylowymi OH⁻.



Rys. 5. Przemiany termiczne wodorotlenków, hydroksotlenków i tlenków glinu



Model powierzchni Al₂O₃ według Periego

Konfiguracje grup hydroksylowych na powierzchni Al₂O₃ i odpowiadające im częstotliwości drgań w widmie IR oraz wyliczony ładunek

Rys. 6. Rozmieszczenie grup hydroksylowych i ich struktura w tlenku glinu

Modyfikacja powierzchni tlenku glinu

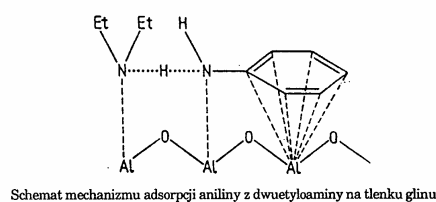
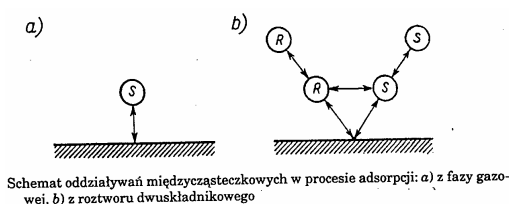
Zmianę właściwości fizykochemicznych, takich jak na przykład tekstura, kwasowość, aktywność i selektywność adsorpcji, uzyskuje się między innymi przez: zmianę warunków preparatyki (pH wytrącania, temperatury suszenia i prażenia wodorotlenków glinu), dodawanie do wodorotlenku glinu substancji, które w procesie obróbki termicznej ulegają rozkładowi i powodują uzyskanie nośnika o określonym rozmiarze porów, dodawanie do tlenku glinu krzemionki, fosforanu boru, tlenku tytanu lub cyrkonu w celu zwiększenia jego kwasowości. Jeszcze innymi sposobami modyfikacji tlenku glinu są współstrącanie żelu glinowego z wodorotlenkiem innego metalu i utworzenie podwójnych tlenków lub też impregnacja już wytworzonego nośnika roztworami różnych soli lub kwasów.

Właściwości powierzchniowe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mogą znacznie zmieniać dodatki małych ilości jonów. Wskutek tego następuje zmiana w rozmieszczeniu centrów aktywnych na powierzchni, zmienia się także ich liczba i moc oraz stopień powierzchniowego pokrycia.

Modyfikowany jonami fluorkowymi Al_2O_3 ma kwasowość Brønsteda i Lewisa, przy czym następuje wzrost liczby centrów kwasowych i ich mocy.

Oddziaływania międzymolekularne w adsorpcji z roztworu

Adsorpcja z roztworu jest procesem skomplikowanym. W przypadku najprostszym, tzn. dla roztworu dwuskładnikowego (substancja rozpuszczona - rozpuszczalnik), zależy ona nie tylko od rodzaju adsorbentu i jego struktury, ale od sił oddziaływania między: adsorbowanymi molekułami a adsorbentem, molekułami rozpuszczalnika a adsorbentem, molekułami składników roztworu (w warstwie powierzchniowej adsorbentu oraz całej objętości roztworu - rys. 7). Jak wynika z tego schematu,



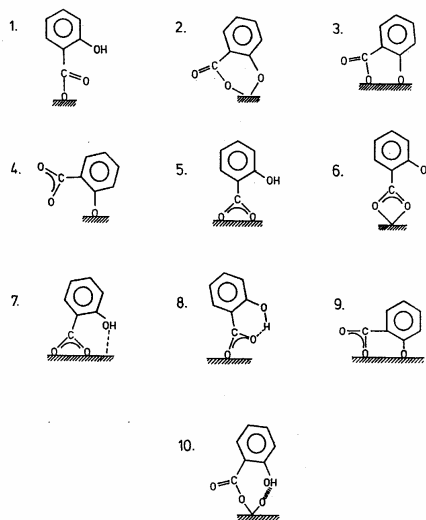
rodzaj stosowanego rozpuszczalnika może mieć wpływ na przebieg procesu adsorpcji z roztworu, gdyż silne specyficzne oddziaływanie molekuł rozpuszczalnika z powierzchnią adsorbentu powoduje zablokowanie jego centrów aktywnych, co zmniejsza stopień adsorpcji molekuł substancji rozpuszczonej. Ponadto w wyniku specyficznego oddziaływania między molekułami składników roztworu w fazie objętościowej następuje zmniejszenie oddziaływania między nimi a powierzchnią adsorbentu. Można więc twierdzić, że dobra rozpuszczalność danej substancji wpływa na jej małą adsorpcję.

Niekiedy obserwujemy, że utworzony kompleks międzymolekularny rozpuszczalnik-substancja rozpuszczona (np. anilina rozpuszczona w dietyloamini) wykazuje silniejszą adsorpcję niż sama anilina. Stwierdzono, że kompleks anilina-dietyloamina silnie adsorbuje się na tlenku glinu, blokując część centrów adsorpcyjnych (rys. 7).

Jeszcze bardziej skomplikowana jest adsorpcja w przypadku roztworów dwuskładnikowych o ograniczonej rozpuszczalności.

Adsorpcja chlorofenoli na Al_2O_3

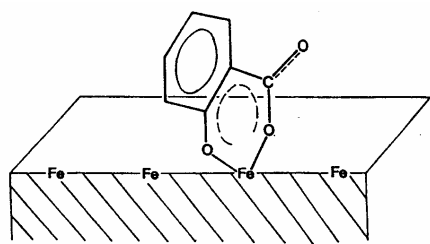
W badaniach zastosowano pseudobemit ($S = 324 \text{ m}^2/\text{g}$), krystaliczny gibbsyt ($S = 32,5 \text{ m}^2/\text{g}$) i niskokrystaliczny gibbsyt ($S = 56 \text{ m}^2/\text{g}$), które testowano w usuwaniu z wody chlorofenoli (2-chlorofenol, 3-chlorofenol, 3,4-dichlorofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol oraz 2,3,4,6-tetrachlorofenol). Stwierdzono, że w procesie adsorpcji udział biorą zarówno siły fizyczne, jak i chemiczne. Pierwsze z nich występują głównie w gibbsycie. Wykazano, że siły oddziaływania między grupami OH tlenku glinu a chlorofenolami zależą od wartości pK_a adsorbentu i wraz ze wzrostem tej wartości wzrasta siła wiązania. Sugeruje to, że zasadowość Lewisa anionów chlorofenolanowych kontroluje proces adsorpcji.



Rys. 7. Różnorodność oddziaływań międzymolekularnych

Adsorpcja kwasu salicylowego na Al_2O_3

Jako adsorbent wybrano $\delta-Al_2O_3$ ($S = 100 \text{ m}^2/\text{g}$), a badania adsorpcyjne kwasu salicylowego przeprowadzono w 1 M roztworze $NaClO_4$. Teoretycznie możliwe jest różnorodne chemisorpcyjne oddziaływanie z powierzchnią adsorbentu (rys. 7). Stwierdzono, że w przypadku tlenku glinu adsorpcja zachodzi głównie poprzez strukturę 10. Natomiast w przypadku getytu, czyli α -hydroksotlenku żelaza(III), salicylan adsorbuje się głównie w postaci 2 (rys. 8). Przeprowadzone badania IR wykazały, że przy względnie małym pokryciu salicylan tworzy z atomem Fe getytu (α -FeOOH) ugrupowanie chelatowe, w którym bierze udział jeden z tlenów karboksylowych i ten grupy fenolowej. Natomiast przy większym pokryciu powierzchniowym ten kompleks chelatowy współistnieje



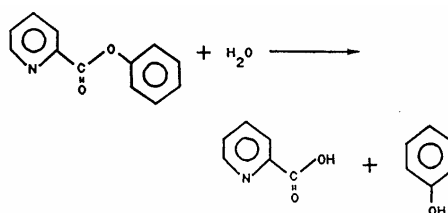
Kompleks adsorpcyjny salicylanów na getycie

z jonem salicylanowym słabo związanym w podwójnej warstwie struktury getytu. Podobnie oddziałują z getytem, hematytem (Fe_2O_3), γ -tlenkiem glinu i anatazem (TiO_2) pikolinian fenylu (PF) - związek pestycydotypowy i produkty jego hydrolizy (fenol i 2-benzoilopirydyna - 2BP), (rys. 8).

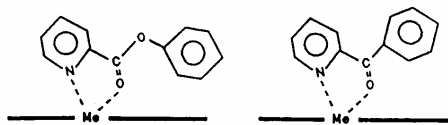
Krzemiany, glinokrzemiany

W wyniku łączenia się tetraedrów krzemotlenowych powstają struktury, które mogą różnić się liczbą atomów krzemu do liczby atomów tlenu.

W przyrodzie obserwuje się wiele krzemianowych i glinokrzemianowych surowców mineralnych. Te ostatnie powstają w wyniku izomorficznego podstawienia jonów Si^{4+} przez jony Al^{3+} .

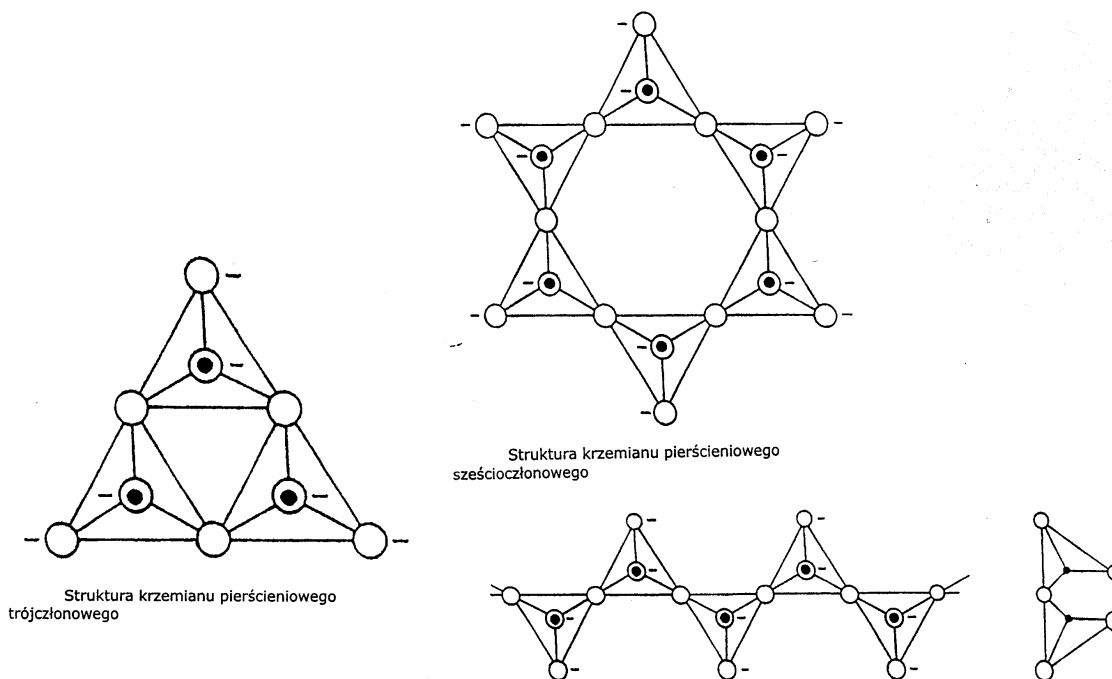


Hydroliza pikolinianu fenylu'



Oddziaływanie PF i 2BP z powierzchniowymi kationami badanych tlenków

Rys. 8. Kompleksy adsorpcyjne

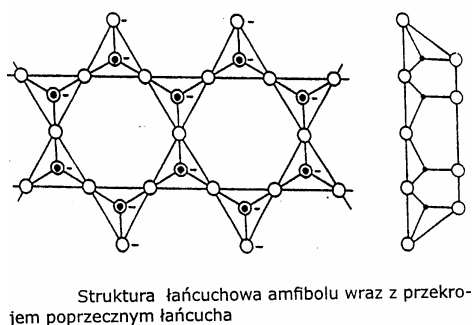


Struktura krzemianu pierścieniowego trójczłonowego

Struktura krzemianu pierścieniowego sześcioczłonowego

Struktura łańcuchowa piroksenu wraz z przekrojem poprzecznym łańcucha

Rys. 9. Połączenia tetraedrów w krzemianach



Rys. 10. Struktury krzemianów

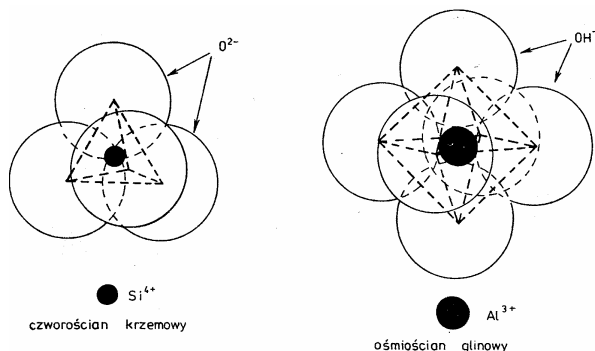
Wyróżnia się ortokrzemiany SiO_4^{2-} , pirokrzemiany $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, pierścieniowe $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ i $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$, łańcuchowe pirokseny $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ i amfibole $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ oraz warstwowe (rys. rys. 9, 10).

Minerały ilaste

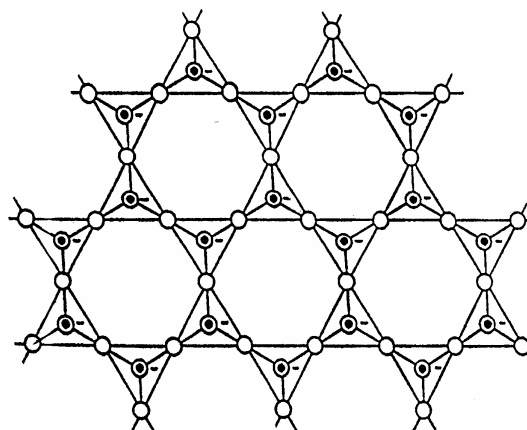
Materiały te są uwodnionymi krzemianami (glinokrzemianami) warstwowymi (pakietowymi) lub wstęgowymi zawierającymi czworosiany krzemotlenowe ułożone w sześcioboki, które połączone są z warstwami utworzonymi z ośmioboków (rys. 11). W zależności od wzajemnego ułożenia ośmiocianów i czworosianów można wyróżnić krzemiany dwuwarstwowe, trójwarstwowe i warstwowo-wstęgowe (rys. 12).

Krzemiany dwuwarstwowe

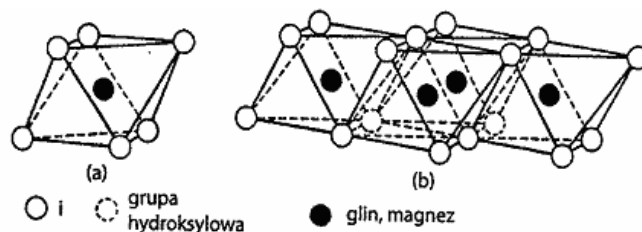
Głównym przedstawicielem jest *kaolinit*. Pakiety dwuwarstwowe oddziałują ze sobą poprzez jony tlenkowe jednej warstwy z grupami hydroksylowymi drugiej (rys. 12). Z tego powodu między pakietami wytwarza się wiązanie wodorowe łączące te pakiety. Wiązania wodorowe uniemożliwiają zwiększenie przestrzeni międzypakietowej, a przez to nie jest możliwa adsorpcja między nimi.



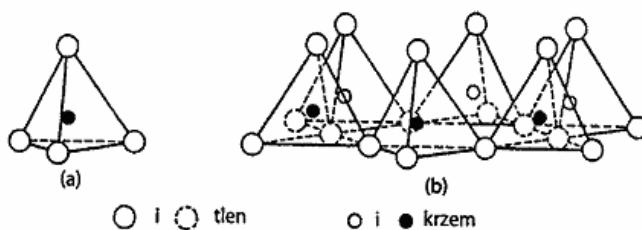
Rys. 11. Budowa tetraedru i oktaedru



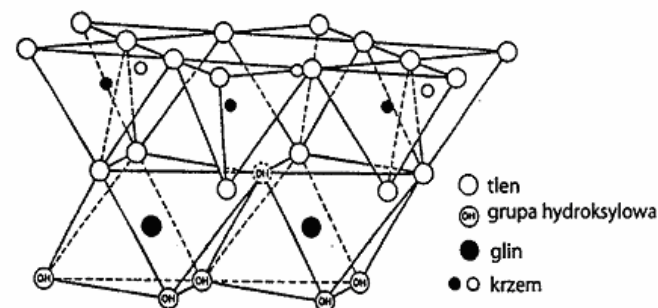
Struktura warstwy krzemianu dwuwymiarowego



Ośmiościenny element budowy (a) i ośmiościenna warstwa (b)



Czworościenny element budowy (a) i czworosścienna warstwa (b)



. Struktura warstw w pakiecie kaolinitu według Grunera

Rys. 12. Elementy budowy minerałów ilastych i struktura kaolinitu

Krzemiany trójwarstwowe

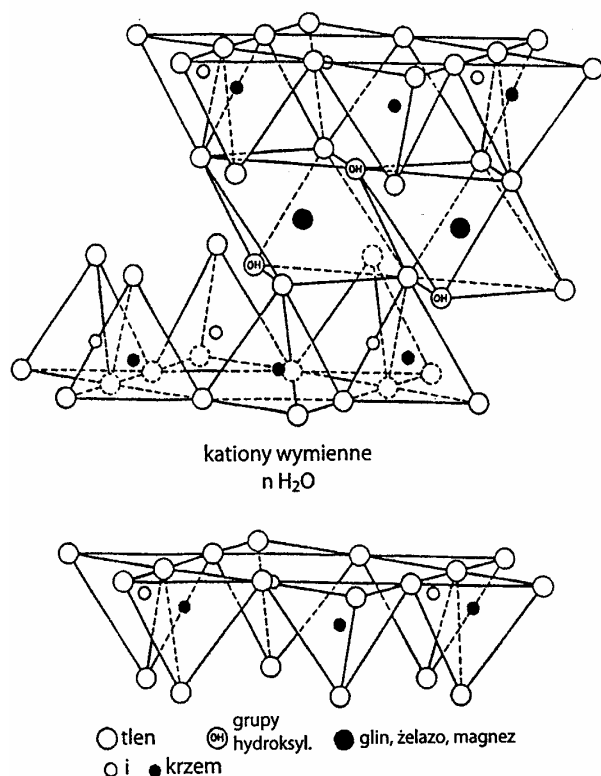
Strukturę krzemianów trójwymiarowych można opisać jako składającą się z dwóch warstw czworościanów krzemotlenowych i umieszczoną między nimi ośmiościennej warstwę glinotlenową (rys. 13). Czworosciany z obu warstw zwrócone są w kierunku centralnie umieszczonych ośmiościanów. *Smektyty* obdarzone są niewielkim ładunkiem elektrycznym kompensowanym przez kationy międzypakietowe.

W zależności od rodzaju kationów międzypakietowych wyróżnić można *montmorylonity* wodorowe (H-montmorylonity), sodowe (Na-montmorylonity), wapniowe (Ca-montmorylonity) itp. Odległości międzypakietowe w montmorylonicie zależą od rozmiarów kationów wprowadzonych do struktury oraz od liczby molekuł wody. Ładunek elektryczny pakietu w montmorylonicie jest wynikiem podstawienia jonów Al^{3+} przez kationy Mg^{2+} w warstwie ośmiościennej, natomiast

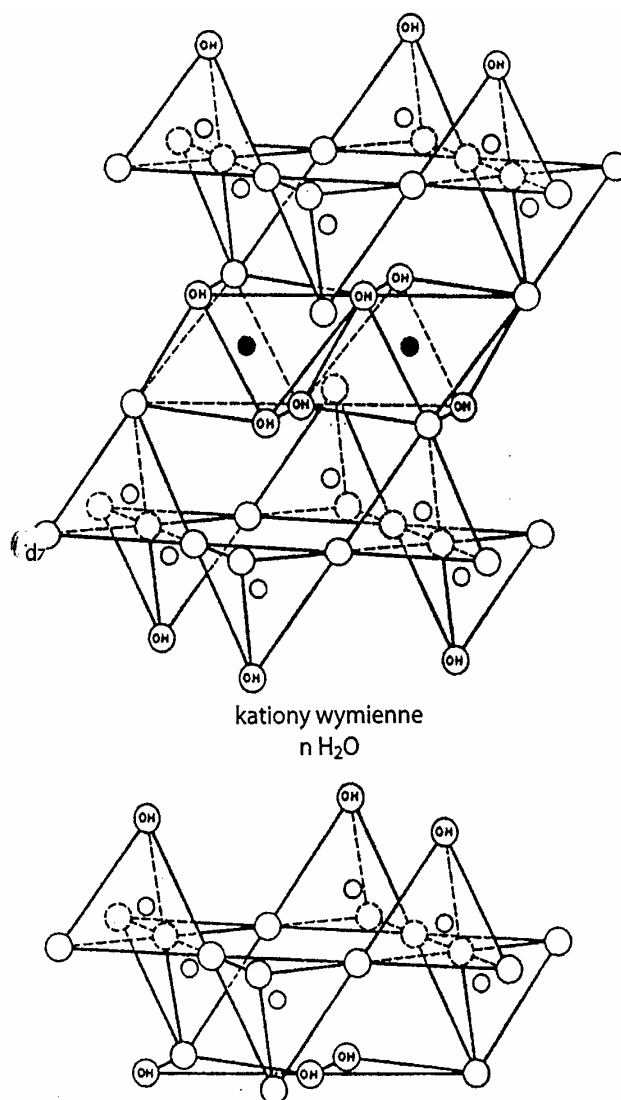
w beidelicie przez podstawienie jonów Si^{4+} przez kationy Al^{3+} w warstwie czworościennej.

Edelman i Fovejee przedstawili nieco inny model struktury. Założyli, że co drugi czworościan w warstwie tetraedycznej skierowany jest na zewnątrz pakietu i obsadza go grupa hydroksylowa. Położony pod nim wierzchołek ośmiościanu w warstwie oktaedycznej pakietu również obsadza grupa hydroksylowa. Ten model tłumaczy stwierdzoną większą zawartość wody niż to wynika z analizy modelu Hofmanna i współprac. W opisanej strukturze pakiet jest elektrycznie obojętny, a zdolności jonowymienne wyjaśnia się, zakładając, że część zewnętrznych grup hydroksylowych obsadzających wierzchołki czworościanów może ulegać dysocjacji z wytworzeniem protonu (H^+), który będzie zastępowany innymi kationami.

Montmorylonit jest głównym składnikiem (60÷95%) występującym w bentonicie, którego nazwa pochodzi od miejscowości Fort Bentona w stanie Wyoming (USA).

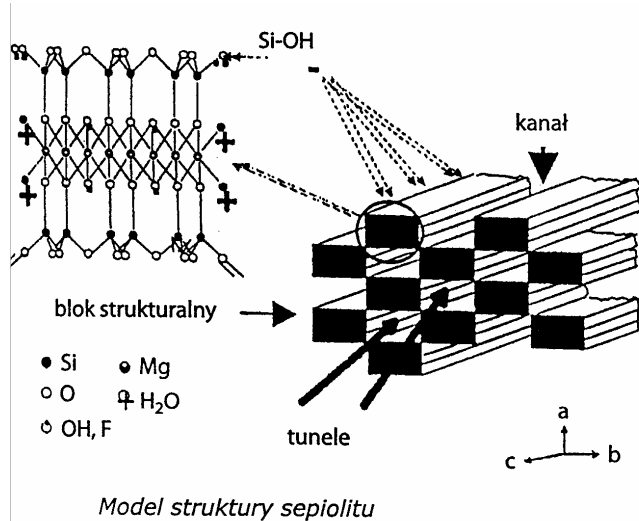


Struktura smektytu według Hofmanna i współpracowników



Struktura smektytu według Edelmanna i Favejee

Rys. 13. Struktury smektytu



Rys. 14. Struktura porów w sepiolicie i ich rozmiary

Krzemiany warstwowo-wstęgowe

Krzemiany tego typu zbudowane są z czworościennych warstw krzemotlenowych $[\text{SiO}_4]^{4-}$ połączonych we wstęgi i występują one w postaci kryształów włóknistych. Wyróżnić można dwa minerały: sepiolit i pałgorskit.

Sepiolit

Sepiolit jest krzemianem magnezu, którego nazwa pochodzi z greckiego *sepia* - mątwą (głównog dostarczający żółtego barwnika).

Przedstawiona na rysunku 14 struktura składa się z trzech łańcuchów piroksenowych połączonych w taki sposób, że tworzą dwa nieprzerwane łańcuchy amfiboli. Odległość między warstwami krzemotlenowymi wynosi 6,5 Å. Wstęgi sąsiednich warstw krzemotlenowych łączą się poprzez kationy Mg^{2+} znajdujące się w ośmiościanach. Jony Mg^{2+} otoczone są przez tleny z czworościanów $[\text{SiO}_4]$ i grupy hydroksylowe, które zlokalizowane są wewnątrz wstęgi na narożach ośmiościanów. Grupy hydroksylowe, znajdujące się na brzegach wstęgi, mogą przyłączyć jony H^+ i utworzyć molekuly wody krystalizacyjnej (związanej chemicznie i oznaczonej jako OH_2). Natomiast między wstęgami znajdują się puste tunele i kanały, które mogą być wypełnione tzw. wodą zeolityczną.

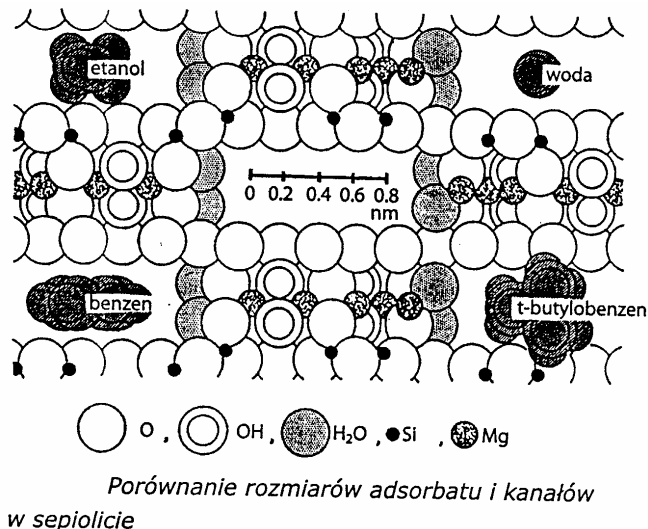
Wzór chemiczny odnoszący się do połowy komórki elementarnej jest następujący:



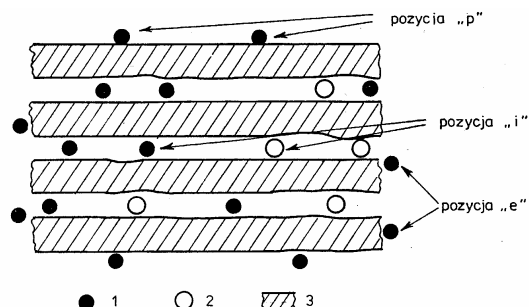
Należy podkreślić, że zwykle skład chemiczny sepiolitu odbiega od przedstawionego powyżej. Spowodowane jest to podstawieniem jonów Si^{4+} kationami Al^{3+} i Fe^{3+} oraz podstawieniem jonów Mg^{2+} jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} lub Al^{3+} .

Adsorpcja kationów metali ciężkich

Materiały ilaste mogą więc adsorbować związki chemiczne zarówno na powierzchni minerału, na jego krawędziach, jak i wewnątrz - między pakietami (rys. 15).



Przykładem może być adsorpcja jonów $\text{Zn}(\text{II})$ (rys. 16). Kationy metali ciężkich, takie jak np. cynk $\text{Zn}(\text{II})$, są bardzo toksyczne i muszą być usuwane ze ścieków. Cel ten można osiągnąć, stosując glinokrzemiany amorficzne oraz krystaliczne. Adsorpcję jonów cynku prowadzono w zakresie pH 4÷7 dla różnych stosunków masowych $\text{Zn}(\text{II})$ do adsorbentu.

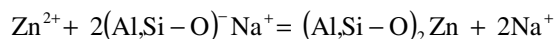


Miejsca sorpcji wymiennej kationów na minerale ilastym typu 2:1 (schemat) - 1 - małe kationy np. K^+ , 2 - duże kationy np. Ca^{2+} , 3 - pakiet minerału 2:1

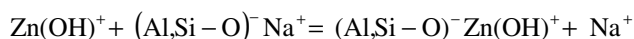
Rys. 15. Pozycje adsorpcyjne dla kationów w przestrzeniach międzypakietowych

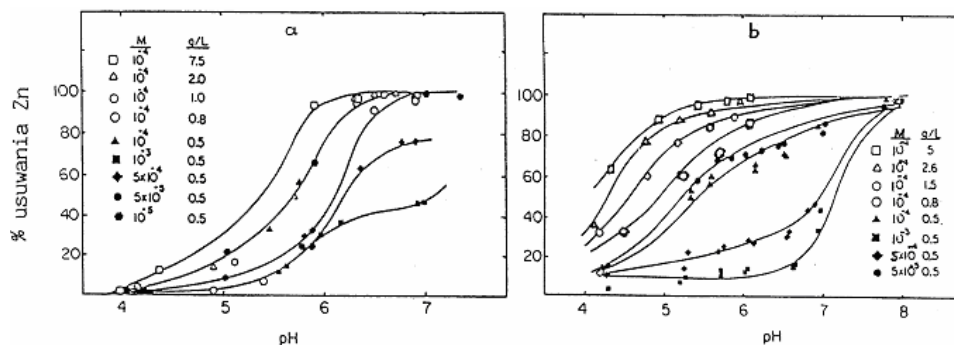
Glinokrzemian Blazer wykazuje największą aktywność w usuwaniu jonów $\text{Zn}(\text{II})$ przy pH wynoszącym 6,5. Natomiast Zeolex 23 adsorbuje jony $\text{Zn}(\text{II})$ przy małych stężeniach powierzchniowych w całym zakresie pH, jednakże nagły wzrost adsorpcji następuje przy dużych stężeniach powierzchniowych.

Adsorpcja jonów $\text{Zn}(\text{II})$ z roztworu w obecności glinokrzemianów jako adsorbentów zachodzi głównie na drodze wymiany jonowej zgodnie ze schematem:



Ponadto inne ugrupowania, np. $\text{Zn}(\text{OH})^+$, mogą reagować z tymi samymi centrami:





Rys. 16. Efektywność usuwania jonów Zn(II)

Jony Zn^{2+} były również usuwane na naturalnych glinokrzemianach, np. Ca - bentonicie. Stosowano zwykle 2 g bentonitu na 100 cm^3 adsorbentu. Dodatkowo bentonit był poddawany przed adsorpcją wymianie kationami organicznymi. Stwierdzono bardzo duży wzrost adsorpcji jonów Zn(II), wynoszący 71%, na adsorbencie modyfikowanym w porównaniu do 33% na niemodyfikowanym. W tłumaczeniu tego wzrostu zakłada się, że organiczny kation działa synergicznie. W pierwszym etapie oddziałuje z bentonitem siłami Van der Waalsa, a następnie tworzy kompleks z jonami Zn(II). Przeprowadzone badania wykazały podobny efekt w przypadku usuwania jonów Ni(II).

Bardzo szeroko stosowana jest metoda adsorpcji w usuwaniu jonów Hg(II). Czynnikiem decydującym o efektywności w ich adsorpcji jest wybór odpowiedniego adsorbentu. Węgle aktywne z reguły są bardzo kosztowne i w tym przypadku trudno je regenerować. Z tego względu ciągle poszukuje się nowych, efektywnych i tanich adsorbentów.

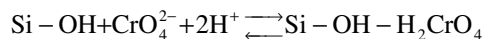
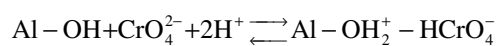
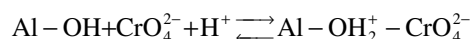
Badania nad usuwaniem jonów Hg^{2+} z roztworów przeprowadzono na włóknistych krzemianach typu sepiolitu o powierzchni właściwej 337 m^2/g) i pałgorskitu wykazującego powierzchnię właściwą 117 m^2/g . Pierwszy z nich jest krzemianem magnezu o wzorze $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$, natomiast drugi jest krzemianem magnezowo-glinowym. Oba mają strukturę warstwowo-wstęgową. Opisano również usuwanie pary rtęci z fazy gazowej na krzemianach (diatomit, attapulgit). Wykazano, że badane preparaty są aktywne w adsorpcyjnym usuwaniu Hg(II). Znaczny wzrost adsorpcji zanotowano dla próbek wcześniej poddanych utlenianiu H_2S w temperaturze około 200°C. W tym przypadku krzemian pełni najpierw rolę katalizatora reakcji utleniania, a następnie jest nośnikiem dla otrzymanej siarki.

Adsorpcja chromianów

Chromiany często stanowią odpady przemysłowe i energetyczne. W związku z tym istnieje potencjalna możliwość zanieczyszczenia ścieków przemysłowych ich związkami, w następstwie czego gleba i woda mogą ulec skażeniu ponad dopuszczalny poziom. Jedną z efektywnych metod usuwania z roztworów wodnych, np. ze ścieków, jonów Cr(VI) występujących w postaci chromianów

(CrO_4^{2-}) jest adsorpcja. Zwykle w procesie adsorpcyjnego usuwania jonów metali stosuje się węgle aktywne. Jednakże, jak stwierdzono wcześniej, adsorbenty te są dość kosztowne. Z tego powodu powinny być one zastępowane innymi. Jednym z tanich i stosunkowo dobrych adsorbentów jonów chromianowych z roztworów wodnych o stężeniu $10^{-6} \div 10^{-8}$ M jest forma sodowa kaolinu. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej, a całą mieszaninę wytrząsano przez 24 godziny.

Stwierdzono, że adsorpcja chromianów wzrasta wraz ze zmniejszeniem pH, co jest związane z protonowaniem jonów chromianowych:

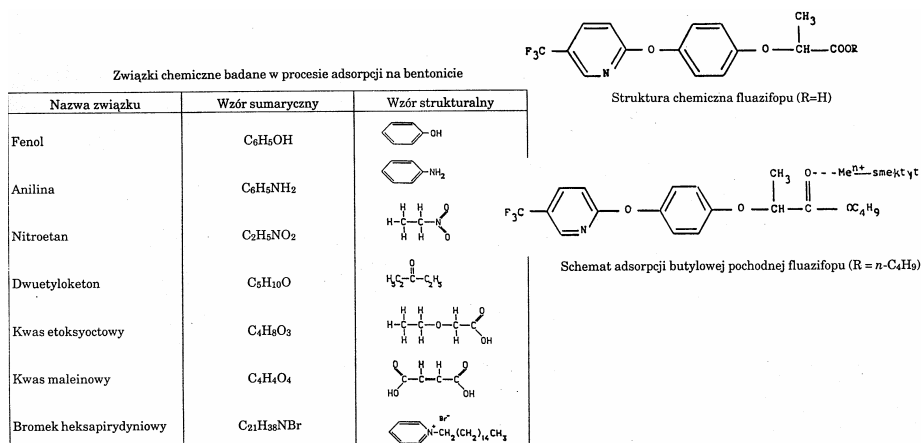


Na podstawie obliczeń stałych równowagi reakcji wykazano, że centrami odpowiedzialnymi za proces adsorpcji chromianów na kaolinie są głównie ugrupowania Al-OH.

Adsorpcja związków organicznych

Magazynowanie odpadów chemicznych wymaga przygotowania odpowiednich składowisk. Jednym z wymogów jest trwałość składowiska, które nie może być przepuszczalne dla szkodliwych związków chemicznych. Często składowiska urządza się w ten sposób, że dolne i boczne warstwy zbiornika wypełnia się odpowiednio grubą warstwą adsorbentów. Najtańszym sposobem jest użycie bentonitów, które są zaliczane do naturalnych glinokrzemianów.

Badaniom poddano bentonit w formie wapniowej i zdolności jonowymiennej 80÷100 milirównoważników/100 g. Jako adsorbenty zastosowano związki organiczne o stężeniu 0,1 i 1%, których nazwy i wzory sumaryczne i strukturalne przedstawiono na rysunku 17. Wykazano, że w warunkach doświadczenia fenol, anilina i nitrometan adsorbowały się bardzo dobrze, natomiast pozostałe związki ulegały bardzo słabej adsorpcji. Oznacza to, że dla grupy ostatnich związków zabezpieczenie w postaci Ca-bentonitu nie będzie wystarczające i przenikać będą stosunkowo łatwo do głębszych warstw gleby, a następnie wód podziemnych.



Rys. 17. Rodzaje związków organicznych adsorbowanych na bentonicie

Adsorpcja pestycydów

Środki ochrony roślin powszechnie używane w rolnictwie są potencjalnymi trucicielami środowiska przyrodniczego, szczególnie w sytuacji, gdy są niewłaściwie stosowane. Łatwo przewidzieć, że w określonych warunkach mogą one przenikać przez warstwę gleby i zanieczyścić wody podziemne.

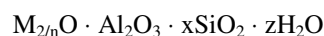
Jednym z takich środków jest herbicyd nazywany w skrócie **fluzifopem** (rys. 17). Badania wykazały, że związek ten adsorbuje się na montmorylonicie - glinokrzemianie z grupy smektytów albo przez molekule wody skoordynowane z kationami związanymi z glinokrzemianami lub po ogrzaniu do temperatury około 110°C bezpośrednio z kationami. W oddziaływaniu adsorpcyjnym uczestniczy tlen grupy karbonylowej fluzifopu.

Stosując pirydynę jako sondę molekularną, stwierdzono tworzenie się jonu pirydyniowego, co oznacza, że nastąpiła protonizacja pierścienia pirydyny. Wynik ten sugeruje, że zachodziła chemisorpcja na centrum kwasowym Brønsteda

adsorbentu. Badania wykazały, że również pierścień benzenowy uczestniczy w oddziaływaniu z powierzchnią smektytu.

Zeolity

Zeolity są uwodnionymi glinokrzemianami metali alkalicznych, ziem alkalicznych lub innych kationów metali jedno- lub wielowartościowych o ogólnym wzorze:

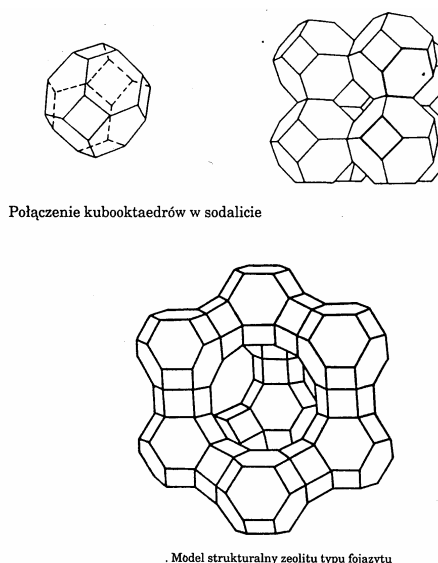


gdzie: M - pozasięciowy kation metaliczny, n - wartościowość kationu, x - stosunek molowy SiO₂/Al₂O₃, z - liczba moli wody.

Zarówno zeolity naturalne (rys. 18), jak i syntetyczne zbudowane są z elementarnych tetraedrów krzemianowych [SiO₄] i glinianowych [AlO₄] połączonych wzajemnie wspólnymi jonami tlenowymi w poliedry, które są podstawowymi jednostkami budowy sieci przestrzennej zeolitów.

Klasyfikacja niektórych zeolitów naturalnych

Lp.	Grupa	Zeolit
1.	Grupa analcytu	analcym, pollucyt, leucyt
2.	Grupa sodalitu	sodalit, fojazyt
3.	Grupa chabazytu	chabazyt, gmelinit, erionit, lewinite, offretyt
4.	Grupa natrolitu	natrolit, skolcenit, mezolite, endingtonit, tomsonit, gonnardit
5.	Grupa fillipsitu	fillipsit, harmatom, gismondit, garronit
6.	Grupa mordenitu	mordenit, ferrierit, daklaryt
7.	Grupa haulanditu	haulandit, klinoptylolit, brewsterit
8.	Grupa laumonitu	laumonit, jugawaralit



Rys. 18. Podział zeolitów i struktury zeolitów o komorach sferycznych

Odpowiednio połączone ze sobą poliedry tworzą strukturę różnych zeolitów i tak osiem tetraedrów tworzy *sześcian*, dwanaście - *piramidę heksagonalną* a dwadzieścia cztery - *kubooktaedr* (rys. 18). Taki kubooktaedr glinokrzemianowy, którego objętość wynosi 157 \AA^3 , jest elementem spotykanym w budowie wielu zeolitów, np. sodalitu, fojazytu (rys. 18).

Wewnątrz poliedrów i między nimi powstają duże wolne przestrzenie o różnych rozmiarach nadające im selektywne właściwości sorpcyjne. Oczywistym faktem jest, że dostęp do wewnętrznej przestrzeni zeolitu ogranicza się do molekuł, których wymiary są mniejsze od pewnej wartości krytycznej. Z tego względu zeolity można nazywać sitami molekularnymi.

Obecność tetraedrów $[\text{AlO}_4]$ w strukturze zeolitów powoduje istnienie nieskompensowanych ładunków ujemnych tworzących centra jonowymiennie. Nadmiarowy ładunek jest kompensowany przez dodatnie ładunki kationów metalicznych rozmieszczonych w sieci. Z tego powodu niezależnie od rodzaju struktury dla każdego zeolitu stosunek $\text{M}_{2/n}\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ jest równy lub bliski jedności. Zgodnie z regułą Loewensteina tetraedry glinianowe $[\text{AlO}_4]$ nie mogą łączyć się bezpośrednio ze sobą, a jedynie za pośrednictwem tetraedrów krzemianowych $[\text{SiO}_4]$. Stąd we wzorze $\text{M}_{2/n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ przyjmuje wartości nie mniejsze od 2. Odstępstwa od tej zasady są spowodowane obecnością domieszek lub częściową wymianą jonów sodowych na wodorowe w trakcie przemywania zeolitów wodą.

Typy struktur zeolitów

Grupa sodalitu

Podstawowym elementem budowy zeolitów sodalitu są jednostki sodalitowe, czyli kubooktaedry, które połączone są ze sobą bezpośrednio ścianami kwadratowymi.

Każdy kubooktaedr składa się z dwudziestu czterech jonów (Si, Al) powiązanych w wierzchołkach z 36 anionami tlenu i zawiera osiem heksagonalnych i sześć kwadratowych powierzchni czołowych. Sodalit adsorbuje tylko bardzo małe, polarne cząstki i z tego względu nie odgrywa większej roli w adsorpcji.

Zeolity typu fojazytu

Komórka elementarna fojazytów zbudowana jest z tetragonalnie ułożonych jednostek sodalitowych połączonych heksagonalnymi ścianami poprzez sześć mostków tlenowych. Wynikiem tego jest powstanie obszernych, prawie kulistych komór o średnicy 12 \AA i objętości ponad 1000 \AA^3 zwanych superkomorami, z których każda jest dostępna z czterech identycznie, tetragonalnie rozmieszczonych okien. Wejście do superkomory następuje poprzez dwunastoczęłkowe okno o średnicy około $7,5 \text{ \AA}$.

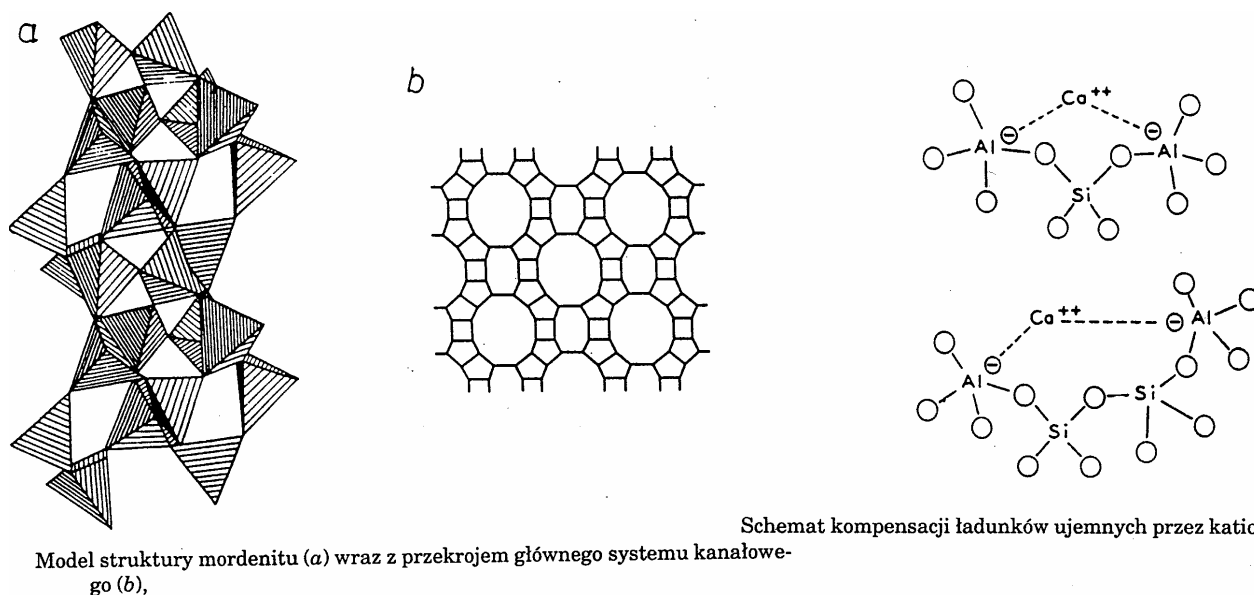
Mordenit

Struktura krystaliczna mordenitu została określona i opisana przez Meiera. Mordenit składa się z cztero- i pięcioczłonowych łańcuchów, powiązanych w taki sposób, że tworzy się ciąg dużych eliptycznych kanałów ułożonych względem siebie równolegle (rys. 19). Kanały te mają średnicę $5,81 \times 6,95 \text{ \AA}$ i tworzą główny system sorpcyjno-dyfuzyjny. Główne kanały poprzecinane są prostopadłe kanałami o średnicy ok. $3,9 \text{ \AA}$.

Komórce elementarnej mordenitu odpowiada wzór:



W mordenicie stosunek Si/Al jest równy 5 i tym można wytłumaczyć dużą trwałość i odporność mordenitu na działanie kwasów i wysokich temperatur.

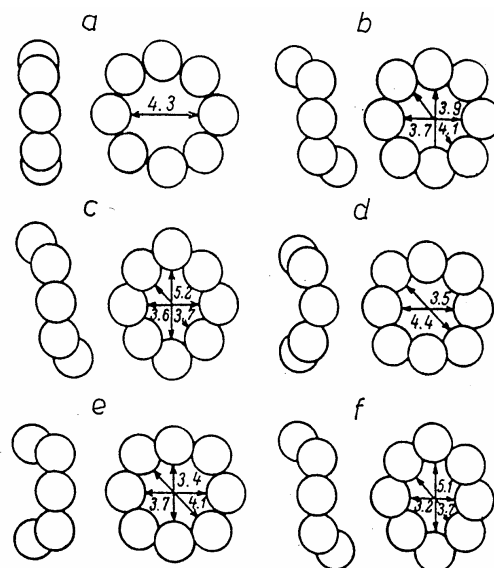


Schemat kompensacji ładunków ujemnych przez kationy wapnia

Rys. 19. Przykład zeolitu o strukturze kanałowej oraz sposoby adsorpcji kationów

Średnice krytyczne cząsteczek

Związek chemiczny	Krytyczna średnica cząsteczki [Å]	Związek chemiczny	Krytyczna średnica cząsteczki [Å]	Związek chemiczny	Krytyczna średnica cząsteczki [Å]
He	2,0	SF ₆	6,06	CH ₃ CH	3,0
Ne	3,2	C(CH ₃) ₄	6,88	CO	2,8
Ar	3,83	C ₂ F ₆	5,33	CO ₂	2,8
Kr	3,94	H ₂	2,4	NH ₃	3,8
Xe	4,37	O ₂	2,8	C ₄ H ₆	5,1
CH ₄	4,0	N ₂	3,0	C ₆ H ₆	5,6
CF ₄	5,33	C ₂ H ₂	2,4	C ₃ H ₈ i wyższe	
CCl ₄	6,88	C ₂ H ₄	4,25	n-parafiny	4,89
CBr ₄	7,46	C ₂ H ₆	4,44	izo-C ₄ H ₁₀ i wyższe	
Cl ₂	8,22	H ₂ O	2,6	izo-parafiny	5,58



Budowa i rozmiary okien ośmioczłonowych a – typ A, b – chabazyt, d – NP-I, e – gemelinit, f – lewinit c – erionit,

Rys. 20. Krytyczne rozmiary cząsteczek oraz struktura i rozmiary „okien”

W przypadku wprowadzenia do mordenitu defektów sieciowych następuje zmniejszenie średnicy kanałów do około 4 Å, a wskutek tego i zmniejszenie właściwości sorpcyjnych.

Właściwości sitowo-molekularne i adsorpcyjne zeolitów

Omawiając budowę zeolitów, zwrócono szczególną uwagę na rozmiary i kształt powstałych komór lub kanałów. W zeolitech system komór i kanałów jest wewnętrznie z sobą powiązany, a do niego prowadzą otwory („okna”) o określonym kształcie i rozmiarach. Wymienione cechy mają zasadniczy wpływ na dużą pojemność adsorpcyjną zeolitów.

W pierwszym rzędzie o adsorpcji molekuł adsorbentu wewnątrz komór lub kanałów decydują parametry geometryczne „okien”, przez które molekula musi przejść (rys. 20). Możliwość przejścia mają tylko te molekuly, których średnica krytyczna (średnica krytyczna jest to średnica okręgu opisanego na najmniejszym przekroju molekuly) nie przekracza średnicy okien (rys. 20).

Rozmiary krytyczne molekuł adsorbentu oraz średnice okien prowadzących do przestrzeni adsorpcyjnej wpływają na to, że w procesie adsorpcji jedne molekuly będą „przechodzić” przez okna, a inne zostaną zatrzymane. Opisany proces można porównać do przesiewania przez sита o określonych wymiarach okien. Z tego względu zeolity określane są terminem „sita molekularne”.

Na podstawie powyższych przykładów widać wyraźnie, że architektura okien wpływa na ich kształt i rozmiar, a przez to na właściwości sitowo-molekularne. Jednakże, parametry geometryczne nie są jedynymi czynnikami determinującymi zdolność sitowo-molekularną i adsorpcyjną. Duży wpływ na osiągnięcie stanu równowagi adsorpcyjnej mają efekty dyfuzyjne, które w tym opracowaniu zostały pominięte.

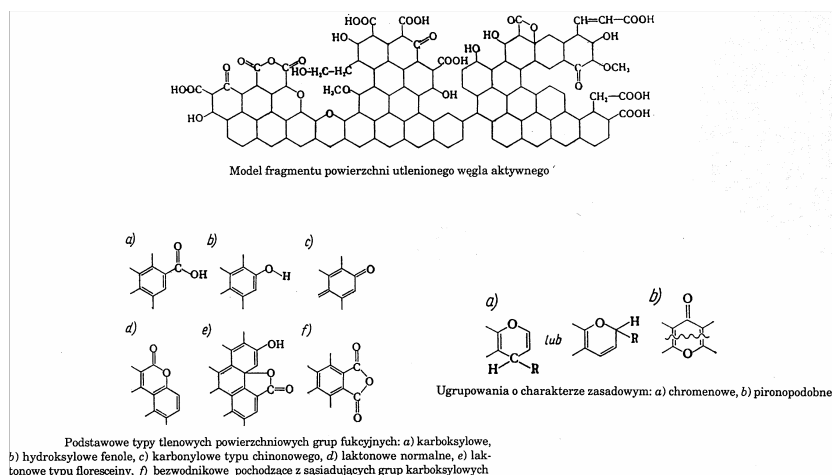
Ograniczenia geometryczne określone wymiarami krytycznymi molekuł adsorbentu mogą zostać niespełnione w określonych warunkach. Na przykład wzrost temperatury powoduje większą elastyczność okien ograniczających dostęp do przestrzeni adsorpcyjnych.

W projektowaniu procesów adsorpcyjnych należy również brać pod uwagę heteropolarność zeolitów. Na powierzchniach adsorpcyjnych występuje zagęszczenie ładunku dodatniego związanego z obecnością kationów, a równoważny ładunek ujemny jest rozmyty wzdłuż wiązań O-Al w szkieletcie sieci krystalicznej. Z tego powodu stopień adsorpcji i energia oddziaływań adsorpcyjnych zależą od rozkładu gęstości elektronowej w molekułach adsorbentu. Oddziaływanie w układzie zeolit-adsorbent ma głównie charakter dyspersyjny (niespecyficzny), np. w przypadku molekuł zawierających wiązania π lub wolne pary elektronowe. Ponadto występują wysokoenergetyczne oddziaływania specyficzne, wyrażające się zwiększoną adsorpcją i wzrostem ciepła adsorpcji.

Inną ważną cechą określającą właściwości adsorpcyjne zeolitów jest ich mikroporowatość. Zgodnie z teorią Polanyi'ego, w adsorbentach mikroporowatych siły dyspersyjne przeciwległych ścianek porów nakładają się, co powoduje wzrost potencjałów adsorpcyjnych, a w rezultacie wzrost stopnia adsorpcji.

Węgle aktywowane

Chemiczna budowa powierzchni węgla (rys. 21) wpływa na ich właściwości: adsorpcyjne, elektrochemiczne, katalityczne, kwasowo-zasadowe, utleniająco-redukujące, hydrofilowo-hydrofobowe. Decydujący wpływ na powyższe właściwości mają: rodzaj, liczba i sposób powiązanie heteroatomów.



Rys. 21. Model powierzchni węgla aktywowanego i rodzaje grup funkcyjnych

Heteroatomy mogą być związane zarówno z peryferyjnymi atomami węgla znajdującymi się na narożach lub krawędziach krystalitów, jak i w przestrzeni między krystalitami lub nawet w zdeformowanych obszarach poszczególnych płaszczyzn tworzących krystalit.

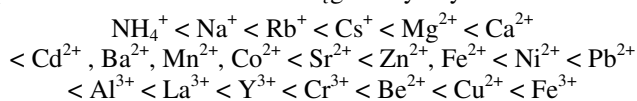
W przypadku heteroatomów związanych z powierzchnią dominującą formą są różne grupy funkcyjne (rys. 21). Natomiast heteroatomy związane z wewnętrzną strukturą krystaliczną są mało dostępne oraz tak związane z atomami węgla, że nie mogą być aktywne.

Oddziaływania adsorpcyjne węgla aktywnych z kationami

Poniżej wymieniono trzy rodzaje oddziaływań węgla aktywnych z kationami.

- Oddziaływania, w których adsorpcja kationów na węglach aktywnych ma charakter jonowymienny i zależy od natury węgla aktywnego oraz adsorbowanego jonu (jego rozmiarów i ładunku oraz pH roztworu).

Doświadczalnie wyznaczono typowy szereg powinowactwa kationów na węglu aktywnym:



- Oddziaływanie z kationami może mieć również charakter donorowo-akceptorowy. Wówczas powstają kompleksy, w których uczestniczą elektrony π węgla i puste orbitale kationów. Jest to adsorpcja typu specyficznego.

- Adsorpcja quasi-molekularna, polegająca na tym, że zaadsorbowane specyficznie jony przyciągają z roztworu elektrolitu jony przeciwnego znaku.

Adsorpcja anionów na węglu aktywnym

Zakłada się, że elektrolity mogą być adsorbowane na węglach aktywnych według jednego z następujących mechanizmów: jako elektrochemiczna wymiana jonów

z warstwy zewnętrznej w podwójnej warstwie elektrycznej węgla na jony tego samego znaku elektrolitu w roztworze; jako równoważna wymiana jonów tego samego znaku na anionowymiennych funkcyjnych grupach powierzchniowych według mechanizmów opisujących jonowymienną adsorpcję kationów na węglach aktywnych; według mechanizmu molekularnego, kiedy na węglu adsorbują się całe molekuly adsorbatu.

W przypadku adsorpcji kwasów na węglu aktywnym z roztworu usuwa się zarówno aniony, jak i jony wodorowe w równoważnych ilościach, niezależnie od mechanizmu procesu.

W mechanizmie adsorpcji anionów na powierzchni węgla aktywnego należy rozróżnić dwa typy oddziaływań: niespecyficzne, uwarunkowane polaryzowalnością powłoki elektronowej anionów, oraz specyficzne, prowadzące do przejścia części ładunku z adsorbowanego anionu na powierzchnię węgla.

Adsorpcja substancji organicznych na węglu aktywnym

Węgiel aktywny stanowi podstawowy środek do usuwania mikrozanieczyszczeń wody do picia. Należą do nich: pestycydy, detergenty, węglowodory alifatyczne aromatyczne, fenole i ich pochodne, substancje rakotwórcze, metale ciężkie, wirusy i inne.

Adsorpcja molekuł substancji organicznych z roztworów wodnych na węglu aktywnym jest możliwa tylko wtedy, gdy energia oddziaływania wody z molekułami substancji organicznych jest mniejsza od energii oddziaływania pomiędzy molekułami substancji organicznej a powierzchnią węgla. Ta sama substancja organiczna rozpuszczona w wodzie ma różne powinowactwo do powierzchni węgla w zależności od tego, czy jej molekuly znajdują się w porach w postaci izolowanej czy też w postaci hydratów. Adsorpcja substancji organicznych zależy od ich rozpuszczalności w wodzie i zmian tej rozpuszczalności wraz ze zmianą temperatury wody. Im związek organiczny słabiej rozpuszcza się w wodzie, tym łatwiej jest adsorbowany na

powierzchni węgla. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się dyfuzja molekuł substancji rozpuszczonych do centrów adsorpcji w porach węgla. W przypadku adsorpcji pojedynczych związków organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych wzrost masy molekularnej powoduje wzrost adsorpcji, gdyż większa molekula ma większe powinowactwo do powierzchni węglowej.

Stwierdzono również, że wzrost objętości molekuli o wysokiej polarności i rozpuszczalności obniża adsorpcję na węglu aktywnym, gdyż wypełnienie porów przez mniejszą liczbę molekuł hamuje dostęp innych do centrów adsorpcji. Wykazano, że utleniona powierzchnia węgla zmniejsza adsorpcję niepolarnych i słabo polarnych substancji. Z kolei bardziej polarne związki organiczne ulegają adsorpcji na centrach o charakterze kwasowy. Badania adsorpcji z fazy ciekłej wskazują, że w przypadku usuwania kilku związków organicznych proces jest złożony. Substancje wcześniej zaadsorbowane zostają wyparte z powierzchni węgla przez molekuli o większej energii swobodnej adsorpcji. Efektywność usuwania związków zależy więc od wartości energii swobodnej adsorpcji substancji rozpuszczonych. Wraz z jej wzrostem efekt procesu jest większy oraz mniejsze jest zużycie węgla. Przykładowe grupy związków organicznych według wzrastającej wartości energii swobodnej adsorpcji uszeregowano w poniższej kolejności:

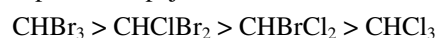
glikole < alkohole < ketony < estry < aminy alifatyczne
< niezdysojowane kwasy < pochodne benzenu i naftalenu

Ogólnie można stwierdzić, że wartości energii swobodnej adsorpcji związków organicznych są w przybliżeniu o rząd wielkości większe niż wody. Tylko proste alkohole alifatyczne mają wartość tej energii pięciokrotnie większą od wody. Związki organiczne, które występują w wodzie w postaci zdysojowanego elektrolitu (np. fenole), aby mogły być zaadsorbowane na węglu aktywnym, muszą być przeprowadzone do postaci niezdysojowanej (np. przez zmianę pH). Skuteczność usuwania związków organicznych z wody zależy od właściwości fizykochemicznych węgla aktywnego, ilości i jakości zanieczyszczeń oraz od parametrów przepływu. Woda zawierająca rozpuszczone zanieczyszczenia organiczne powinna być pozbawiona stałych zawiesin i emulsji.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że węgle z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi o charakterze polarnym należy stosować do usuwania związków polarnych. Natomiast węgiel pozbawiony grup funkcyjnych należy stosować do usuwania niepolarnych związków organicznych. W przypadku cząsteczek związków organicznych o dużych wymiarach należy stosować w adsorpcji węgle aktywne zawierające mezo- i makropory. Z powyższego opisu widać wyraźnie, że adsorpcja na węglu aktywnym zależy od budowy molekuł adsorbowanego związku chemicznego, jego rozpuszczalności, a także od porowatej struktury adsorbentu, chemicznego charakteru jego powierzchni oraz od obecności innych związków chemicznych w wodzie. W wodzie może znajdować się około 700 związków organicznych, które pochodzą ze

ścieków komunalnych i przemysłowych, z zakładu przerobu pozostałości zwierzęcych i roślinnych oraz procesu chlorowania wody pitnej. Zabieg chlorowania wody obok efektów korzystnych powoduje także powstawanie nowych związków chloroorganicznych, które na ogół są stabilne i nie podlegają biodegradacji, a ich aktywność biologiczna zwiększa kancerogenne i mutagenne działanie wody (rak pęcherza).

Wśród trihalometanów (THM) najliczniej występuje chloroform, który powstaje na skutek chlorowania wody w wyniku reakcji chloru z naturalnymi organicznymi składnikami wody, np. taniną, kwasem huminowym, i kwasem galusowym. Adsorpcję chloroformu, dichlorobromometanu, dibromochlorometanu i bromoformu z wody na węglu aktywnym badali Youssefi i Faust i ustalili kolejność stopnia adsorpcji:



Zdolność pochłaniania np. chloroformu z wody przez węgiel aktywny zmniejsza się w obecności innych związków chemicznych wykazujących większe powinowactwo do powierzchni węgla, np. chlorofenoli (które powstają również w procesie chlorowania wody), czy też jonów metali obecnych w wodzie. Chłonność węgla w stosunku do chloroformu jest ograniczona i nieselektywna, dlatego usuwanie THM musi polegać na kilku różnych operacjach technologicznych i umieszczeniu adsorpcji na końcu cyklu oczyszczania po filtrach, a nie zamiast niej.

Innym związkiem zanieczyszczającym wodę jest fenol. Wykazano, że adsorpcja fenolu z bardzo rozcieńczonych roztworów wzrasta wraz ze zmniejszaniem się kwasowych kompleksów tlenowych. Adsorpcja fenolu maleje wskutek obecności chemicznie związanego tlenu, grupowania się molekuł wody wokół polarnych kompleksów, co utrudnia dostęp molekuł fenolu do przestrzeni adsorpcyjnej węgla.

Biorąc pod uwagę fakt, że adsorpcja alkilowych pochodnych fenolu (metylo-, etylo- i dimetylofenoli) jest mniejsza od adsorpcji samego fenolu i maleje wraz ze wzrostem liczby podstawników alkilowych i ich długości, wykazano, że obecność grup kwasowych na powierzchni węgla wpływa na zmniejszenie adsorpcji pochodnych fenolu, podczas gdy grupy karbonyłowe zwiększają ich adsorpcję.

Benzen oraz jego alkilowe pochodne (toluen i ksyleny) są często wymieniane jako zanieczyszczenia ścieków. Badanie adsorpcji benzenu wykazało, że energia jego oddziaływania z węglem aktywnym jest większa od energii oddziaływania z molekułami wody. W związku z tym w procesie wypełniania mikroporów molekuli wody będą wypierane, natomiast benzen będą lokowały się w pobliżu ścianek mikroporów na centrach adsorpcyjnych.

W przypadku wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) adsorbowanych z wody węgle aktywne wykazują właściwości sitowo-molekularne, przy czym większą adsorpcję obserwuje się dla WWA o mniejszej masie molekularnej.

Nitrozoaminy są toksycznymi związkami organicznymi występującymi dość często w wodzie. Stwierdzono, że

dimetylo-, dietylo- i difenylnitrozoaminy są efektywnie absorbowane na węglu aktywnym.

W wodzie, a głównie w ściekach, występują związki powodujące nieprzyjemny zapach. Należą do nich tiole (merkaptany) i disiarczki alkilowe. Adsorpcja tych związków zależy od rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych węgla, czasu i temperatury odgazowania. Stwierdzono, że szybkość adsorpcji tych związków jest maksymalna po odgazowaniu w temperaturze 700°C, a maleje po odgazowaniu powyżej temperatury 900°C.

Węgle aktywne stosuje się również do eliminacji niektórych środków ochrony roślin. Badania przeprowadzone nad usuwaniem fungicydów grupy etylenobisditiokarbaminianu z roztworów wodnych na węglu aktywnym wykazały zanikanie nabamu (soli sodowej kwasu etylenobisditiokarbaminowego) i pojawienie się produktów jego rozkładu. W czasie dłuższego kontaktu z węglem

aktywnym uzyskano całkowite usunięcie z roztworu nabamu i produktów jego rozkładu.

Literatura

- [1] Maciak F.: Ochrona i rekultywacja środowiska. Wyd. SGGW, Warszawa 1996.
- [2] Rosik-Dulewska C.: Podstawy gospodarki odpadami. Wyd. Ekoinżynieria, Lublin 1999.
- [3] Paryczak T., Lewicki A. i Zaborski M.: Zielona chemia. Wyd. PAN, Łódź 2005.
- [4] Fotyma M. i Mercik S.: Chemia rolna. WN PWN, Warszawa 1995.
- [5] Wiatr I.: Inżynieria ekologiczna. Wyd. Pol. Tow. Ekol., Warszawa-Lublin 1995.
- [6] Sarbak Z.: Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie. Wyd. Nauk. UAM, Poznań 2000.
- [7] Sarbak Z.: Nieorganiczne materiały nanoporowate. Wyd. UAM, Poznań (w druku).

Varia



15th ICHMET



15th 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)

15th 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 15th 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 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

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.

The Conference fee is 300 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 170 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the Extended Abstract (4-6 pages) of his/her contribution (deadline is on **15.08.2010**), and a recommendation of his/her Professor.

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:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Chairperson of the Organising Committee

of ECOpole'10 Conference

Opole University

email: Maria.Waclawek@o2.pl

and mrajfur@o2.pl

phone +48 77 455 91 49 and +48 77 401 60 42

fax +48 77 401 60 51

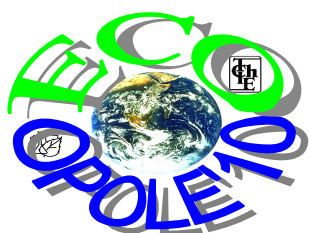
Conference series

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

ecopole.uni.opole.pl

**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 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 4-6 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

Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł, treść i słowa kluczowe w języku angielskim) 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*.

Koszt uczestnictwa w całej konferencji wynosi 1000 zł i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i wyżywienia oraz rocznej prenumeraty *Ecol. Chem. Eng.* (razem blisko 2000 ss.) łącznie z materiałami Konferencji. Jest możliwość udziału tylko w jednym wybranym przez siebie dniu, wówczas opłata wyniesie 650 zł i będzie upoważniała do uzyskania wszystkich materiałów konferencyjnych, jednego noclegu i trzech posiłków (śniadanie, obiad, kolacja), natomiast osoby zainteresowane udziałem w dwóch dniach, tj. w pierwszym i drugim lub drugim i trzecim, winny wnieść opłatę w wysokości 800 zł. Opłata dla magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszona do 600 zł przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: rozszerzone streszczenia (4-6 stron) swoich wystąpień (**do 15.08.2010 r.**). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego.

Sprawy te będą rozpatrywane indywidualnie przez Radę Naukową oraz Komitet Organizacyjny Konferencji. Członkowie Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej (z opłaconymi na bieżąco składkami) mają prawo do obniżonej opłaty konferencyjnej o 25 zł. Opłaty wnoszone po 15 września 2010 r. są większe o 10% od kwot podanych powyżej. Wszystkie wpłaty powinny być dokonane na konto w Banku Śląskim:

BSK O/Opole Nr 65 1050 1504 1000 0005 0044 3825

i mieć dopisek ECOpole'10 oraz nazwisko uczestnika konferencji.

Po konferencji zostaną wydane 4-6-stronicowe 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.

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'10

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:
Maria.Waclawek@o2.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 EOpole '98 Kędzierzyn-Koźle
8. 1999 ŚEK EOpole '99 Duszniki Zdrój
9. 2000 ŚEK EOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 ŚEK EOpole '01 Duszniki Zdrój
11. 2002 ŚEK EOpole '02 Duszniki Zdrój
12. 2003 ŚEK EOpole '03 Duszniki Zdrój
13. 2004 ŚEK EOpole '04 Duszniki Zdrój
14. 2005 ŚEK EOpole '05 Duszniki Zdrój
15. 2006 ŚEK EOpole '06 Duszniki Zdrój
16. 2007 ŚEK EOpole '07 Duszniki Zdrój
17. 2008 ŚEK EOpole '08 Piechowice
18. 2009 ŚEK EOpole '09 Piechowice

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

Praca przeznaczona do druku w czasopiśmie *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* (CDEM) powinna być przesłana na adres Redakcji:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
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, przysyłając 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 najnowszych artykułach 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.

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:

Prof. dr hab. Maria Waclawek
Editor-in-Chief of
Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology (CDEM)
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole, Poland
Phone +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

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.

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
- *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:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Redaktor naczelna
Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 4
45-032 Opole

email: maria.waclawek@o2.pl, mrajfur@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: mrajfur@o2.pl

Redakcja

Important information

On website of the Society of Ecological Chemistry and Engineering

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 Uroczyisko (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:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Editor-in-Chief
of *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*
Opole University
ul. kard. B. Kominka 4
45-032 Opole
Poland

email: maria.waclawek@o2.pl, 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

Editors