

TOWARZYSTWO CHEMII I INŻYNIERII EKOLOGICZNEJ

Chemia
Dydaktyka
Ekologia
Metrologia

R. 15, NR 2

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

**Czasopismo dofinansowane ze środków
Polskiej Akademii Nauk, Wydział III w Warszawie**

ISSN 1640-9019

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

SPIS TREŚCI

Witold WACŁAWEK i Maria WACŁAWEK	
Maria Skłodowska-Curie - jej wkład w rozwój nauki	109
Przemysław KOSOBUEKI i Bogusław BUSZEWSKI	
Rola chemii analitycznej w ochronie środowiska	119
Andrzej KULIG	
Przegląd ekologiczny terenu - możliwości i ograniczenia metodyczne	125
Andrzej SOLECKI, Kamila NOWAK, Wojciech ŚLIWIŃSKI i Dagmara TCHORZ-TRZECIAKIEWICZ	
Ocena <i>in situ</i> radioaktywności materiałów budowlanych w turystycznym centrum spacerowym Wrocławia	141
Marcin CZORA, Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS i Maria WACŁAWEK	
Wykorzystanie ludzkich włosów w bioanalizie	149
Tomasz OLSZOWSKI, Andrzej KŁOS i Maria WACŁAWEK	
Wpływ ruchu samochodowego na depozycję zanieczyszczeń w pobliżu szlaków komunikacyjnych	155
Małgorzata OSTROWSKA	
Głony wskaźnikowe w małych zbiornikach wodnych na przykładzie wyrobiska w Biestrzynie	163
Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS i Maria WACŁAWEK	
Bioakumulacja metali ciężkich w wybranych elementach bioty łowiska leśnego w Pokrzywniej (woj. opolskie, PL) ...	167
Elżbieta KRAJEWSKA i Krystyna NIESIOBĘDZKA	
Wymywanie metali ciężkich z pyłów ulicznych do fazy wodnej w symulowanych warunkach spływów powierzchniowych	173
Krystyna NIESIOBĘDZKA i Elżbieta KRAJEWSKA	
Badanie wpływu składowiska odpadów na wybrane elementy środowiska przyrodniczego	179
Agnieszka OCIEPA, Joanna LACH i Łukasz GAŁCZYŃSKI	
Możliwości wynikające z zagospodarowania gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi pod uprawy roślin przemysłowo-energetycznych	185
Alicja PUSZKAREWICZ	
Analiza adsorpcji fenolu na surowych i modyfikowanych diatomitach karpacczych	189

DYDAKTYKA

Mirosław SZYŁAK-SZYDŁOWSKI	
Sztuka prezentacji, czyli zastosowanie multimediów w dydaktyce	197
Witold BEKAS, Beata JUST-BROCHOCKA i Ewa ROSTKOWSKA-DEMNER	
Przygotowanie maturzystów do studiów na podstawie wyników testu wstępnego z chemii w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego	201
Maria MARKO-WORŁOWSKA i Ryszard KOZIK	
Propozycje ćwiczeń studenckich na temat metod pomiaru emisji związków zakwaszających oraz ich wpływu na stan środowiska przyrodniczego	205

VARIA

Invitation for ECOpole'11 Conference	211
Guide for Authors on submission of manuscripts	212
Zaproszenie na Konferencję ECOpole'11	213
Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów	214
Important information	215
Ważne informacje	216

CONTENTS

Witold WACŁAWEK and Maria WACŁAWEK	
Marie Skłodowska-Curie and her contribution to science	109
Przemysław KOSOBUEKI and Bogusław BUSZEWSKI	
Function of analytical chemistry in environmental protection	119
Andrzej KULIG	
Ecological audit of land: methodological capabilities and limitations	125
Andrzej SOLECKI, Kamila NOWAK, Wojciech ŚLIWIŃSKI and Dagmara TCHORZ-TRZECIAKIEWICZ	
<i>In situ</i> assessment of building material radioactivity of tourist promenade in Wrocław	141
Marcin CZORA, Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS and Maria WACŁAWEK	
Using of human hair in bioanalytics	149
Tomasz OLSZOWSKI, Andrzej KŁOS and Maria WACŁAWEK	
Impact on traffic car deposition of pollutants near routes	155
Małgorzata OSTROWSKA	
Indicatory of algae in small water bodies on the example of an excavation in Biestrzynnik	163
Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS and Maria WACŁAWEK	
Bioaccumulation of heavy metals in selected elements of biota Forest Fisher in Pokrzywna (Opole province, PL)	167
Elżbieta KRAJEWSKA and Krystyna NIESIOBĘDZKA	
Elution of heavy metals from street dust to aqueous phase in simulated road runoff	173
Krystyna NIESIOBĘDZKA and Elżbieta KRAJEWSKA	
Investigation of influence of landfill site onto select elements of natural environment	179
Agnieszka OCIEPA, Joanna LACH and Łukasz GAŁCZYŃSKI	
Possibility of soils management polluted with heavy metals under the industrial-energetic crops	185
Alicja PUSZKAREWICZ	
Analysis of phenol adsorption on raw and modified carpathian diatomite	189
DIDACTICS	
Mirosław SZYŁAK-SZYDŁOWSKI	
Art of presentation, alias using multimedia in teaching	197
Witold BEKAS, Beata JUST-BROCHOCKA and Ewa ROSTKOWSKA-DEMNER	
Preparation of high school graduates to study at Warsaw University of Life Sciences	201
Maria MARKO-WORŁOWSKA and Ryszard KOZIK	
Suggestions of student exercises on methods of measuring immission of acidifying compounds and their effects on the natural environment	205
VARIA	
Invitation for ECOpole' 11 Conference	211
Guide for Authors on submission of manuscripts	212
Zaproszenie na Konferencję ECOpole' 11	213
Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów	214
Important information	215
Ważne informacje	216

Witold Waclawek^{1*} i Maria Waclawek²

¹Wydział Chemii
 Uniwersytet Opolski
 ul. Oleska 48, 45-052 Opole
 *email: waclawek@uni.opole.pl

²Zakład Badań Fizykochemicznych
 Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej
 Uniwersytet Opolski
 ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole
 tel. 77 401 60 42
 email: maria.waclawek@o2.pl

MARIA SKŁODOWSKA-CURIE - JEJ WKŁAD W ROZWÓJ NAUKI

MARIE SKŁODOWSKA-CURIE AND HER CONTRIBUTION TO SCIENCE

Abstrakt: Przedstawiono działalność naukową Marii Skłodowskiej-Curie, fizyka i chemika, Polki pracującej we Francji. Dzięki ilościowemu podejściu do badań wraz z mężem Piotrem Curie odkryła dwa radioaktywne pierwiastki - polon i rad. Jako pierwsza stwierdziła, że promieniowanie substancji radioaktywnych wywołuje reakcje chemiczne. Tak narodziła się **chemia radiacyjna**. Maria Skłodowska-Curie jest również twórcą **radiochemii** oraz **radiologii medycznej**, której to poświęciła się przede wszystkim w latach 20. i 30. ubiegłego stulecia. Maria Skłodowska-Curie została dwukrotnie wyróżniona Nagrodą Nobla: w 1903 roku z fizyki (1/2 nagrody przypadła małżonkom Curie, drugą połowę otrzymał H.A. Becquerel) za odkrycie radioaktywności, a w 1911 roku z chemii (była wtedy profesorem na Sorbonie) za wkład w rozwój chemii poprzez odkrycie radu i polonu, wyizolowanie radu i badania nad naturą związków tych pierwiastków.

Słowa kluczowe: Maria Skłodowska-Curie, rad, polon, odkrycie promieniotwórczości

Abstract: Scientific life of Marie Sklodowska-Curie, a physicist and chemist, a Pole working in France is presented. She and her husband P. Curie [1859-1906] thanks to the quantitative approach to their study, discovered two new radioactive elements: polonium and radium. She found that the radiation of the radioactive substances causes chemical reactions. That was the beginning of **the radiation chemistry**. Marie Sklodowska-Curie is the founder of **radiochemistry** as well as **medical radiology**. In the last subject she was mainly engaged in the 1920s and 1930s. She was awarded the Nobel Prize two times: in 1903 in physics (1/2 together with her husband; H.A. Becquerel got the other half) for the discovery of radioactivity and in 1911 in chemistry (being employed at the Sorbonne) for her contribution to the development of chemistry through the discovery of radium and polonium, isolating radium and the study on the nature and the compounds of this element.

Keywords: Marie Sklodowska-Curie, radium, polonium, discovery of radioactivity

Wprowadzenie

W 2009 roku prestiżowe amerykańskie czasopismo naukowe **New Scientist** ogłosiło światowy sondaż na najbardziej **inspirującą kobietę w nauce**. Maria Skłodowska-Curie uzyskała prawie dwa razy więcej głosów od następnej uczonej. Kim była ta niezwykła kobieta? Była ona pierwszą osobą dwukrotnie uhonorowaną **Nagrodą Nobla**, jedną z dziedziny fizyki, natomiast drugą z chemii. Była pierwszą kobietą pracującą jako profesor Uniwersytetu Paryskiego.

Młodzińcze lata Marii Skłodowskiej

Maria Skłodowska-Curie, z domu Maria Skłodowska, urodziła się 7 listopada 1867 roku w Warszawie.

Jej rodzice, Bronisława [1836-1878] i Władysław Skłodowski [1832-1902], byli nauczycielami, mieli piątkę dzieci. Maria była najmłodszym z nich. Ojciec Marii, Władysław, studiował na Uniwersytecie Warszawskim. Pracował jako profesor matematyki i fizyki w warszawskich gimnazjach. Mama Marii, Bronisława, była kobietą pracującą - dyrektorką jednej z najlepszych warszawskich

szkół (tzw. pensji) dla dziewcząt. Bronisława umarła w 1878 r., gdy Maria miała zaledwie 11 lat.



Zdjęcie 1. Budynek, w którym urodziła się Maria Skłodowska. Obecnie jest tu siedziba Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie oraz Zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Photo 1. The building in which Marie Skłodowska was born. At present the building houses the Museum of Marie Skłodowska-Curie and Head Office of Polish Chemical Society

Maria bawiła się często z rodzeństwem w genialnego lekarza, który wytwarza cudowne lekarstwa i nimi leczy. Marzenia Marii o zastosowaniu odkryć naukowych do leczenia ludzi trwały przez całe jej życie. Te **marzenia zostały później spełnione**.

Maria uczęszczała do gimnazjum dla dziewcząt, które ukończyła 12 czerwca 1883 r., nie mając jeszcze 16 lat. Jako najlepsza uczennica została wyróżniona złotym medalem. Wtedy już знаła kilka języków: oprócz rosyjskiego i francuskiego (uczyła się ich w szkole) również niemiecki i angielski. Wówczas Warszawa wraz z częścią Polski (Królestwo Polskie utworzone na Kongresie Wiedeńskim w 1815 r.) była okupowana przez carską Rosję i językiem wykładowym na każdym stopniu edukacji był język rosyjski.

Studia na uniwersytetach w Warszawie i Paryżu

Maria rozpoczęła studia wyższe w 1890 w Warszawie w tajnej uczelni, zwanej Uniwersytetem Latającym. Kwalifikacje z chemii (teoretyczne i praktyczne) uzyskała w Chemicznym Laboratorium Muzeum Przemysłu i Rolnictwa - polskiej instytucji biznesowej. Laboratorium to było kierowane przez profesora N. Milicera [1842-1905], który był studentem sławnego niemieckiego chemika profesora R. W. Bunsena [1811-1899] (współtwórcy analizy spektralnej). Innym pracownikiem laboratorium był dr L. Kossakowski. W tym to warszawskim laboratorium M. Skłodowska przeszła gruntowny kurs chemii analitycznej - jakościowej i ilościowej, obejmujący także analizę minerałów. W programie było m.in. ćwiczenie, w którym należało określić stężenie fosforu w skałach z Ojcowa (w pobliżu Krakowa).



Zdjęcie 2. Maria i Pierre Curie [1]

Photo 2. Marie and Pierre Curie [1]



Tak więc w tym laboratorium Maria Skłodowska opanowała chemiczne techniki laboratoryjne, które były jej konieczne do wyizolowania polonu i radu z rud uranu. Podkreślała to w szczególności podczas wykładu w Warszawie w 1913 roku, mówiąc:

„Gdyby Profesor N. Milicer i Dr L. Kossakowski nie nauczyli mnie chemii analitycznej, nie byłabym w stanie wyizolować polonu i radu”.

We Francji na Uniwersytecie Paryskim studiowała z wielkimi sukcesami fizykę (1891-1893) (ukończyła te studia **jako najlepsza** na roku) i matematykę (1891-1894), (tu zajęła drugą lokatę), ale nie uczono jej w ogóle chemii analitycznej. Oczywiście wielka determinacja w pracy (przy wyizolowywaniu tych pierwiastków) była również potrzebna i faktycznie Maria miała tę cechę osobowości w „nadmiarze”.

W 1894 roku prof. J. Wierusz-Kowalski¹ [1866-1927], czasowo przebywający wraz ze swoją żoną (Maria ją wcześniej знаła) w Paryżu, zaprosił Marię Skłodowską na kameralne przyjęcie. Na nim Maria poznała Pierre'a Curie [1859-1906]. W tym czasie pracował on w Wyższej Szkole Fizyki i Chemii Technicznej (ESPCI) w Paryżu. Maria i Piotr zaprzyjaźnili się. Maria, podobnie jak większość polskiej młodej inteligencji w tamtych czasach, była patriotką i planowała powrót do Polski. Piotr, który chciał ją poślubić, był nawet gotów jechać wraz z nią do Polski. Młodzi wzięli w Paryżu skromny ślub w dniu 26 lipca 1895 r. i zamieszkali w miejscowości Sceaux pod Paryżem.

Promienie katodowe, promienie X i promienie Becquerela

W połowie dziewiętnastego wieku H. Geissler z Uniwersytetu w Bonn, Niemcy, wynalazł prostą metodę szczelnego wstawienia metalowej elektrody do szkła. Odkrycie to umożliwiło konstruowanie pomp próżniowych oraz badania promieni w gazach o niskim ciśnieniu, gdy pomiędzy elektrodami istnieje różnica potencjału elektrycznego. Promieniowanie to powstające w rurze badał profesor J. Pluecker [1801-1868] z tego uniwersytetu. W 1858 roku zaobserwował on, że w chwili, gdy ciśnienie gazu w szklanej rurze zmniejsza się, świecenie przy katodzie wydłuża się oraz że wiązka tych promieni odchyła się w polu magnetycznym. Zostały one nazwane przez E. Goldsteina [1850-1930] promieniowaniem katodowym, gdyż jest generowane przy katodzie (ujemnej elektrodzie). Dzięki badaniom wielu znakomitych fizyków okazało się, że jest to strumień ujemnie naładowanych cząstek - elektronów.

Badania nad promieniowaniem katodowym prowadził także W.C. Roentgen [1845-1923], będący wtedy profesorem Uniwersytetu Juliusa-Maximiliana w Wuerzburgu, Niemcy. Dnia 8 listopada 1895 r. **przez przypadek** odkrył nowy typ promieni obecnie nazywanych promieniowaniem X (ale w Polsce i Niemczech nazywanych promieniowaniem rentgenowskim na cześć odkrywcy). Na początku nie było

łatwo zrozumieć naturę tego promieniowania, które miało znacznie większą przenikliwość od promieniowania katodowego.

Jedną z pierwszych prób wytłumaczenia tego zjawiska było wyjaśnienie słynnego francuskiego fizyka H. Poincaré'ego [1854-1912], który jako przyczynę promieniowania rentgenowskiego wskazał fosforescencję części antykathody szklanej rurki, w której zachodziło wyładowanie elektryczne.

Dnia 1 marca 1896 r. H. Becquerel [1852-1908], profesor Muzeum Narodowego Historii Naturalnej w Paryżu, Francja (*Muzeum National d'Histoire Naturelle*), chcąc doświadczalnie potwierdzić hipotezę H. Poincaré'ego także **przez przypadek** odkrył, że sole uranu emitują promieniowanie o podobnej sile penetracji jak promienie X. Pokazał on, że promieniowanie to w odróżnieniu do fosforescencji nie zależy od zewnętrznego źródła energii, a powstaje spontanicznie w tym materiale. Tak więc Becquerel odkrył promieniowanie, które na początku (na krótko) nazwano promieniami Becquerela.

Odkrycie promieniotwórczości

W 1897 roku M. Skłodowska-Curie zdecydowała się rozpocząć prace badawcze, które ewentualnie mogłyby być zaprezentowane jako praca doktorska. Zwróciła uwagę na promienie Becquerela jako możliwy kierunek studiów. Zaczęła starannie powtarzać eksperyment Becquerela, używając różnych związków uranu i mierzyć ich wydajności jonizacji. Becquerel używał do swoich pomiarów elektroskopu [2], co umożliwiałoby jedynie opis jakościowy. Dopiero po kilku miesiącach zaczął on używać elektrometru, co spowodowało, że mógł już interpretować wyniki ilościowo [3].

M. Skłodowska-Curie od początku swoich badań stosowała o wiele bardziej dokładne przyrządy. W 1880 roku jej mąż i jego brat Jacques skonstruowali piezoelektryczny elektrometr kwarcowy. Było to bardzo czułe urządzenie do pomiaru ładunku elektrycznego. Korzystanie z elektrometru Curie (pomiar natężenia prądu rzędu 10^{-11} A) umożliwiło jej odkrycie, że wydajność jonizacji promieniowania uranu zależy tylko od jego ilości w próbce, a nie od związku chemicznego, w którym występują atomy uranu.

Wykazała ona również, że poziom radioaktywności nie był wynikiem jakiejś interakcji pomiędzy lub w ramach molekuly, ale **musi pochodzić od atomów uranu**. Innymi słowy, radioaktywność (jak nazwała później tę emisję promieniowania) jest właściwością atomów, w tym przypadku atomów uranu. **Było to bardzo ważne stwierdzenie**, bo około roku 1900 wielu nawet wybitnych naukowców nie było przekonanych, że atomy naprawdę istnieją.

W następnym etapie badań M. Skłodowska-Curie postanowiła zbadać wszystkie dostępne pierwiastki, związki i minerały, aby sprawdzić, czy któryś z nich emituje także promienie. Wynik był pozytywny, ale tylko w przypadkach próbek toru i jego związków [4]. Stwierdziła ona, że intensywność radioaktywności tych próbek była inna niż

¹ Był on profesorem Uniwersytetu we Freiburgu (Szwajcaria), a później (1915-1919) Uniwersytetu Warszawskiego

próbek uranu. Podobne wyniki uzyskał G.C. Schmidt [1865-1949] z Erlangen, Niemcy [5], który opublikował swoje wyniki trzy miesiące wcześniej i niezależnie od niej.

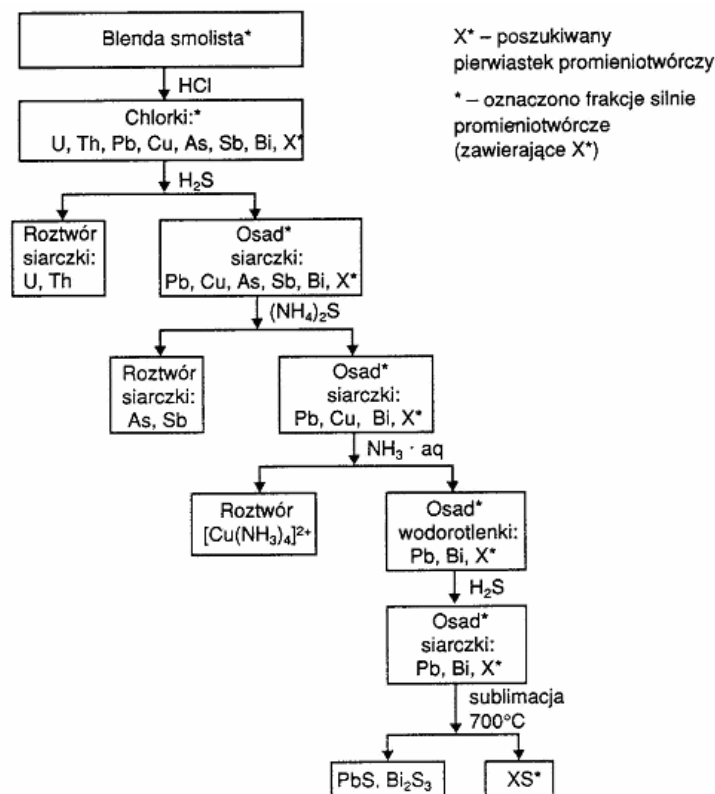
W obu przypadkach promieniowanie było charakterystyczne dla atomów odpowiednio uranu lub toru. Rodzaj związków chemicznych, w których występowały atomy toru, nie miał wpływu na ich promieniowanie. Następnym przedmiotem systematycznych badań M. Skłodowskiej-Curie były trzy minerały uranu: uraninit (blendy uranowej), chalkolit i autunit. Jej elektrometr wykazał, że blendy uranowej były cztery razy aktywniejsze od uranu metalicznego, a chalkolit dwa razy aktywniejszy. Na podstawie tych danych doszła ona do wniosku, że jeśli jej wcześniejsze wyniki dotyczące radioaktywności uranu były prawdziwe, to te dwa minerały muszą zawierać pewne ilości innych pierwiastków, które są bardziej radioaktywne niż sam uran.

Aby sprawdzić przypuszczenie, postanowiła zsyntezować związek o tym samym składzie jak chalkolit ($\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$). Związek emitował słabo promieniowanie (ze względu na zawartość uranu), ale jego radioaktywność była dużo mniejsza niż naturalnego (niesyntetycznego) minerału. M. Skłodowska-Curie wyciągnęła wniosek, że naturalny chalkolit zawiera domieszki o wiele bardziej radioaktywne niż sam uran. Postanowiła więc wyizolować te domieszki. **Ta hipoteza (idea) była jej własną**, nikt nie pomagał jej ją sformułować.

Oczywiście zasięgała opinii swojego męża, ale Maria jednoznacznie stwierdziła, że to ona jest jej autorem. Pierre

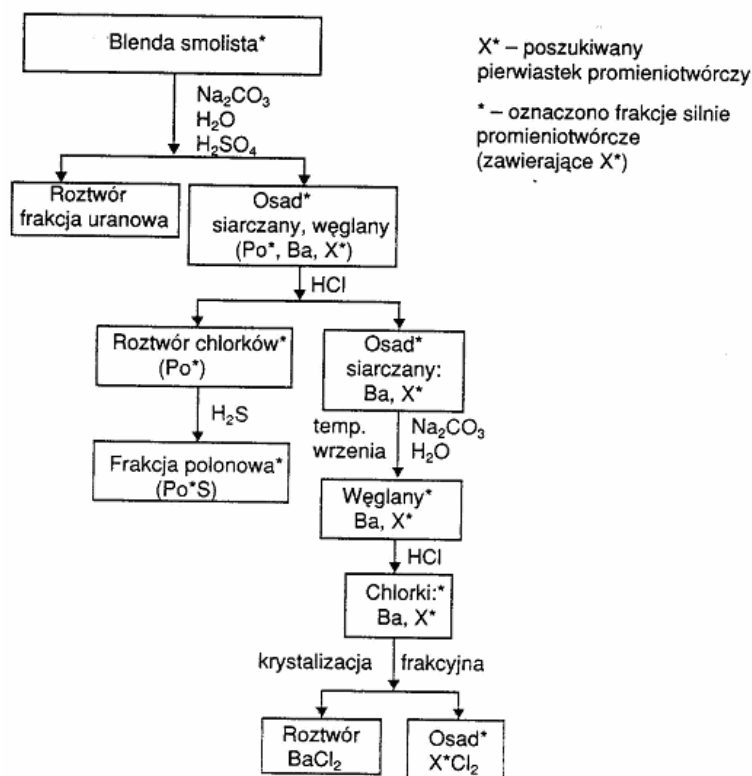
Curie był pewien, że to, co odkryła Maria, nie było pomyłką. Był on tak zaintrygowany wynikami tych badań, że zdecydował się, jak sądził, na pewien czas porzucić swoje badania nad kryształami i jej pomóc. 14 kwietnia 1898 r. pełni optymizmu odważyli 100-gramową próbkę blendy uranowej, pochodzącej z czeskiej kopalni uranu w Jáchymovie i wsepali ją do moździerza. Wtedy absolutnie nie zdawali sobie sprawy, że to, czego szukali, mogą znaleźć dopiero po przerobieniu wielu ton tej rudy. Tutaj Maria występowała w roli chemika, wyodrębniającego i oczyszczającego frakcje zawierające poszukiwane pierwiastki, natomiast Pierre koncentrował się na pomocy w wykonaniu pomiarów fizycznych (głównie elektrycznych). Tak więc małżeństwo Curie podjęło trudne zadanie oddzielenia radioaktywnej soli poprzez krystalizację frakcyjną (schematy 1 i 2). 18 lipca 1898 roku państwo Curie uzyskali próbkę, której emisja była 400 razy większa niż uranu.

Blendy uranowej to minerał o skomplikowanym składzie. Rozdział chemiczny jej składników był zadaniem wymagającym ciężkiej pracy. Po pewnym czasie opublikowali artykuł [7], w którym zawiadomili o wyizolowaniu pierwiastka, który nazwali polonem na cześć ojczyzny Marii. W tej pracy zostało wprowadzone słowo **radioaktywność**. Maria poinformowała także polską społeczność naukową o tym odkryciu, publikując artykuł w warszawskim czasopiśmie Światło. Polon właściwościami chemicznymi przypomina bizmut, ale jest też podobny do telluru.



Schemat 1. Schemat wyizolowania polonu z blendy uranowej [6]

Scheme 1. Scheme of polonium isolation [6]



Schemat 2. Schemat wyizolowania radu z blendy uranowej [6]

Scheme 2. Scheme of radium isolation [6]

26 grudnia 1898 r. Maria i Piotr Curie (wspomagani przez G. Bemont [1857-1932]) [8] ogłosili istnienie drugiego pierwiastka, który został nazwany przez nich radem (od łacińskiego słowa *radius*, co oznacza promień) ze względu na jego intensywną radioaktywność. Pierwiastek ten ma właściwości chemiczne podobne do baru. Próbka chlorku baru, która zawierała jedynie bardzo niewielkie ilości chlorku radu uzyskane przez Marię, została zbadana za pomocą spektroskopii emisyjnej przez E. Demarçaya [1852-1904] [9] z Uniwersytetu Paryskiego. W widmie stwierdził on obecność nowej linii $\lambda = 381,48$ nm. Tak więc w ten sposób zostało potwierdzone istnienie nowego pierwiastka chemicznego. Wyniki badań zebrane w latach 1897-1902 zostały przedstawione w rozprawie doktorskiej Marii Skłodowskiej-Curie. Rozprawa ta została opublikowana nie tylko w języku francuskim, ale również angielskim, niemieckim, rosyjskim (dwa różne tłumaczenia) oraz polskim (zdjęcie 3).

W dniu 12 czerwca 1903 roku M. Skłodowska-Curie uzyskała stopień doktora w dziedzinie fizyki na Uniwersytecie Paryskim. Około 1910 roku wyizolowała ona (pracując już sama, bez męża, który zginął w wypadku w 1906 roku) metaliczny rad.

Od początku prezentowanych badań stawiano pytanie, jaka jest przyczyna obserwowanego promieniowania. Maria była skłonna przypuszczać, że radioaktywność jest wynikiem rozpadu atomów (1898-1900), lecz Piotr nie podzielał jej poglądów w tym względzie. W końcu rozpad atomów jako przyczynę radioaktywności udowodnili w 1902 roku

E. Rutherford [1871-1937] i F. Soddy [1877-1956] [10], którzy otrzymali próbki materiału promieniotwórczego od małżeństwa Curie.

Małżeństwo Curie dawało próbki radioaktywnego materiału również innym fizykom. Wkrótce prywatni producenci chemikaliów pisali listy do małżeństwa Curie z prośbą o więcej informacji na temat produkcji radu. Uzyskawszy je za darmo, uruchamiali produkcję radu przy użyciu ekstrakcji frakcjonowanej stosowanej przez Marię. Curie postanowili nie opatentować tego procesu ekstrakcji, ale udostępnić szczegółowy tego procesu sektorowi prywatnemu za darmo. Na rad było duże zapotrzebowanie, więc patentując tę metodę zostaliby milionerami. M. Skłodowskiej-Curie jest twórcą **radiochemii**, tj. chemii pierwiastków promieniotwórczych. Jednakże termin ten wprowadził F. Soddy w 1911 r.

Ona także stwierdziła, że promieniowanie substancji radioaktywnych powoduje reakcje chemiczne. To były początki **chemii radiacyjnej**.

W 1902 roku z ton blendy uranowej otrzymała ona 0,1 g **chlorku radu** (jego aktywność była 10^9 razy większa niż takiej samej ilości uranu) i określiła jego właściwości chemiczne i fizyczne, łącznie z orientacyjną wartością masy atomowej. Wyznaczenie masy atomowej radu (225 ± 1) pozwoliło na ustalenie jego położenia w układzie okresowym pierwiastków (w 18 kolumnie tuż pod barem). Po uzyskaniu większej ilości RaCl_2 M. Skłodowska-Curie określiła masę atomową radu bardziej precyzyjnie. W 1907 roku stwierdziła, że jest ona równa $226,45 \pm 0,5$ [11]. W 1910 r.

wraz z A. Debierne [1874-1949] otrzymała metaliczny rad przez elektrolizę roztworu RaCl_2 . Ona również wyizolowała czysty polon, a następnie określiła jego właściwości fizyczne i chemiczne. Zgodnie z decyzją II Międzynarodowego Kongresu Radiologicznego w Brukseli (1910), w 1911 roku Maria przygotowała standard radu, który zawierał 21,99 mg RaCl_2 i dostarczyła go do Międzynarodowego Biura Miar i Wag w Sèvres pod Paryżem.

Założyła światowe centrum chemii i fizyki jądowej, gdzie zebrała wiele silnych źródeł promieniowania, które były niezbędne w badaniach jądowych aż do pierwszych akceleratorów, które zostały zbudowane w latach trzydziestych ubiegłego stulecia.



Zdjęcie 3. Praca doktorska Marii została także opublikowana po polsku [1]

Photo 3. Marie PhD thesis were also translated into Polish [1]

Nagrody Nobla

W 1903 roku Szwedzka Królewska Akademia Nauk uhonorowała Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki Henriego Becquerela, Pierre'a Curie i Marię Skłodowską-Curie (pół nagrody przyznano H.A. Becquerelowi, a druga połowa przypadła małżonkom P. i M. Curie): *w uznaniu nadzwyczajnych zasług dotyczących wspólnych badań nad*

zjawiskiem promieniotwórczości wykrytym przez profesora Henri Becquerela.

Po otrzymaniu Nagrody Nobla Maria i Pierre Curie nagle stali się sławni. Sorbona powołała Piotra na stanowisko profesora i umożliwiła mu stworzenie własnego laboratorium, którego dyrektorem naukowym została M. Skłodowska-Curie.

M. Skłodowska-Curie była pierwszą kobietą uhonorowaną Nagrodą Nobla. Osiem lat później (tzn. w 1911 r.) uzyskała Nagrodę Nobla po raz drugi. Tym razem z chemii: *w uznaniu jej zasług w rozwój chemii przez odkrycie pierwiastków radu i polonu oraz wyizolowanie radu i badania nad naturą oraz związkami tego niezwyklego pierwiastka.*



Zdjęcie 4. Dyplom Nagrody Nobla dla Marii Skłodowskiej-Curie, przyznanej w dniu 10 grudnia 1911 r. [1]

Photo 4. Diploma of the Nobel Prize for Marie Skłodowska-Curie, granted to her on 10th, December 1911 [1]



Zdjęcie 5. Dwie laureatki Nagrody Nobla: Maria z córką Ireną [1]

Photo 5. Marie Skłodowska-Curie and her daughter Irene Joliot-Curie, both won the Nobel Prizes [1]

Kolejnymi laureatami Nagrody Nobla byli: jej córka Irene Joliot-Curie [1897-1956] (był to jedyny przypadek, kiedy matka i córka dostały tak wielkiego wyróżnienia) i jej zięć, Frédéric Joliot-Curie [1900-1958], którzy podzielili się Nagrodą Nobla w 1935 roku uzyskaną za wspólne odkrycie sztucznej promieniotwórczości w 1934 roku. M. Skłodowska-Curie była pierwszą osobą, która uzyskała dwie Nagrody Nobla. Była jedną z zaledwie dwóch osób, które otrzymały Nagrodę Nobla w dwóch różnych dziedzinach. Drugą osobą był Linus Pauling [1901-1994], który uzyskał jedną Nagrodę Nobla z chemii w 1954 roku, a drugą - pokojową w 1962 roku. Niemniej jednak, w 1911 roku M. Skłodowskiej-Curie zabrakło dwóch głosów, aby została wybrana członkiem Francuskiej Akademii Nauk. Członkiem tej Akademii została pół wieku później (1962) M. Perey [1909-1975], jej doktorantka, a potem osobista asystentka (*preparateur*) (1929-1934). Była ona pierwszą kobietą wybraną do Akademii.

W dniu 19 kwietnia 1906 Pierre zginął w wypadku ulicznym. Maria bardzo przeżywała śmierć męża.

13 maja 1906 roku Wydział Fizyki Sorbony zdecydował o pozostawieniu Katedry Fizyki Ogólnej i Radioaktywności wcześniej (1904) stworzonej dla Piotra Curie i zaproponował M. Skłodowskiej-Curie objęcie stanowiska profesora i kierownika tej Katedry. Po uzyskaniu drugiej Nagrody Nobla M. Skłodowska-Curie zwróciła się do rządu francuskiego w sprawie sfinansowania budowy Instytutu Radowego (*Institut du radium*, obecnie *Institut Curie*). Został on zbudowany w 1914 roku. Przeprowadzano w nim badania w dziedzinie fizyki, chemii i medycyny. Zostało w nim zatrudnionych wielu naukowców, w tym także z zagranicy. Maria Skłodowska-Curie została dyrektorem Wydziału Fizyki i Chemii.

Czasy I wojny światowej

W dniu 3 sierpnia 1914 roku wybuchła wojna między Niemcami a Francją i wkrótce wojska niemieckie zbliżyły się do Paryża. M. Skłodowska-Curie najpierw przetransportowała pociągiem jej bezcenny 1 g radu z Paryża do Bordeaux, a następnie udała się na front. Zorganizowała tam mobilny serwis do pomocy rannym żołnierzom. W tym celu zdobyła 18 prywatnych samochodów, które zostały wyposażone w aparaty rentgenowskie (w lipcu 1916 r. jako jedna z pierwszych kobiet otrzymała prawo jazdy). Docierała do najbardziej zagrożonych pozycji pod Verdun. W miarę potrzeb Maria sama obsługiwała aparat rentgenowski lub pracowała jako kierowca karetki, czasem, stojąc w błocie, naprawiała samochód albo zmieniała w nim koło.

Szybko żołnierze na froncie rozpoznawali starszą panią z nieco posiwiałymi włosami. Dla nich nie było łatwe zrozumieć, że wielka uczona przyjeżdża do nich, nie dbając o swoje zdrowie i życie, aby pomóc rannym. Ambulanse były przez nich nazywane *les petites Curie* (*fr. petite = mała*). Przebadano w nich ok. 10 tys. rannych. Ponadto Maria założyła 220 stacji radiologicznych i przeszkoliła kadry do ich obsługi. Przez rok w tej pracy pomagała jej 17-letnia córka Irene.



Zdjęcie 6. Mobilny serwis radiologiczny zorganizowany przez Marię Skłodowską-Curie. Był on wykorzystany do diagnostyki rannych żołnierzy w latach wojny (1914-1918) [1]

Photo 6. Mobile radiological service run by Marie Skłodowska-Curie. The trucks were used to carry X-ray apparatuses, used - among others - to search for shrapnels in the wounded soldiers bodies (1914-1918) [1]

Lata powojenne

W 1921 r. M. Skłodowska-Curie została przyjęta triumfalnie w Stanach Zjednoczonych, gdzie z rąk prezydenta Stanów Zjednoczonych Warrena G. Hardinga [1865-1923] otrzymała wymarzony 1 g radu, niezbędny do właściwego funkcjonowania paryskiego Instytutu Radowego.

Po jej drugiej wizycie w Ameryce w 1929 roku, w czasie którego też została przyjęta przez prezydenta Stanów Zjednoczonych Herberta C. Hoovera [1874-1964], udało się wyposażyć w 1 g radu Instytut Radowy w Warszawie (obecna nazwa: Centrum Onkologii - Instytut im. Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie). Prace nad budową tego instytutu rozpoczęły się w 1925 roku. W uroczystości położenia kamienia węgielnego wzięli udział między innymi prezydent Polski profesor I. Mościcki [1867-1946] (z wykształcenia chemik technolog, twórca metody produkcji kwasu azotowego(V) (m.in. do nawozów azotowych) z tlenków azotu syntezowanych w łuku elektrycznym) i oczywiście M. Skłodowska-Curie. Instytut został otwarty dla pacjentów w dniu 29 maja 1932 roku. W jego budowie czynnie uczestniczyła siostra Marii, dr Bronisława Dłuska [1865-1939], która ukończyła medycynę na Uniwersytecie Paryskim. M. Skłodowska-Curie jest jednym z twórców radiologii lekarskiej, czyli terapii wykorzystującej promieniowanie jonizujące (promieniowanie towarzyszące przemianom jądrowym, a także promienie X).

Kontakty z polskimi naukowcami

M. Skłodowska-Curie była w kontakcie z polskimi naukowcami przez cały okres jej działalności naukowej. Opublikowała ona w języku ojczystym swoją rozprawę doktorską (Badanie ciał radioaktywnych, Warszawa 1904). W języku polskim również był drukowany jej artykuł pt. *Stan obecny chemii polonu*. Roczn. Chemii 1926, 6,

355-361. W laboratorium w Paryżu pracowało wielu Polaków m.in. J.K. Danysz [1884-1914], jeden z twórców β spektroskopii, i L. Wertenstein [1887-1945]. W 1913 roku powstała w Warszawie Pracownia Radiologiczna Warszawskiego Towarzystwa Naukowego (WTN). M. Skłodowska-Curie została poproszona o objęcie kierownictwa nad nią. Maria przyjęła zaproszenie. Jednak ponieważ nie mogła opuścić Paryża, Laboratorium kierował zastępca dyrektora, którym początkowo był J.K. Danysz, a później L. Wertenstein. W 1926 roku została Honorowym Dyrektorem tej placówki naukowej. M. Skłodowska-Curie była ściśle związana z budową Instytutu Radowego w Warszawie. Jego głównym zadaniem było i jest leczenie raka za pomocą radioterapii. W 1932 roku M. Skłodowska-Curie została mianowana Honorowym Dyrektorem Instytutu Radowego w Warszawie.

M. Skłodowska-Curie była doktorem honoris causa wielu uczelni zarówno zagranicznych, jak również polskich: Politechniki Lwowskiej (1912), Uniwersytetu Poznańskiego (1922), Uniwersytetu Jagiellońskiego (1924) i Politechniki Warszawskiej (1926), a także honorowym członkiem towarzystw naukowych - Towarzystwa Naukowego Warszawskiego (od 1912) i Polskiego Towarzystwa Chemicznego, była jego współzałożycielem (1919) i członkiem honorowym (1924).

Pamięć pp. Curie uhonorowała międzynarodowa społeczność naukowa, nadając pierwiastkowi o liczbie atomowej 96 nazwę curium (kiur) - ma on symbol Cm - oraz jednostce radioaktywności nazwę kiur (symbol Ci). Ponadto trzy minerały mają nazwy pochodzące od nazwiska Skłodowska-Curie.



Zdjęcie 7. Panteon w Paryżu [1]

Photo 7. Pantheon in Paris [1]

W 1967 r. zostało utworzone Muzeum Jej poświęcone. Mieści się ono w Warszawie przy ul. Freta 16, w budynku (odbudowanym po wojennych zniszczeniach), w którym się urodziła (zdjęcie 1).

W 1944 r. w Lublinie został erygowany Uniwersytet Jej Imienia.

W Warszawie, Lublinie i innych miastach w Polsce i zagranicą wzniesiono wiele pomników Jej poświęconych oraz nadano wielu ulicom i placom Jej imię.

Maria Skłodowska-Curie zmarła 4 lipca 1934 roku w sanatorium Sancellemoz koło Sallanches w Alpach Sabaudzkich z powodu niedokrwistości aplastycznej, spowodowanej ciągłym narażeniem na promieniowanie. Została ona pochowana na cmentarzu w Sceaux, obok swego męża Piotra.

Sześćdziesiąt lat później, w dniu 20 kwietnia 1995 r., na cześć ich osiągnięć, doczesne prochy małżonków Curie uroczysto przeniesiono do Panteonu w Paryżu. Maria stała się pierwszą - i jak dotąd jedyną - kobietą, która została uhonorowana w ten sposób.

Podsumowanie

- 1) Maria Skłodowska-Curie wraz z mężem Pierrem Curie odkryła dwa nowe promieniotwórcze pierwiastki: rad i polon. Małżonkowie Curie wyizolowali jakościowo obydwa pierwiastki, później Maria uzyskała je w stanie czystym.
- 2) Jako pierwsi wykorzystywali **radioaktywność** do odkrycia i wyizolowania nowych pierwiastków chemicznych.
- 3) Maria Skłodowska-Curie jest twórcą radiochemii, tj. chemii pierwiastków promieniotwórczych. Ona również stwierdziła, że promieniowanie substancji radioaktywnych powoduje reakcje chemiczne. To był początek chemii radiacyjnej.
- 4) Za darmo udostępniła technologię wyizolowania radu oraz polonu zainteresowanym naukowcom i producentom.
- 5) Ernest Rutherford używał próbki radu (1909 r.), otrzymanej od pp. Curie, do bombardowania cienkiej folii złota z cząstkami alfa. Dane uzyskane w ten sposób doprowadziły go do sformułowania (1911 r.) planetarnego modelu atomu, który po dalszych udoskonaleniach jest nadal ważny.
W 1919 E. Rutherford przez bombardowanie atomów azotu cząstkami alfa przeprowadził pierwszą sztuczną reakcję jądrową, czyli doprowadził do rozbicia atomu. Proces może być opisany przez równanie ${}^14_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$. A zatem bez jej **badania historia badań jądrowych i atomowych potoczyłaby się inaczej.**
- 6) Po wyizolowaniu polonu i radu wiele jej badań było ukierunkowanych na wykorzystanie substancji radioaktywnych w medycynie: szczególnie w diagnostyce oraz w leczeniu raka.
- 7) Tak więc jej marzenia z dzieciństwa się spełniły.

Nadchodzący rok 2011 został ogłoszony przez ONZ, UNESCO i WHO **Rokiem Marii Skłodowskiej-Curie** w setną rocznicę otrzymania przez nią drugiej Nagrody Nobla w dziedzinie chemii. Również Sejm Rzeczypospolitej Polskiej włączył się do tej inicjatywy.

Literatura cytowana

- [1] Setna rocznica odkrycia polonu i radu. Oficyna Wyd. Polit. Warszaw., Warszawa 1998.
- [2] Becquerel H.: C.R. Acad. Sci. Paris, 1896, **122**, 559-564.
- [3] Becquerel H.: C.R. Acad. Sci. Paris, 1896, **124**, 438-444.
- [4] Mme Skłodowska-Curie M.: C.R. Acad. Sci. Paris, 1898, **126**, 1101-1103.
- [5] Schmidt G.C.: Verhandl. Deut. Phys. Gesell., 1898, **17**, 14-16.

- [6] Kabzinska K.: [w:] Hurwic J.: Maria Skłodowska-Curie i promieniotwórczość. Wyd. Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 2001.
- [7] Curie P. i Mme Curie M.: C.R. Acad. Sci. Paris, 1898, **127**, 175-178.
- [8] Curie P., Mme Curie M. i Bémont G.: C.R. Acad. Sci. Paris, 1898, **127**, 1215-1217.
- [9] Demarçay E.: C.R. Acad. Sci. Paris, 1898, **127**, 1218.
- [10] Rutherford E. i Soddy F.: Philosoph. Magaz., 1902, **4**, 370-396 oraz **4**, 569-585.
- [11] Mme Curie M.: C.R. Acad. Sci. Paris, 1907, **145**, 422-425.

Literatura ogólna

1. Bobinska H.: Maria Skłodowska-Curie. Czytelnik, Warszawa 1961.
2. Cotton E.: Rodzina Curie i promieniotwórczość. WP, Warszawa 1965.
3. Curie E.: Maria Curie. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1997.
4. Quinn S.: Życie Marii Curie. Wyd. Prószyński i Ska, Warszawa 1997.

Przemysław Kosobucki^{1*} i Bogusław Buszewski¹

¹Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiki
Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika
ul. J. Gagarina 7, 87-100 Toruń
*email: pkosob@chem.umk.pl

ROLA CHEMII ANALITYCZNEJ W OCHRONIE ŚRODOWISKA

FUNCTION OF ANALYTICAL CHEMISTRY IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

Abstrakt: W związku z dynamicznym rozwojem przemysłu w drugiej połowie XX wieku zaobserwować można wzrost znaczenia chemii analitycznej. Jest ona z jednej strony nauką wnoszącą nowe elementy do metodologii chemii analitycznej, np. podstaw teoretycznych metod analitycznych, z drugiej zaś strony ta dziedzina chemii nie może istnieć bez praktycznych zastosowań. Obecnie znajduje ona zastosowanie we wszystkich dziedzinach naszego życia, w tym szczególnie znaczenie ma w ochronie środowiska.

Słowa kluczowe: chemia analityczna, ochrona środowiska, ekoanalitika, ciecze jonowe

Abstract: Dynamic development of industry in XX century is directly connected with analytical chemistry. Analytical chemistry is from one point of view scientific activity (evolution of analytical methods), and on the other hand analytical chemistry is associated with practical applications. Now, analytical chemistry is applied in all aspects of our life, and special position have got in environmental protection.

Keywords: analytical chemistry, environmental protection, ecoanalytics, ionic liquids

W związku z dynamicznym rozwojem przemysłu w drugiej połowie XX wieku można zaobserwować wzrost znaczenia chemii analitycznej. Jest ona z jednej strony nauką wnoszącą nowe elementy do metodologii chemii analitycznej, np. podstaw teoretycznych metod analitycznych, z drugiej zaś strony ta dziedzina chemii nie może istnieć bez praktycznych zastosowań. Obecnie znajduje ona zastosowanie we wszystkich dziedzinach naszego życia, w tym również w ochronie środowiska.

Chemia analityczna zajmuje się analizą pierwiastków, związków chemicznych i ich mieszanin. Wyróżnia się trzy główne rodzaje analizy chemicznej:

1. Chemiczna analiza jakościowa - jej celem jest ustalenie, z jakich składników składa się dana substancja lub ustalenie, czy dany związek chemiczny w ogóle występuje w analizowanej substancji.
2. Chemiczna analiza ilościowa - jej celem jest ustalenie ilościowego składu substancji - np. udział procentowy poszczególnych składników w mieszaninie bądź stężenie wybranego składnika.
3. Chemiczna analiza strukturalna - jej celem jest ustalenie struktury molekularnej badanego związku chemicznego, tj. rodzaj i liczbę pierwiastków tworzących molekuły danego związku oraz struktury [1].

Ochrona środowiska ma na celu całokształt działań (także zaniechanie działań) mających na celu właściwe

wykorzystanie oraz odnawianie zasobów i składników środowiska naturalnego. Ochrona środowiska jest więc zespołem idei, środków i działań zmierzających do utrzymania środowiska w stanie zapewniającym optymalne warunki bytowania człowieka i gwarantującym ciągłość najważniejszych procesów w biosferze jako podstawy produkcyjnej i konsumpcyjnej działalności człowieka.

W ujęciu ustawowym (Ustawa „Prawo ochrony środowiska”) ochrona środowiska „to podjęcie lub zaniechanie działań, umożliwiających zachowanie lub przywrócenie równowagi przyrodniczej; ochrona ta polega w szczególności na:

- racjonalnym kształtowaniu środowiska i gospodarowaniu zasobami środowiska zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju,
- przeciwdziałaniu zanieczyszczeniom,
- przywróceniu elementów przyrodniczych do stanu właściwego” [2].

Stąd rola chemii analitycznej w kontroli tych procesów jest tak ważna.

Chemia analityczna jest głównie wykorzystywana w ochronie środowiska do monitoringu wszelkich elementów ekosystemu, począwszy od powietrza (np. emisja i imisja SO_x, NO_x), poprzez wody (np. WWA, pozostałości farmaceutyków), ścieki (biogeny), a skończywszy na glebach czy osadach ściekowych (np. metale ciężkie).

417

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA¹⁾

z dnia 29 marca 2007 r.

w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi²⁾

Na podstawie art. 13 ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz. U. z 2006 r. Nr 123, poz. 858) zarządza się, co następuje:

1) podstawowe wymagania mikrobiologiczne określone w załączniku nr 1 do rozporządzenia;

2) podstawowe wymagania chemiczne określone w załączniku nr 2 do rozporządzenia.

Załącznik nr 2

PODSTAWOWE WYMAGANIA CHEMICZNE, JAKIM POWINNA ODPOWIADAĆ WODA

Lp.	Parametry	Najwyższe dopuszczalne stężenie	Jednostka
1	Akryloamid	0,10 ^{1),2)}	µg/l
2	Antymon	0,005	mg/l
3	Arsen	0,010	mg/l
4	Azotany	50 ³⁾	mg/l
5	Azotyny	0,50 ³⁾	mg/l
6	Benzen	1,0	µg/l
7	Benzo(a)piren	0,010	µg/l
8	Bor	1,0	mg/l
9	Bromiany	0,025 ^{3a)}	mg/l

Załącznik nr 9

CHARAKTERYSTYKI METOD BADAŃ

A. Parametry chemiczne, dla których określono charakterystykę metod badawczych

Dla podanych w tabeli parametrów określono, że stosowana metoda analizy musi co najmniej umożliwiać oznaczenie wartości dopuszczalnej z podaną poprawnością, precyzją i granicą wykrywalności. Niezależnie od czułości zastosowanej metody analizy, wyniki należy wyrażać z co najmniej taką samą liczbą miejsc po przecinku, jaką podano w wartościach dopuszczalnych w załącznikach nr 2 i 3 do rozporządzenia.

Lp.	Parametry	Poprawność [% wartości parametrów] ¹⁾	Precyzja [% wartości parametrów] ²⁾	Granica wykrywalności [% wartości parametrów] ³⁾	Warunki
1	2	3	4	5	6
1	Akryloamid	—	—	—	4)
2	Amonowy jon	10	10	10	
3	Antymon	25	25	25	
4	Arsen	10	10	10	
5	Azotany	10	10	10	
6	Azotyny	10	10	10	
7	Barwa	10	10	10	
8	Benzen	25	25	25	
9	Benzo(a)piren	25	25	25	

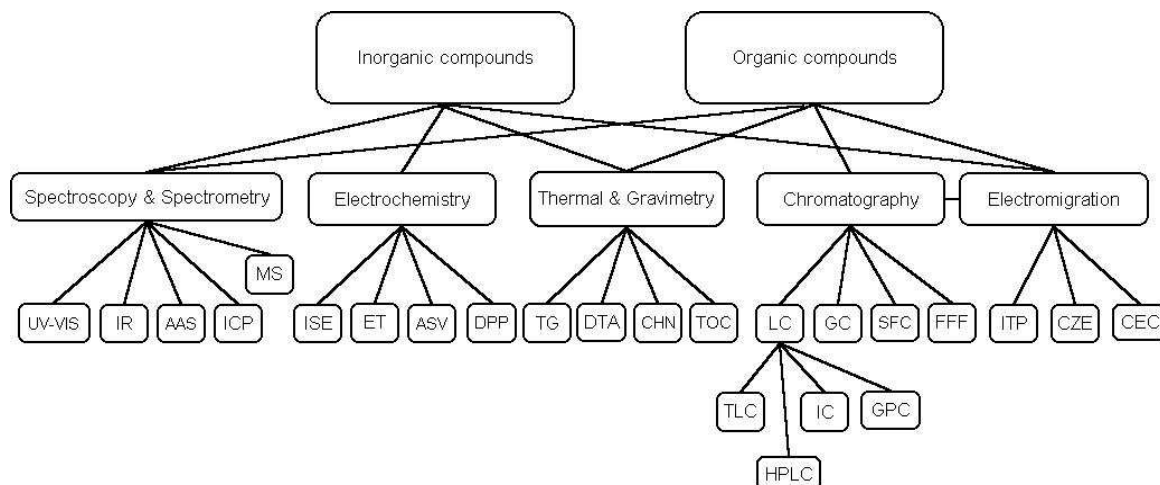
Rys. 1. Fragmenty Rozporządzenia ministra zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [3]

Fig. 1. Polish Ministry of Health, Quality of drinking water [3]

Wspomniane wyżej anality stanowią tylko mały fragment związków chemicznych koniecznych do oznaczenia z prawnego punktu widzenia analitów.

Jako przykład można podać Rozporządzenie ministra zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (rys. 1). Wymienia ono 26 podstawowych wymagań chemicznych, którym powinna odpowiadać woda.

Poza wymaganiami chemicznymi, wspomniane Rozporządzenie podaje także parametry mikrobiologiczne, radiologiczne, fizykochemiczne oraz organoleptyczne. Okazuje się więc, że konieczna jest kontrola w sumie kilkudziesięciu parametrów w zależności od pochodzenia wody i jej zużycia ze zmienną częstotliwością [3].



AAS - atomowa spektroskopia absorpcyjna, ICP - plazma wzbudzona indukcyjnie, MS - spektrometria masowa, ISE - elektrody jonoselektywne, ET - elektromiareczkowanie, ASV - woltamperometria inwersyjna, DPP - polarografia, TG - termogravimetria, DTA - różnicowa analiza termiczna CHN - analiza elementarna, TOC - ogólny węgiel organiczny, LC - chromatografia cieczowa, TLC - chromatografia cienkowarstwowa, HPLC - wysokosprawna chromatografia cieczowa, GPC - chromatografia żelowa, GC - chromatografia gazowa, SFC - chromatografia w stanie nadkrytycznym, FFF - frakcjonowanie w polu zewnętrznym, ITP - izotachoforeza, CZE - elektroforeza strefowa, CEC - elektrochromatografia)

Rys. 2. Podział metod analitycznych ze względu na charakter fizykochemiczny analitów [4]

Fig. 2. Divide of analytical methods [4]

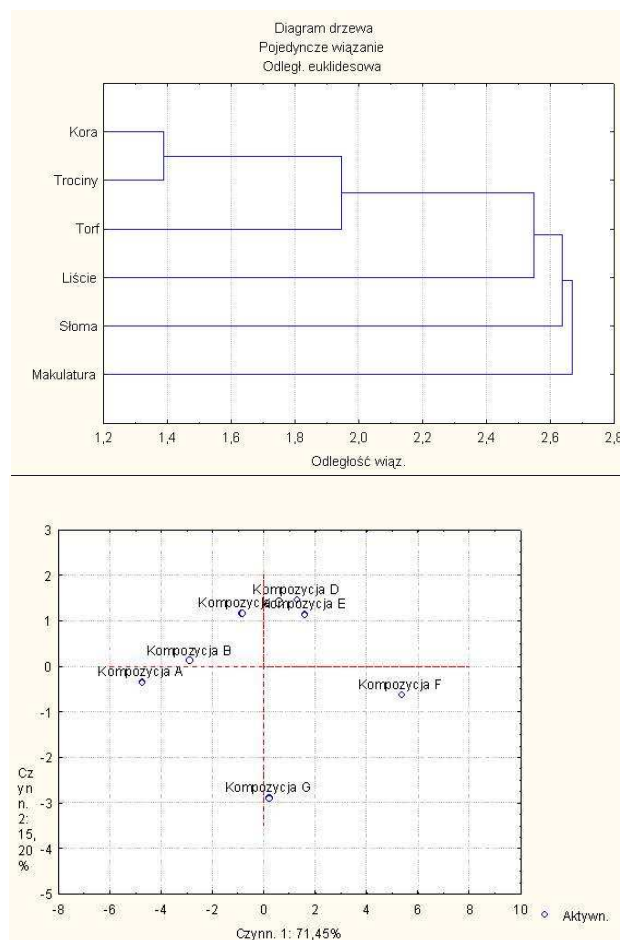
Ich kontrola wymaga stosowania szerokiego spektrum metod analitycznych (rys. 2), zarówno klasycznych (np. metody miareczkowe, UV-VIS), jak i nowoczesnych (np. ICP-MS, HPLC). Wyposażenie laboratorium badawczego w sprzęt pozwalający na oznaczanie tych zanieczyszczeń z odpowiednią poprawnością, precyzją oraz granicą wykrywalności jest więc koniecznością [4].

Wykorzystanie tych metod analitycznych pociąga za sobą konieczność walidacji stosowanych procedur analitycznych, tak aby wyniki były wiarygodne. Walidacja powinna obejmować wyznaczenie pewnych parametrów charakteryzujących metodą analityczną. Wśród nich można wymienić:

- selektywność/specyficzność,
- granica wykrywalności (LOD),
- granica oznaczalności (LOQ),
- zakres roboczy,
- liniowość,
- czułość,
- poprawność,
- precyzja,
- powtarzalność,
- odzysk,
- dokładność,

tak, aby finalnie można było określić niepewność otrzymanych wyników [5].

Uzupełnieniem tych działań jest chemometria, dzięki której możliwe jest klasyfikowanie, opisanie i ocena uzyskanych wyników. Przykładem może być analiza skupień materiałów poddawanych kompostowaniu wraz z osadami ściekowymi lub analiza składowych głównych otrzymanych kompostów (rys. 3) [6].



Rys. 3. Wykorzystanie chemometrii w klasyfikacji i ocenie wyników [6]

Fig. 3. Application of chemometrics in data classification and evaluation [6]

Jednocześnie konieczne jest obniżanie poziomów oznaczalności, ponieważ nowe zanieczyszczenia (np. ciecze jonowe), które mogą być spotykane w środowisku, występują na bardzo niskich poziomach stężeń.

Ciecze jonowe

Ciecze jonowe (*room-temperature ionic liquids* RTIL) są związkami chemicznymi, które w niskich temperaturach (<100°C) są ciekłe, pomimo tego, że zbudowane są wyłącznie z kationu i anionu. Kation jest dużą molekułą organiczną, anion może wykazywać charakter organiczny i nieorganiczny. Ciecze jonowe charakteryzują się dużą polarnością, są nietlne, niepalne, stabilne na powietrzu oraz wykazują się rozpuszczalnością w wodzie [7]. Dodatkowo łatwa zmiana długości i rodzaju łańcucha alkilowego, przyłączonego do kationu, powoduje, że możliwe jest „projektowanie” cieczy jonowych do specyficznych zastosowań.

Możliwość sterowania właściwościami fizycznymi i chemicznymi cieczy jonowych pozwala na ich syntezowanie pod kątem konkretnych zastosowań, np. reakcji chemicznych, procesów technologicznych. Z tego względu sole te są coraz powszechniej wykorzystane w syntezie organicznej zwłaszcza na potrzeby przemysłu farmaceutycznego i spożywczego, reakcjach katalitycznych oraz biokatalitycznych. Znalazły one zastosowanie także w elektrochemii, ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, w mikroekstrakcji do fazy ciekłej i stałej, a także w technikach rozdzielających jako dodatek lub fazy stacjonarne [8-10]. Ciecze jonowe wykorzystane są w technikach spektrometrycznych i spektroskopowych, a także do produkcji selektywnych ciekłych membran, do balsamowania i utrwalań tkanek, jako środki bakterio- i grzybobójcze, jako środki smarujące, antyelektrostatyczne, plastyfikatory.

Ze względu na tak szerokie możliwości zastosowań cieczy jonowych ich szerokie wykorzystanie na skalę przemysłową jest obecnie kwestią najbliższej przyszłości. Możliwość „dostrajania” ich właściwości do potrzeb konkretnego procesu technologicznego stwarza szerokie perspektywy dla nowych rozwiązań. Użycie cieczy jonowych prowadzi do uzyskania wyższych wydajności, lepszej selektywności, krótszego czasu prowadzenia procesu, a w niektórych przypadkach niższych temperatur reakcji w porównaniu ze stosowanymi tradycyjnymi rozpuszczalnikami organicznymi, nie przeszkadzają w syntezie substancji dla przemysłu spożywczego, stąd nazywane bywają rozpuszczalnikami „zielonej chemii”. Wszystkie te zalety wiążą się również ściśle z obniżeniem kosztów prowadzenia procesu [7].

Stopniowe wprowadzanie cieczy jonowych do przemysłu stwarza jednak poważne zagrożenie ich szybkiego rozprzestrzeniania się i kumulacji w środowisku wodnym i glebowym [11].

Typowa molekuła cieczy jonowej zawiera organiczny kation z delokalizowanym ładunkiem oraz mały anion,

zwykle słabo skoordynowane fluoroaniony, takie jak: BF_4^- lub PF_6^- (tab. 1) [10].

Tabela 1. Najczęściej stosowane kationy i aniony cieczy jonowych [10]

Table 1. Most popular ionic liquids cations and anions [10]

Kation	
Nazwa i skrót	Wzór
czwartorzędowe sole alkiłoamoniowe [R ₁ R ₂ R ₃ R ₄ N]	
sole alkiłofosfoniowe [R ₁ R ₂ R ₃ R ₄ P]	
sole sulfonowe [R ₁ R ₂ R ₃ S]	
sole alkiłimidazoliowe [R ₁ R ₂ IM]	
sole alkiłpirydyniowe [R ₁ Py]	
sole alkiłpirolidyniowe [R ₁ R ₂ Pyr]	
sole tiazoliowe [R ₁ R ₂ R ₃ R ₄ Tiaz]	
sole triazoliowe [R ₁ R ₂ R ₃ R ₄ Triaz]	
Anion	
Nazwa i skrót	Wzór
tetrafluoroboranowy [BF ₄]	BF ₄ ⁻
heksafluorofosforanowy [PF ₆]	PF ₆ ⁻
octanowy [Ac]	CH ₃ CO ₂ ⁻
trifluorooctanowy [TFA]	CF ₃ CO ₂ ⁻
metylosiarczanowy [MeSO ₄]	CH ₃ SO ₄ ⁻
trifluorometylosulfonianowy [TfO]	CF ₃ SO ₃ ⁻
bis[(trifluorometylo)sulfonylo] amidowy [Tf ₂ N]	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
bromkowy [Br]	Br ⁻
chlorkowy [Cl]	Cl ⁻
azotanowy [NO ₃]	NO ₃ ⁻
tetrachloroglinianowy [AlCl ₄]	AlCl ₄ ⁻

gdzie: R₁₋₄ - grupy alkilowe: M - metyl, E - etyl, P - propyl, B - butyl, A - amyl, H - heksyl, He - heptyl, O - oktyl, N - nonyl, D - decyl, Dd - dodecyl, Td - tetradecyl, Hd - heksadecyl, Od - oktadecyl

Ciecze jonowe zalicza się do grupy ksenobiotyków oraz trwałych zanieczyszczeń środowiska (tzw. POPs). Z tego punktu widzenia analiza cieczy jonowych w różnych matrycach środowiskowych (woda, gleby, osady) jest bardzo ważna i konieczna. W związku z tym poszukiwanie nowych metod analitycznych (jakościowych i ilościowych) do szybkich, powtarzalnych i tanich analiz jest bardzo potrzebne.

W praktyce w celu analizy kationowej części molekuly cieczy jonowej wykorzystuje się metody wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) [12] lub metody elektroforezy kapilarnej (CZE) [13].

Izotachoforeza (ITP) z detekcją konduktometryczną jest bardzo użyteczną metodą do analizy zarówno kationowej, jak i anionowej części molekuly cieczy jonowej [10]. Wcześniej izotachoforeza została wykorzystana w analizie środowiskowej (woda, ścieki, osady ściekowe, komposty) [14-16].

US EPA, Dyrektywy UE i Polskie Normy rekomendują chromatografię jonową z różnymi typami detekcji (konduktometryczną, UV-VIS, amperometryczną) do rutynowych analiz związków jonowych w analizie środowiskowej [3].

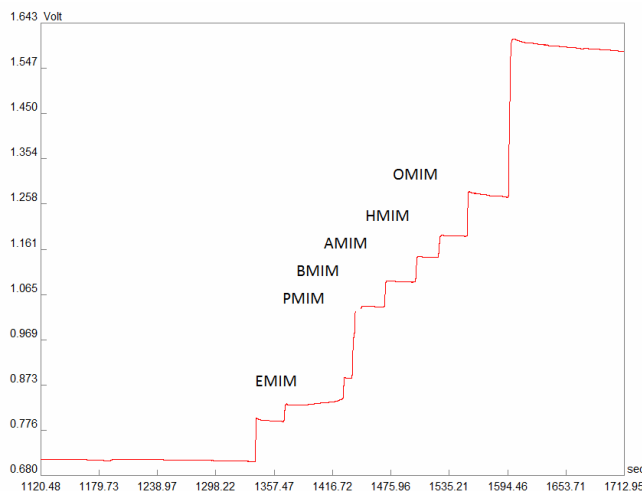
Wobec powyższego, konieczne staje się opracowanie selektywnych i tanich narzędzi analitycznych, umożliwiających oznaczanie cieczy jonowych w próbkach technologicznych, w materiale biologicznym oraz różnych matrycach środowiskowych na relatywnie niskich poziomach stężeń. Metody jakościowego oraz ilościowego oznaczania tych soli będą wykorzystywane w kontroli poszczególnych etapów procesu technologicznego, podczas którego dana ciecz jonowa jest syntezowana lub też wykorzystywana np. jako środowisko reakcji. W przypadku skażenia środowiska cieczami jonowymi metodyki te znajdą natomiast zastosowanie w analizie próbek wody lub gleby. Z tego względu opracowywanie odpowiednich metod analitycznych, które pozwolą oznaczyć ciecze jonowe, jest zagadnieniem ważnym z praktycznego punktu widzenia.

Izotachoforeza

Zastosowanie izotachoforezy pozwala na rozdzielanie oraz ilościowe i jakościowe oznaczanie kationów i anionów cieczy jonowych w próbkach pochodzenia biologicznego i środowiskowego oraz przemysłowego. Opracowana metoda pozwala na oznaczanie tych soli w sposób szybki, tani, dokładny i precyzyjny na niskim poziomie stężeń.

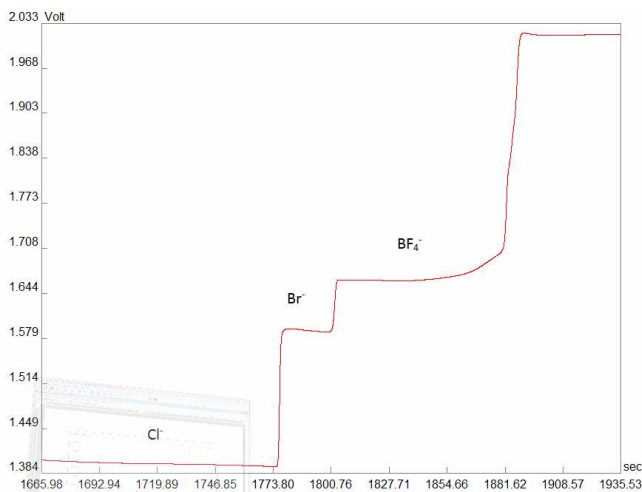
Zaproponowany sposób oznaczania kationów i anionów cieczy jonowych za pomocą izotachoforezy polega na tym, że wykorzystuje się różnice w ruchliwości elektroforetycznej oznaczanych jonów, przy udziale różnych elektrolitów wiodących (5÷20 mmol/dm³ octan amonu, 0,05÷0,2% v/v hydroksyetyloceluloza, pH = 5,0÷5,5; 5÷10 mmol/dm³ kwas solny, 1÷5 mmol/dm³ β-alanina + 1,3-bis[tris(hydroksymetylo)-metyloamino]propan, 0,05÷0,2% v/v hydroksyetyloceluloza, pH = 3,0÷4,0) oraz kończących (2÷8 mmol/dm³ chloran(VII) tetrabutylamoniowy, 1÷3 mmol/dm³ kwas cytrynowy) w zależności od rodzaju

oznaczanych jonów (kationów lub anionów). Wykorzystuje się sprzężony układ dwu kolumn: przedseparacyjnej (0,3 x 90 mm) oraz analitycznej (0,3 x 160 mm) wypełnionej odpowiednimi buforami, z detekcją konduktometryczną oraz roboczym natężeniem prądu w etapie detekcji w zakresie 25÷100 μA [10]. Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono wyniki rozdzielania kationów i anionów cieczy jonowych za pomocą izotachoforezy.



Rys. 4. Oznaczenie kationów cieczy jonowych za pomocą izotachoforezy [10]

Fig. 4. Determination of ionic liquids cations by isotachophoresis [10]



Rys. 5. Oznaczenie anionów cieczy jonowych za pomocą izotachoforezy [18]

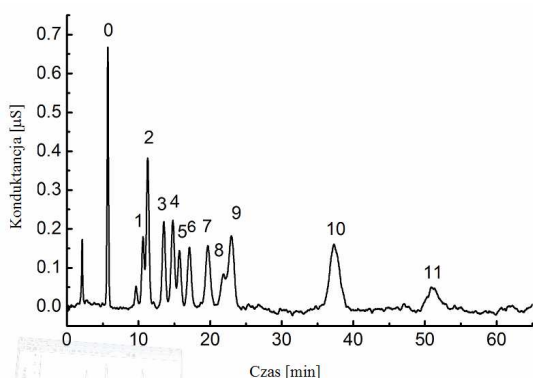
Fig. 5. Determination of ionic liquids anions by isotachophoresis [18]

Chromatografia jonowa

Możliwe jest oznaczanie cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej (IC). Chromatografią jonową w zależności od warunków analizy można oznaczać zarówno kationy, jak i aniony omawianej grupy soli.

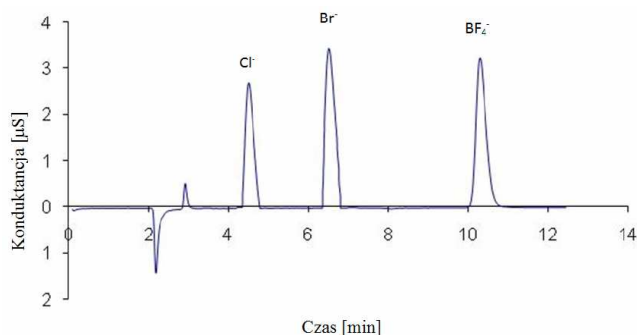
Do oznaczania kationów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej stosuje się wypełnienie, w którego strukturze znajduje się eter koronowy oraz grupy węglanowe

i fosfoniowe, związane z polimerem *diwinylobenzen/etylowinylobenzen*. Fazą ruchomą jest mieszanina acetonitrylu oraz kwasu metanosulfonowego w stosunku objętościowym od 20% (v/v) do 75% (v/v) rozpuszczalnika organicznego. Stężenie kwasu metanosulfonowego w fazie ruchomej wynosi od 1 do 9 mmol/dm³, a pH = 2,0÷3,0. Przepływ fazy ruchomej jest równy 1 cm³/min. Wykorzystywana jest detekcja konduktometryczna wraz z tłumieniem chemicznym z użyciem roztworu KOH o stężeniu od 30 do 50 mmol/dm³ [17]. Na rysunku 6 przedstawiono wyniki rozdzielania kationów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej.



Rys. 6. Oznaczanie kationów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej [17]

Fig. 6. Determination of ionic liquids cations by ion chromatography [17]



Rys. 7. Oznaczanie anionów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej [18]

Fig. 7. Determination of ionic liquids anions by ion chromatography [18]

Do oznaczania anionów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej wykorzystuje się technikę wymiany jonowej, w której fazą ruchomą stanowi bufor węglanowy o pH = 8,0÷9,2, przy czym stężenie węglanu sodu wynosi od 3,0 do 6,0 mmol/dm³, a wodorowęglanu sodu od 1,0 do 2,0 mmol/dm³. Wykorzystuje się silnie polarną fazę stacjonarną zawierającą czwartorzędowe sole amoniowe, związane z kopolimerem *styren/diwinylobenzen*, oraz detekcję konduktometryczną wraz z tłumieniem elektrochemicznym z prądem o natężeniu od 25 do 38 mA [18]. Na rysunku 7 przedstawiono wyniki rozdzielania anionów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej.

Podsumowanie

Z ekologicznego punktu widzenia konieczne jest poszukiwanie nowych metod identyfikacji cieczy jonowych. Z powodzeniem można do tego celu wykorzystać izotachoforezę oraz chromatografię jonową.

Bez chemii analitycznej nie ma właściwej ochrony środowiska. W przyszłości chemia analityczna będzie ściśle powiązana z kilkoma trendami:

- intensywnie będą poszukiwane nowe aplikacje,
- skutkiem rozwoju aparatury, a także łączenia technik będzie obniżenie wartości LOD i LOQ,
- miniaturyzacja (np. *lab on a chip*), spowoduje znaczne obniżenie zużycia odczynników i zmniejszy ilość próbek niezbędną do analizy, a także pozwoli na budowanie systemów mobilnych,
- wynikiem tych wszystkich zabiegów będzie rozwój „zielonej chemii”.

Literatura

- [1] Hulanicki A.: Współczesna chemia analityczna. WN PWN, Warszawa 2001.
- [2] Prawo ochrony środowiska. DzU 2008.25.150.
- [3] Woda przeznaczona dla ludzi. DzU 2007.61.417.
- [4] Kosobucki P., Chmarzyński A. i Buszewski B.: *Sewage sludge composting*. Polish. J. Environ. Stud., 2000, **9**(4), 243-248.
- [5] Konieczka P.: Jakość wyników pomiarów analitycznych: problemy i wyzwania. Wyd. PG, Gdańsk 2007.
- [6] Kosobucki P.: Tezy rozprawy doktorskiej. UMK, Toruń 2003.
- [7] Kowalska S., Stepnowski P. i Buszewski B.: *Rzecz o cieczach jonowych - właściwości i analityka*. Analityka, 2006, (3), 4-9.
- [8] Xiaohua X., Liang Z., Liu X. i Jiang S.: *Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography: Analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids*. Anal. Chim. Acta, 2004, (519), 207-211.
- [9] Stepnowski P.: *Solid-phase extraction of room-temperature imidazolium ionic liquids from aqueous environmental samples*. Anal. Bioanal. Chem., 2005, (381), 189-193.
- [10] Kosobucki P. i Buszewski B.: *Isotachophoretic separation of selected imidazolium ionic liquids*. Talanta, 2008, **74**, 1670-1674.
- [11] Latała A., Stepnowski P., Nędzi M. i Mroziak W.: *Marine toxicity assessment of imidazolium ionic liquids: Acute effects on the Baltic algae-Oocystis submarina and Cyclotella meneghiniana*. Aqua Toxicol., 2005, **73**, 91-98.
- [12] Kowalska S., Buszewski B. i Stepnowski P.: *The influence of stationary phase properties on ionic liquids cations separation in RP-HPLC*. J. Separat. Sci., 2006, **29**, 1116-1125.
- [13] Markuszewski M.J., Stepnowski P. i Marszał M.P.: *Capillary electrophoretic separation of cationic constituents of imidazolium ionic liquids*. Electrophoresis, 2004, **25**, 3450-3454.
- [14] Kosobucki P. i Buszewski B.: *Electromigration techniques as a modern tool to control work of sewage treatment plant*. Toxicol. Environ. Chem., 2001, **19**, 109-116.
- [15] Kosobucki P. i Buszewski B.: *The application of isotachophoresis to the compost analysis*. Chem. Anal. (Warsaw), 2003, **48**, 555-565.
- [16] Kosobucki P. i Buszewski B.: *Application of isotachophoresis for quality control of drinking and mineral waters*. J. Liquid Chromatogr. & Rel. Technol., 2006, **29**(13), 1951-1960.
- [17] Molikova M., Studzińska S., Kosobucki P., Jandera P. i Buszewski B.: *Determination of imidazolium and pyridinium ionic liquids cations by ion chromatography*. J. Liquid Chromatogr. & Rel. Technol., 2010, **33**(2), 225-238.
- [18] Kosobucki P. i Buszewski B.: *Determination of tetrafluoroborate and chloride anions by isotachophoresis and ion chromatography*. Chem. Anal. (Warsaw), 2008, **53**, 895-903.

Andrzej Kulig

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

PRZEGLĄD EKOLOGICZNY TERENU - MOŻLIWOŚCI I OGRANICZENIA METODYCZNE

ECOLOGICAL AUDIT OF LAND: METHODOLOGICAL CAPABILITIES AND LIMITATIONS

Abstrakt: Zgodnie z ustawą z dn. 3 października 2008 r. o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko (DzU Nr 199, poz. 1227 z późn. zm.), badania i oceny środowiskowe w Polsce obejmują prognozy skutków realizacji ustaleń polityk, strategii, planów lub programów (tzw. oceny strategiczne, związane z opracowywanymi dokumentami) oraz oceny oddziaływania na środowisko planowanych przedsięwzięć. Dodatkowo, w ustawie z dn. 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (DzU Nr 62, poz. 627; jednolity tekst DzU 2008, Nr 25, poz. 150 z późn. zm.), przewidziane są przeglądy ekologiczne (środowiskowe) instalacji lub, szerzej, istniejących obiektów (art. 237-242). Specyficzną analizą i oceną jest audyt środowiskowy terenu, który jest wykonywany w celu określenia przyczyn i stopnia jego degradacji. Jest on nazwany przeglądem ekologicznym terenu (PET). Podobnie jak w przypadku przeglądu ekologicznego zakładu, obiektu lub instalacji, jego zakres jest uzależniony głównie od celu badania. W większości przypadków program badań w ramach PET ma charakter etapowy, obejmujący zwykle 2 lub 3 fazy. Faza I to wstępna ocena (kwalifikacja) terenu, II faza to analiza dokumentów dotyczących zagospodarowania terenu w (odległej i niedawnej) przeszłości oraz współcześnie, a także wizja lokalna, III faza obejmuje bezpośrednie badania terenowe, a ewentualna IV faza przewiduje działania naprawcze - remediację/rekultywację terenu. Interpretacja wyników badań terenowych dokonywana jest zgodnie z wymaganiami formalnymi (tj. kryteriami i standardami jakościowymi).

W latach 90. przeglądy ekologiczne terenu były realizowane głównie na potrzeby firm zagranicznych inwestujących w Polsce. Wynikało to z faktu, że takie procedury obowiązywały już w wielu krajach europejskich, w których przepisy zakładały prawną odpowiedzialność władającego gruntem za jego stan. Od czasu, kiedy ukazało się Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU Nr 165, poz. 1359), określające wymagania w zakresie jakości gleb i gruntów, badania w ramach PET stały się typową procedurą w przypadku prac przygotowawczych do realizacji inwestycji, zmiany sposobu zagospodarowania terenu oraz zmiany właściciela gruntu (umowy kupna - sprzedaży). Wartości i rozkład stężeń zanieczyszczeń, według rozporządzenia MŚ z 2002 roku (§ 1 ust. 3), ustala się w trzech etapach. Szczegółowy sposób przeprowadzenia badań (metoda pobierania próbek, rozmieszczenie punktów badawczych, dobór metod analitycznych itp.) zależy głównie od właściwości gruntu i celu przeglądu.

Procedury przeglądu ekologicznego terenu przeanalizowano na przykładzie zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego trichloroetenem i tetrachloroetenem. Od 2000 roku, w związku z wprowadzeniem tych substancji do wykazu obowiązkowo badanych parametrów w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi (przez nieobowiązujące już Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 4 września 2000 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej; DzU 2000 Nr 82, poz. 937, aktualnie obowiązuje Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi; DzU Nr 61, poz. 417), pojawiają się doniesienia o ich wykryciu w wodach podziemnych. Jednak wykrycie przyczyny (sprawcy) zanieczyszczenia jest zwykle zadaniem dość trudnym. W przykładzie „huta żelaza” wykonano badania wód podziemnych w 21 studniach lub piezometrach, stwierdzając występowanie w większości z nich trichloroetenu i tetrachloroetenu o bardzo zróżnicowanej sumie stężeń: od poziomu oznaczalności ($0,06 \pm 0,1 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$) do ok. $70 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Obliczenia bilansowe wskazują na uwolnienie do środowiska kilkuset kilogramów zanieczyszczeń, ale w bezpośrednich badaniach przypowierzchniowej warstwy gruntu (od 1,3 m p.p.t. do głębokości 7,7 m p.p.t.) nie wykryto ich. W celu odpowiedzi na pytanie, co jest przyczyną, a zwłaszcza, jaka jest skala zanieczyszczenia gruntu i wód podziemnych, konieczne jest opracowanie i uruchomienie modelu hydrogeologicznego rejonu huty oraz wykonanie dodatkowych punktów badawczych (piezometrów). Dotychczas przeprowadzone badania pozwoliły określić aktualny stopień degradacji środowiska, ale odpowiedź na temat jej przyczyn oraz prognoza zmian stężeń

zanieczyszczeń w przyszłości wymagają rozszerzenia technik badawczych, wskazując na ograniczenia metodyczne bezpośrednich badań środowiskowych.

Słowa kluczowe: gleba, grunt, monitoring środowiska gruntowo-wodnego, oceny środowiskowe, ochrona powierzchni ziemi, przegląd ekologiczny, rekultywacja, remediacja, tetrachloroeten, trichloroeten, wody podziemne, zanieczyszczenie środowiska, zagospodarowanie terenu

Abstract: Under *Availability of Information on Environment and Environmental Protection, and General Public Participation in Environmental Protection, and Environmental Impact Assessment Act* of 3 October 2008 (Official Journal No. 199, Item 1227 as amended), environmental research and assessments conducted and made in Poland encompass projected outcomes of implementation of various policies, strategies, plans or programmes (the so-called strategic assessments pertaining to documents which are in the process of being prepared) as well as environmental impact assessments for planned projects. Additionally, *Environmental Protection Law Act* of 27 April 2001 (Official Journal No. 62, Item 627; the uniform text published in Official Journal No 25. of 2008, Item 150 as amended) provides for ecological (environmental) audits of installations or, more broadly, existing facilities (Articles 237 to 242). An environmental audit of land carried out in order to determine the extent of land degradation and the reasons behind it is a specific form of analysis and assessment. This audit is called *Ecological Audit of Land (EAL)*. Its scope depends mainly on the objective of the research as it is in the case of an ecological audit of a plant, facility or installation. In most cases a programme of research conducted within the framework of EAL is divided into phases. Usually there are 2 or 3 phases involved. Phase I is a preliminary assessment (evaluation) of the land. Phase II consists in an analysis of documents pertaining in (distant or recent) past and existing land development, as well as a site visit. Phase III includes direct field investigations and phase IV, if any, provides for remedy actions: land remediation/reclamation. Interpretation of the results produced by the field survey is made in accordance with formal requirements (i.e. qualitative criteria and standards).

In the 90-ties ecological audits of land were carried out mainly in response to the needs of foreign companies investing in Poland. That situation resulted from the fact that such procedures were in force in many European countries where legislation provided for legal responsibility of a land owner for the condition of the land. Since the publication of *Regulation on Soil Quality Standards and Land Quality Standards* issued by Minister of the Environment on 9 September 2002 (Official Journal No. 165, Item 1359), defining the soil and land quality requirements, research conducted within the framework of EAL has become a standard procedure in the case of preparatory work preceding any investment project implementation stage, any changes in the land development method, or any land owner change (purchase and sale contracts). Under Regulation issued by Minister of the Environment in 2002 (Clause 1, Paragraph 3) values and distribution of pollutants concentrations are determined in three stages. A detailed research method (sample collection method, distribution of sampling points, selection of analytical methods etc.) depends mainly on soil properties and objectives of the audit.

An example was used to analyse procedures of the ecological audit of land: contamination of the soil and water environment with trichloroethene and tetrachloroethene. Since 2000, in connection with the fact that those substances were added to the list of parameters, examined on an obligatory basis, of water designed for human consumption (under *Regulation on Conditions to Be Met by Water Used for Drinking and Other Household Purposes, and Water at Bathing Beaches, and on Principles of Water Quality Control Exerted by Sanitary Inspection Authorities* issued by Minister of Health on 4 September 2000, Official Journal No. 82, Item 937. The Regulation is invalid now and it has been replaced by *Regulation on Quality of Water Designed for Human Consumption* issued by Minister of Health on 29 March 2007, Official Journal No. 61, Item 417), there have been reports indicating that those contaminants are found in the groundwater. However identification of the reason (perpetrator) behind the contamination is usually quite a difficult task. In the example called *steelworks* ground water was examined in 21 wells or piezometers, and trichloroethene and tetrachloroethene were found in most of them. Total concentrations of the two contaminants were rather diverse: varying from the determinability level (0.06 to $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) to around $70 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Balance calculations point to the discharge of several hundred kilograms of contaminants into the environment but direct examination of a near-surface soil layer (from 1.3 m below the ground level down to the depth of 7.7 m below the ground level) has not found them at all. In order to answer the question about the reason and, especially, the scale of the soil and groundwater contamination it is necessary to develop and launch a hydrogeological model of the steelworks area and make additional sampling points (piezometers). The research conducted so far made it possible to determine the current level of the environment degradation but the answer to the question about the reasons behind the degradation and projected changes in contaminant concentration levels in the future requires employment of a wider array of research techniques, pointing to methodological limitations of direct environmental research.

Keywords: soil, land, soil-water environment monitoring, environmental assessments, soil protection, ecological audit, reclamation, remediation, tetrachloroethene, trichloroethene, groundwater, environmental pollution, land development

Konferencja
Metrologia – Ekologia – Dydaktyka „MED'10”
3-6 czerwca 2010 w Bělá pod Prádem (CZ)

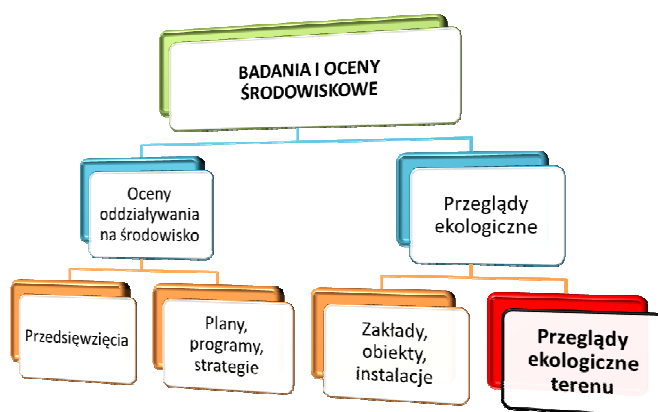
PRZEGLĄD EKOLOGICZNY TERENU - MOŻLIWOŚCI I OGRANICZENIA METODYCZNE



WYDZIAŁ prof. nadzw. dr hab. inż. **ANDRZEJ KULIG**
INŻYNIERII Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska
ŚRODOWISKA WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Politechnika Warszawska



Miejsce przeglądów ekologicznych terenu



PRZEGLĄD EKOLOGICZNY TERENU

Przeegląd ekologiczny terenu jest wykonywany w celu ustalenia potencjalnie istniejącego zanieczyszczenia gleb lub gruntu.

Przeprowadza się go zwykle w celu ustalenia, czy teren został zanieczyszczony substancjami niebezpiecznymi i/lub toksycznymi, np. przed rozpoczęciem realizacji inwestycji lub sprzedażą, przekazaniem, nabyciem terenu na własność itp.

Audyt środowiskowy, przeprowadzany dla określonego terenu, pozwala określić przyczynę i stopień jego degradacji (dewastacji) oraz może pomóc w stworzeniu podstaw dla racjonalnych decyzji planistycznych i finansowych związanych m.in. z nabyciem i zagospodarowaniem nieruchomości.

FAZY PRZEGLĄDU EKOLOGICZNEGO TERENU

FAZA	na czym polega
Faza I (wstępna)	w której ma miejsce kwalifikacja (określenie sposobu użytkowania lub planowanego zagospodarowania) terenu
Faza II	polega na przeanalizowaniu dokumentacji (danych archiwalnych) oraz szczegółowym obejrzeniu terenu (wizja lokalna)
Faza III	w której przeprowadza się wszechstronne badania terenowe
Faza IV	obejmuje działania mające na celu oczyszczenie (remediację) gruntu -> rekultywację terenu

Fazy i czynności w przeglądzie ekologicznym	
I	Faza – Wstępna ocena
1.	Wykonanie wstępnej oceny
2.	Przeгляд danych historycznych (tzw. zaszczości) dotyczących obiektu
3.	Przeгляд istniejących danych na temat wykorzystania terenu w przeszłości
4.	Przeгляд działalności prowadzonej w sąsiedztwie obiektu/zakładu
5.	Przedstawienie zaleceń
6.	
II	Faza – Analiza dokumentów + wizja w terenie
7.	Odszukanie materiałów na temat historii obiektu (tzw. zaszczości)
8.	Przeгляд materiałów
9.	Lustracja terenu (wizja lokalna)
10.	Przeгляд obecnej działalności
11.	Dokonanie obserwacji wzrokowych
12.	Określenie zgodności z przepisami
13.	Wywiady z pracownikami (m.in. ankiety)
14.	Wyjaśnienie ustaleń i ograniczeń
15.	Przedstawienie zaleceń
16.	

III	Faza – Badania terenowe
17.	Przeprowadzenie badań polowych, np. geofizycznych
18.	Pobranie próbek gruntu, wód gruntowych i powietrza
19.	Analiza laboratoryjna (fizyczna, chemiczna, mikrobiologiczna) próbek
20.	Wykonanie badań specjalistycznych (np. powietrza glebowego)
21.	Określenie zagrożeń (dla środowiska i ludzi)
22.	Wyjaśnienie ustaleń i ograniczeń
23.	
IV	Faza – Zapobieganie degradacji środowiska
24.	Wykonanie badań w celu określenia środków zapobiegawczych
25.	Określenie celów działań zapobiegawczych
26.	Przeprowadzenie analizy wykonalności działań
27.	Przygotowanie planu działań zapobiegawczych
28.	Wykonanie działań zapobiegawczych i oczyszczających
29.	

Podstawy (prawne) przeglądów ekologicznych terenu

- **Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska** (DzU Nr 62, poz. 627; tekst jednolity w DzU z 2008 r. Nr 25, poz. 150 z późn. zm.).
- **Ustawa z dnia 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych** (DzU Nr 16, poz. 78; tekst jednolity w DzU z 2004 r. Nr 121, poz. 1266 z późn. zm.).
- **Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi** (DzU Nr 165, poz. 1359).
- **Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych** (DzU Nr 143, poz. 896).
- „Wskazówki metodyczne do oceny stopnia zanieczyszczenia gruntów i wód podziemnych produktami ropopochodnymi i innymi substancjami chemicznymi w procesach rekultywacji”. PIOŚ Warszawa 1994 r.

Podstawy (metodyczne) przeglądów ekologicznych terenu

1. Dorobek metodyczny gleboznawstwa i gruntoznawstwa.
2. Polska Norma PN-R-04031: listopad 1997 *Analiza chemiczno-rolnicza gleby. Pobieranie próbek*.
3. Polska Norma PN-ISO 10381: *Jakość gleby. Pobieranie próbek*.
 - Część 1:2008 *Zasady opracowywania programów pobierania próbek*.
 - Część 2:2007 *Zasady dotyczące technik pobierania*.
 - Część 3:2007 *Zasady dotyczące bezpieczeństwa*.
 - Część 4:2007 *Zasady dotyczące postępowania podczas badań terenów naturalnych, zbliżonych do naturalnych oraz uprawnych*.
 - Część 5:2009 *Zasady postępowania podczas badań terenów miejskich oraz przemysłowych pod kątem zanieczyszczenia gleby*.

WYMAGANIA FORMALNE W ZAKRESIE POBIERANIA PRÓBEK

- O sposobie pobierania próbek gleby lub gruntu oraz metodzie ich analizy decyduje przede wszystkim cel badań.
- Sposób pobierania próbek gruntu jest związany z cechami charakteryzującymi właściwości powierzchni ziemi, a także metodami stosowanymi do pomiaru tych cech.
- Liczba próbek pierwotnych koniecznych do scharakteryzowania gruntu zależy zarówno od celu badań, jak i zróżnicowania (czyli stopnia jednorodności lub niejednorodności) badanego parametru.

PROBLEMY METODYCZNE BADANIA ZANIECZYSZCZEŃ W GRUNTACH

Wyznaczanie liczby i położenia miejsc pobierania próbek.

liczba informacji ⇔ koszt i czas badań

Wyróżnia się kilka typów niejednorodności rozkładu zanieczyszczeń w gruntach:

- a) losową (przypadkową),
- b) kierunkową (osiową),
- c) cykliczną (okresową).

METODA REALIZACJI PROGRAMU BADANIA GLEB I GRUNTÓW

Wartości i rozkład stężeń zanieczyszczeń ustala się w trzech etapach:

- 1) etap pierwszy - ustalenie listy substancji, których wystąpienie jest spodziewane ze względu na prowadzoną na danej nieruchomości lub w jej sąsiedztwie działalność;
- 2) etap drugi - przeprowadzenie pomiarów wstępnych, których celem jest ustalenie, czy substancje zanieczyszczające faktycznie występują;
- 3) etap trzeci - badania szczegółowe w celu określenia stężeń substancji ustalonych i wskazanie zakresu i sposobu przeprowadzenia rekultywacji gleby lub ziemi.

• Przypadek „Tri i tetra”

PRZEGLĄD EKOLOGICZNY TERENU,

czyli próba odpowiedzi na pytanie:

„skąd w środowisku gruntowo-wodnym biorą się zanieczyszczenia?”

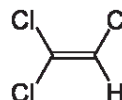
(na przykładzie tri- i tetrachloroetenu)

- Informacja ALARM: W wodach podziemnych (wykorzystywanych do picia) stwierdzono obecność trichloroetenu i tetrachloroetenu.
- Nasze (i nie tylko) pytania:
 - gdzie ? – **na terenie zakładu metalurgicznego,**
 - w jakich ilościach? – **ok. 7-krotne przekroczenie wartości dopuszczalnej,**
 - potencjalne źródło zanieczyszczeń? – **brak odpowiedzi (nie wiemy).**



• Trichloroeten

- Chlorowcopochodna etenu (etylenu)
- Ciecz bezbarwna, niepalna, $T_{wrz} = 87^{\circ}\text{C}$
- Trudno rozpuszczalny w wodzie
- Dobrze rozpuszczalny w alkoholu etylowym, eterze dietylowym, benzynie
- Dawniej stosowany jako rozpuszczalnik tłuszczów, żywic i smół, do ekstrakcji i odtłuszczania oczyszczonych powierzchni
- Krótkotrwałe narażenie – ból brzucha, wymioty, arytmia serca, senność
- Przewlekłe narażenie – uszkodzenie wątroby, nowotwory



MSDS (Material Safety Data Sheet)

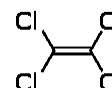


NFPA 704

Zdrowie
Palność
Reaktywność

Tetrachloroeten

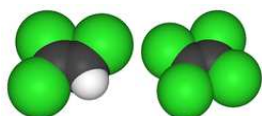
- Chlorowcopochodna etenu (etylenu)
- Ciecz bezbarwna, niepalna, $T_{wrz} = 121^{\circ}\text{C}$
- Trudno rozpuszczalny w wodzie
- Dobrze rozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych
- Stosowany do „suchego” prania chemicznego oraz jako wywabiacz plam
- Działa depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy, wywołuje podrażnienie oczu, kaszel, zawroty głowy, mdłości, wymioty, biegunkę, śpiączkę, zatrzymanie akcji serca
- Przewlekłe narażenie: uszkodzenie nerek i wątroby, nowotwory



MSDS



NFPA 704

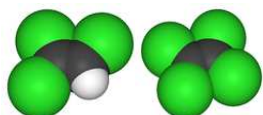
Zdrowie
Palność
Reaktywność

Tri- i tetrachloroeten (1)

Specyficzne właściwości tri- i tetrachloroetenu sprawiają, iż związki te mogą zalegać zarówno w glebie, jak i w wodzie przez wiele lat. Utrzymują się w wodach jako odrębna faza. Należą do grupy związków tworzących w wodzie tzw. **DNAPL** (z jęz. ang. *dense non-aqueous phase liquid* - gęsta bezwodna faza ciekle).

Do grupy tej należą substancje cięższe od wody, które pod wpływem sił grawitacyjnych przemieszczają się do spągowych warstw wodonośnych, a ich rozprzestrzenianie się w kierunkach horyzontalnych jest bardzo ograniczone.

K. Konieczny i A. Kwiecińska: Zagrożenia związane z obecnością trichloroetylenu w wodzie do picia i ocena metod służących do jego usuwania. Materiały V Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej "Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody", Szczyrk 13-15 maja 2009.

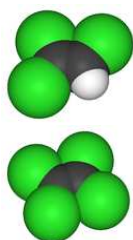


Tri- i tetrachloroeten (2)

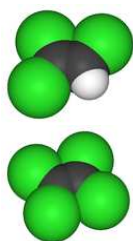
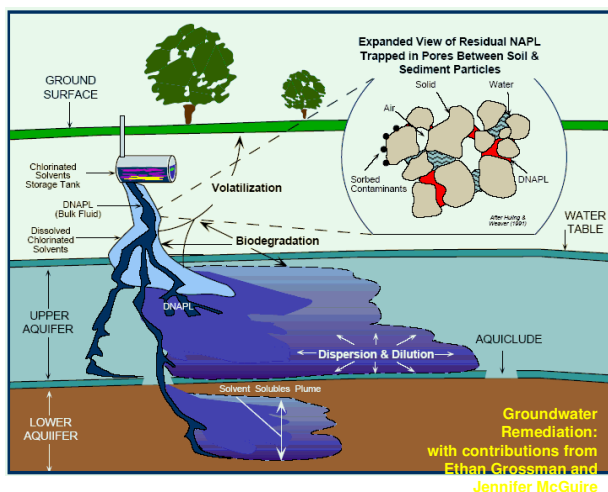
Podczas eksploatacji ujęcia zostaje naruszony stan równowagi między fazą wodną a organiczną i tri- oraz tetrachloroeten zaczynają mieszać się z wodą, powodując jej zanieczyszczenie.

Taka sytuacja miała miejsce w Srebrnej Górze. Ustalono, iż źródłem zanieczyszczenia wody były obecne tam przed 20 laty zakłady Społem, które zajmowały się produkcją farb i rozpuszczalników, do której wykorzystywano tri- i tetrachloroeten.

K. Konieczny i A. Kwiecińska: Zagrożenia związane z obecnością trichloroetyleny w wodzie do picia i ocena metod służących do jego usuwania. Materiały V Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej "Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody", Szczyrk 13-15 maja 2009.

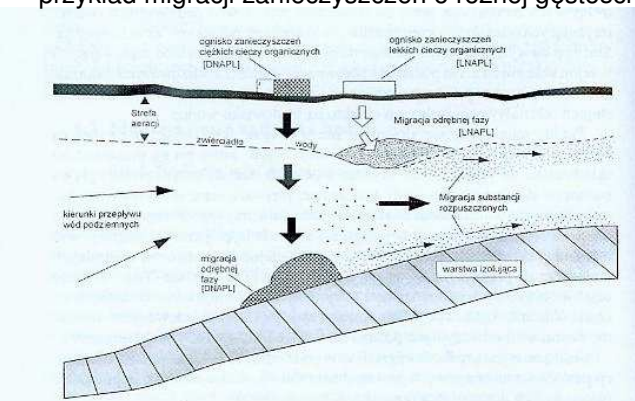


Tri- i tetrachloroeten (3)



Tri- i tetrachloroeten (4)

Migracja wielofazowa zanieczyszczeń – przykład migracji zanieczyszczeń o różnej gęstości



Computer-Mediated Distance Learning Course on „MODELING GROUNDWATER FLOW AND CONTAMINANT TRANSPORT”, INSTRUCTOR: Jacob Bear

Przykłady tri- oraz tetraetenu w wodzie w Polsce

- 25.06.2008 – zanieczyszczenie ujęć w Gryfinie – źródło nieznane.
- 15.07.2008 – zanieczyszczenie ujęcia w Ząbkowicach Śląskich – źródło nieznane.
- 23.09.2008 – zanieczyszczenie ujęcia w Stoszowicach – źródło nieznane.
- 12.09.2008 – zanieczyszczenie dwóch ujęć w Goldapi – źródło nieznane (prawdopodobnie: emisja z zakopanych pojemników z chemikaliami).
- 27.01.2009 – zanieczyszczenie ujęć w Bornem Sulinowie – źródło: emisja z pralni chemicznej.
- 23.02.2009 – zanieczyszczenie ujęć w Łomiankach – źródło nieznane.
- 15.05.2009 – zanieczyszczenie ujęcia w Kraśniku – źródło nieznane.



Przypadek „HUTA ŻELAZA”

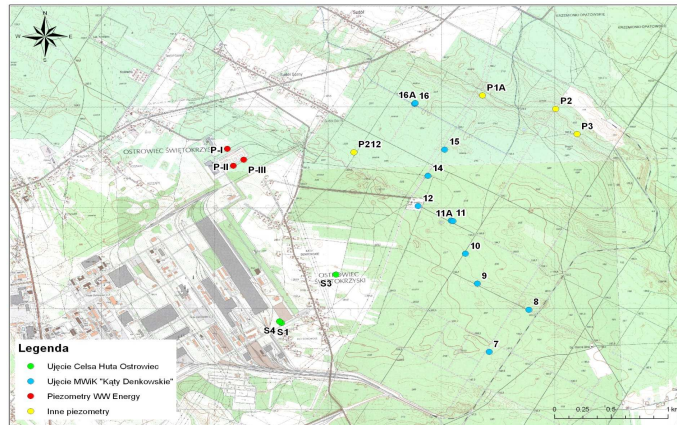
- Badania prowadzą:
 - Stacja Sanitarно-Epidemiologiczna (zadanie statutowe),
 - Miejskie Wodociągi i Kanalizacja (wymagany monitoring wód na ujęciu komunalnym),
 - Huta żelaza → PW (powinna wyjaśnić przyczyny zanieczyszczenia wód podziemnych).
- PYTANIE: **Jaki jest kierunek zmian stężenia tri- i tetrachloroetenu w wodach podziemnych (monitoring)?**
- W trakcie prowadzenia badań monitoringowych pojawiło się także pytanie o metodykę badań i dokładność oznaczeń.

Program przeglądu ekologicznego terenu

PROCEDURA ROZPOZNAWANIA I BADANIA WPŁYWU ŹRÓDEŁ ZANIECZYSZCZENIA NA ŚRODOWISKO GRUNTOWO-WODNE OBEJMUJE:

- zebranie i analizę materiałów archiwalnych dotyczących badanego terenu: dane geologiczne, hydrogeologiczne, informacje o zagospodarowaniu (użytkowaniu) terenu,
- określenie potencjalnych źródeł (ognisk) zanieczyszczeń: szczegółowa wizja lokalna, badania wstępne,
- szczegółową charakterystykę źródeł zanieczyszczeń, m.in.: okres występowania, rodzaj substancji, ilość zanieczyszczeń ...,
- przygotowanie badań monitoringowych (ustalenie celu i zakresu badań; zaprojektowanie sieci obserwacyjnej),
- wykonanie badań monitoringowych (uzupełnienie brakujących punktów pobierania próbek),
- analizę uzyskanych wyników i raport w zakresie stanu środowiska gruntowo-wodnego (z wykorzystaniem jednorocznych badań),
- syntezę i zaplanowanie monitoringu na dalsze miesiące (lata?).

Badania wód podziemnych w rejonie huty żelaza (1)



Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska



Lokalizacja studni ujęć wody oraz piezometrów zlokalizowanych w rejonie huty żelaza

Badania wód podziemnych w rejonie huty żelaza (2)

Lp	Opis punktu pomiarowego (współrzędne)	Oznaczenie punktu pobierania próbki wody	Numer serii pomiarowej i data pobierania próbek								
			2008 rok			2009 rok					
			I 30.07	II 17.10	III 5 i 12.12	IV 20.02	V 6.04	VI 23.06	VII 7.09	VIII 28.10	IX 9.12
1.	Studnia głębinowa S-1	S-1	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK
2.	Studnia głębinowa S-4	S-4	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK
3.	Studnia głębinowa S-3 (mieczyzna)	S-3		TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK
4.	Woda z wodociągu huty żelaza – surowa	W-1	TAK		TAK						
5.	Woda z wodociągu huty żelaza – po przetworzeniu	W-2	TAK								
6.	Studnia głębinowa S-7 (własność MWiK)	S-7		TAK							
7.	Studnia głębinowa S-9 (własność MWiK)	S-9							TAK	TAK	TAK
8.	Studnia głębinowa S-11 (własność MWiK)	S-11		TAK	TAK	TAK	TAK	TAK		TAK	TAK
9.	Studnia głębinowa S-11A (własność MWiK)	S-11A								TAK	TAK
10.	Studnia głębinowa S-12 (własność MWiK)	S-12	TAK				TAK				
11.	Studnia głębinowa S-14 (własność MWiK)	S-14			TAK	TAK	TAK	TAK		TAK	TAK

Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska



Charakterystyka punktów poboru próbek wód podziemnych do badań zawartości trichloroetenu i tetrachloroetenu

Badania wód podziemnych w rejonie huty żelaza (3)

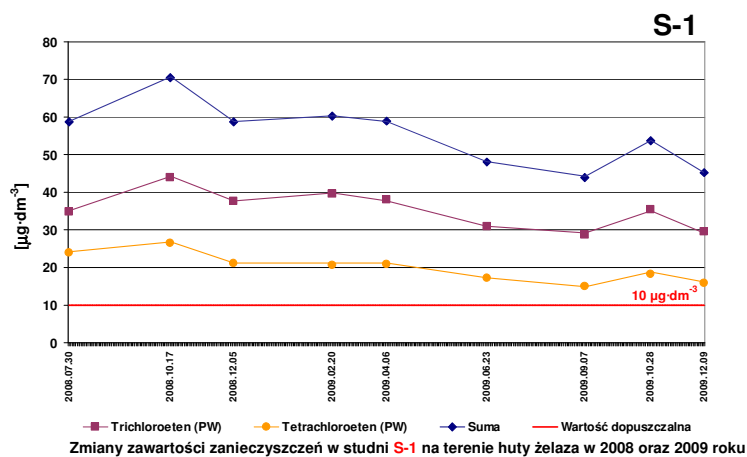
Lp	Opis punktu pomiarowego (współrzędne)	Oznaczenie punktu pobierania próbki wody	Numer serii pomiarowej i data pobierania próbek								
			2008 rok			2009 rok					
			I 30.07	II 17.10	III 5 i 12.12	IV 20.02	V 6.04	VI 23.06	VII 7.09	VIII 28.10	IX 9.12
12.	Studnia głębinowa S-15 (własność MWiK)	S-15			TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK
13.	Studnia głębinowa S-16 (własność MWiK)	S-16			TAK						
14.	Rurociąg zbiorczy (MWiK)	R-zb.		TAK	TAK						
15.	Piezometr 1A (las na Krzemionkach)	P-1A	TAK	TAK							
16.	Piezometr 212 (N 50°57'35.06" E 21°28'02.87")	P-212		TAK	TAK		TAK				
17.	Piezometr I - WW Energy	P-I			TAK	TAK			TAK		
18.	Piezometr II - WW Energy	P-II			TAK	TAK			TAK		
19.	Piezometr III - WW Energy	P-III			TAK				TAK		
20.	Zbiornik zendry (wałkownia)	Z-1							TAK		
21.	Zbiornik zendry (stalownia)	Z-2							TAK		

Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska



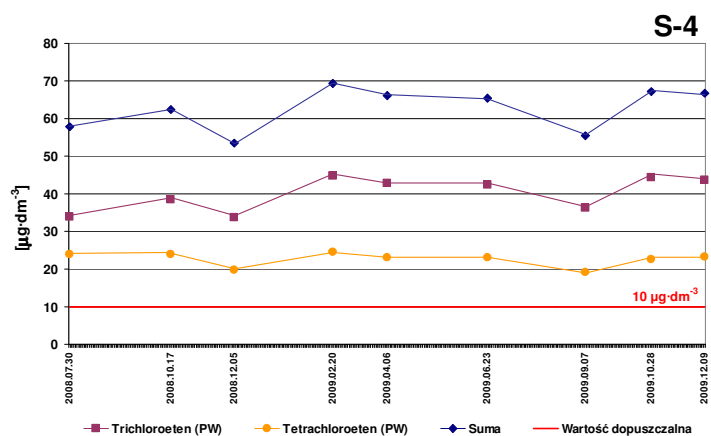
Charakterystyka punktów poboru próbek wód podziemnych do badań zawartości trichloroetenu i tetrachloroetenu

Trichloroeten i tetrachloroeten w wodach podziemnych (1)

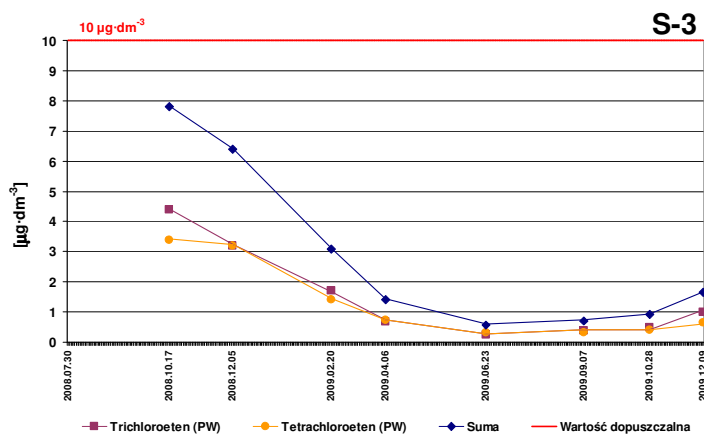
Zakład Ochrony
i Kształtowania
Środowiska

„MED”10”

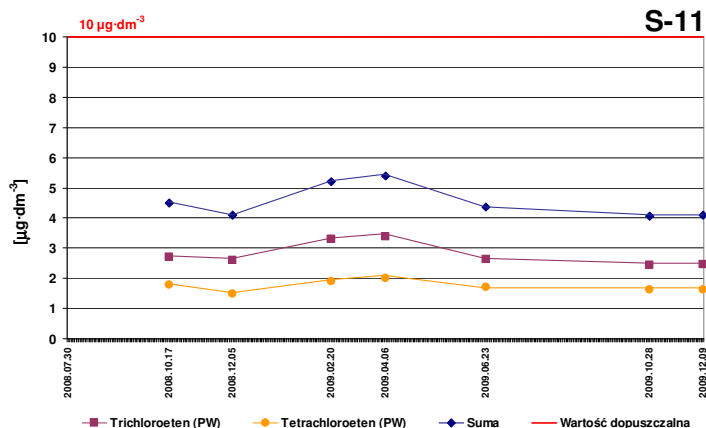
Trichloroeten i tetrachloroeten w wodach podziemnych (2)



Trichloroeten i tetrachloroeten w wodach podziemnych (3)

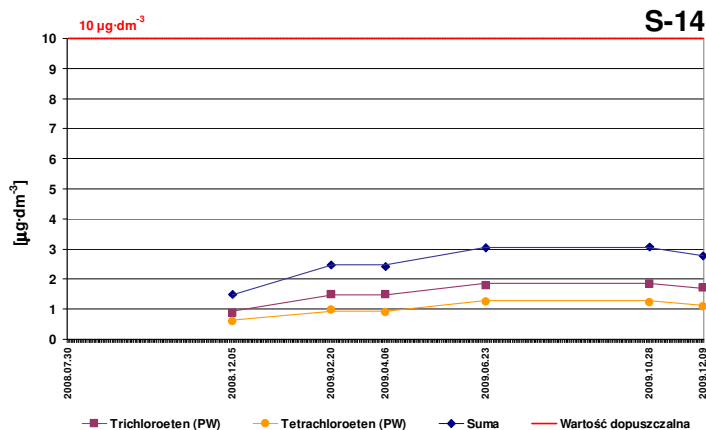


Trichloroeten i tetrachloroeten w wodach podziemnych (4)



Zmiany zawartości zanieczyszczeń w studni S-11 na ujęciach wody MWiK w 2008 oraz 2009 roku

Trichloroeten i tetrachloroeten w wodach podziemnych (5)



Zmiany zawartości zanieczyszczeń w studni S-14 na ujęciach wody MWiK w 2008 oraz 2009 roku

Pytania i (próba) odpowiedzi (1)

- W studni S-1 następuje zmniejszanie się sumy stężeń zanieczyszczeń do ok. $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, lecz w studni S-4 utrzymuje się ona w granicach $65\text{-}70 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

PYTANIE: Jak dużo jest tych zanieczyszczeń w wodach podziemnych?

(wyniki badań z 2008 i 2009 roku)

- Przyjmując średnie stężenia sumy badanych zanieczyszczeń oraz ilość pobranej wody w 2008 r., usunięto z wód podziemnych ok. 21 kg czystego tri- i tetrachloroetenu, a w 2009 r. – ok. 53 kg. Razem ok. 74 kg.

Pytania i (próba) odpowiedzi (2)

- Jeżeli w latach 2008-2009 w studniach S-1 i S-4 „wydobyto” wraz z wodą podziemną **ponad 70 kg** tri- i tetrachloroetenu, to szacunkowo można ocenić, że ze wszystkich badanych studni wypompowano **ok. 200 kg** tych zanieczyszczeń.
- **Ile zanieczyszczeń znajduje się w środowisku?**
Tego dokładnie nie wiemy.
- Należy pamiętać o właściwościach tri- i tetrachloroetenu.

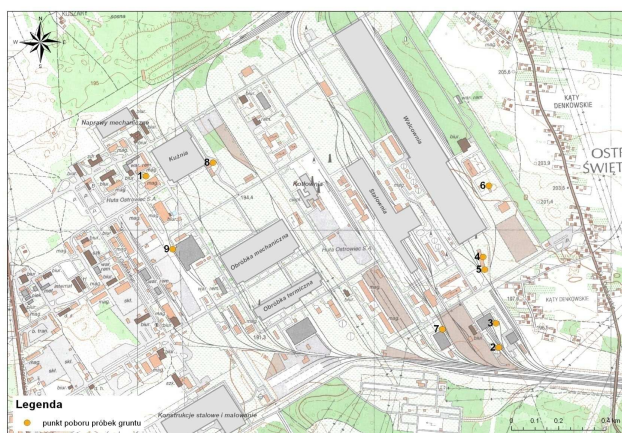
PYTANIE: Jak dużo jest tych zanieczyszczeń w gruncie? (wyniki badań z 2009 r.).

Badania gruntu na terenie huty żelaza (1)



Pobieranie próbek gruntu metodą otworową z wykorzystaniem wiertni samojezdnej

Badania gruntu na terenie huty żelaza (2)



Lokalizacja punktów pobierania próbek gruntu w dniu 24 kwietnia 2009 r.

Pytania i (próba) odpowiedzi (3)

Skąd mogą pochodzić zanieczyszczenia?

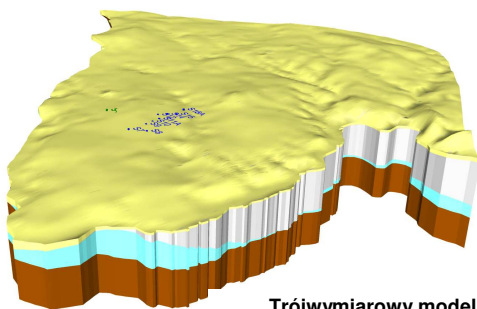
Wyniki badania gruntu nie dały odpowiedzi.

Konieczne jest wykorzystanie szczegółowej informacji na temat budowy geologicznej terenu oraz zastosowanie modelu przepływu i rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w wodach podziemnych.

Stąd współpraca z Zespołem Hydrologii ZOiKŚ.

Jaka jest przyczyna zanieczyszczenia (jeżeli uda się ją poznać) wód podziemnych?

Pytania i (próba) odpowiedzi (4)



Trójwymiarowy model geologiczny rejonu huty żelaza
(warstwy oznaczono kolorami: brązowym - jura środkowa (utwory słabo przepuszczalne), niebieskim - jura środkowa (utwory dobrze przepuszczalne), szarym - jura górna (utwory dobrze przepuszczalne), żółtym - czwartorzęd i trzeciorzęd (utwory o różnej przepuszczalności); punkty: kolor zielony ujęcie huty, kolor niebieski - ujęcie komunalne)

Wnioski (1)

1. Próbkę wody podziemnej ze studni S-1 i S-4 wskazują jednoznacznie na obecność trichloroetenu i tetrachloroetenu w środowisku gruntowo-wodnym w rejonie terenu huty żelaza.
2. Pozostałe punkty charakteryzują się wartościami stężenia trichloroetenu poniżej $3,4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i tetrachloroetenu poniżej $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pkt S-11).
3. Wody z piezometrów P-I, P-II i P-III, zlokalizowanych na terenie sąsiedniego przedsiębiorstwa, wykazały wartości sumy stężenia trichloroetenu i tetrachloroetenu nie większe niż $0,28 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Wnioski (2)

4. Zgodnie z Rozporządzeniem MŚ z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (DzU Nr 143, poz. 896) można stwierdzić, że z punktu widzenia stężeń trichloroetenu i tetrachloroetenu badane wody są w dobrym stanie chemicznym i należą do następujących klas jakości wód podziemnych:
- * III klasy - wody w studniach S-1 i S-4,
 - * II klasy - wody w studniach S-3, S-9, S-11, S-11A i S-14,
 - * I klasy - wody w studniach S-7, S-12, S-15 i S-16 oraz piezometrach P-1A, P-212, P-I, P-II i P-III).

Zespół wykonawców projektu:

BADANIA MONITORINGOWE ORAZ MODELOWE
STĘŻEŃ TRICHLOROETENU I TETRACHLOROETENU
W ŚRODOWISKU GRUNTOWO-WODNYM
ORAZ W WODACH PODZIEMNYCH
W REJONIE ZAKŁADU METALURGICZNEGO

KIERUJĄCY PRACĄ:

prof. dr hab. inż. Marek NAWALANY

Współwykonawcy:

prof. dr hab. inż. Andrzej KULIG - monitoring

dr inż. Grzegorz SINICYN - modelowanie

dr inż. Agnieszka Pusz

dr inż. Mirosław Szyłak-Szydłowski

mgr inż. Małgorzata Sternicka-Kantor

Zakład Ochrony
i Kształtowania
Środowiska



„MED'10”

DZIĘKUJĘ BARDZO ZA UWAGĘ



„Prawdziwa wiedza to znajomość przyczyn”
Arystoteles

Andrzej Solecki^{1*}, Kamila Nowak¹, Wojciech Śliwiński¹ i Dagmara Tchorz-Trzeciakiewicz¹

Zakład Gospodarki Surowcami Mineralnymi
Instytut Nauk Geologicznych
Uniwersytet Wrocławski
pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław
tel. 71 375 94 36
*email: andrzej.solecki@ing.uni.wroc.pl

OCENA *IN SITU* RADIOAKTYWNOŚCI MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH W TURYSTYCZNYM CENTRUM SPACEROWYM WROCŁAWIA

IN SITU ASSESSMENT OF BUILDING MATERIAL RADIOACTIVITY OF TOURIST PROMENADE IN WROCLAW

Abstrakt: Za pomocą przenośnego gamma-spektrometru RS-320 wykonano pomiary mocy dawki promieniowania gamma $D_{K, U, Th}$ [nGy/h], generowanej przez naturalne materiały kamienne oraz zawartości uranu, toru i potasu. W pierwszym etapie badań zmierzono zmienność mocy dawki w zależności od grubości warstwy płytek granitowych. Stwierdzono, że w miarę wzrostu miąższości warstwy do wartości 8,4 cm następuje stopniowy wzrost mocy dawki do wartości 84 nGy/h. Powyżej miąższości 8,4 cm dalszy wzrost miąższości warstwy nie powoduje widocznego wzrostu mocy dawki promieniowania gamma, a niewielkie kilkuprocentowe wahania związane są z naturalną zmiennością składu płytek. W drugim etapie badań przeprowadzono pomiary mocy dawki promieniowania gamma $D_{K, U, Th}$ [nGy/h], generowanej przez naturalne materiały kamienne, zastosowane do budowy promenady na ulicy Świdnickiej we Wrocławiu. Pomiary wykonano w trzech profilach wysokościowych. Pierwsza seria pomiarów, wykonana bezpośrednio na płytach kamiennych, wykazywała znaczne zróżnicowanie mocy dawki promieniowania gamma, wahające się w przedziale od 107,4 nGy/h dla bazaltów do 173,0 nGy/h dla czerwonych granitów. Pomiary wykonane na wysokości 0,5 i 1,0 m wskazują na stopniowe uśrednianie wyników, wynikające z nakładania się efektów przylegających do siebie pasów wykonanych z różnych materiałów kamiennych. Gamma-spektrometryczne pomiary *in situ* umożliwiają bardziej wszechstronną analizę zagrożeń radiacyjnych niż klasyczne pomiary laboratoryjne materiałów budowlanych. Jest to możliwe dzięki pomiarowi końcowego efektu radiacyjnego wynikającego z różnych rozmiarów i geometrii badanych budowli.

Słowa kluczowe: radioaktywność, materiały budowlane, moc dawki promieniowania gamma

Abstract: Absorbed radiation dose of terrestrial gamma dose rate $D_{K, U, Th}$ [nGy/h] emitted by building stone has been measured using RS-320 gamma-spectrometer. Also uranium, thorium and potassium content has been measured. In the first stage relation of emitted dose to the thickness of granite tiles layer has been measured and analyzed. Dose increase is evidently related to the layer thickness in the range below 8.4 cm. Later on, further increase of granite layer thickness does not result in significant increasing trend in gamma dose and observed variation is related to natural differences in composition of granite tiles. In the second stage measurements on the promenade of the Swidnicka street in Wrocław have been carried out in the place where various stone materials (basalt, granodiorite, red and grey granite) have been used. In the case of measurements located directly on the promenade surface gamma dose range varied from 107.4 nGy/h (basalt) to 173.0 nGy/h (red granite). Measurements at the altitude of 0.5 and 1.0 m resulted in more averaged values due to influence of adjacent less radioactive stones. *In situ* gamma-spectrometric measurements seem to be more effective tool of radiological risk assessment than traditional laboratory analyses of building stones due to the possibility of analyzing final result of various geometries and thicknesses of measured constructions.

Keywords: radioactivity, building stones, gamma dose

Systematyczne badania zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w surowcach i materiałach budowlanych są prowadzone w Polsce od 1980 roku, czyli od momentu opracowania przez Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej (CLOR), we współpracy z Instytutem Techniki Budowlanej (ITB), jednolitej metody pomiarów radioaktywności naturalnej.

Szkolenia pracowników powstających laboratoriów prowadzi Zakład Dozymetrii CLOR, a rezultaty badań gromadzone są od roku 1985 w ogólnopolskiej bazie danych [1]. Metodyka badań zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w surowcach oraz materiałach budowlanych została określona przez szereg instrukcji, a także rozporządzeń wymienionych w tabeli 1.

Tabela 1. Rozporządzenia i instrukcje regulujące metodykę i zakres badań zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w surowcach i materiałach budowlanych [1]

Table 1. Legal regulatory acts describing the procedure of building material radioactivity assessment [1]

Rok wydania	Instrukcja lub rozporządzenie
1980	ITB nr 234 pt. „Wytyczne badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych”.
1995	Instrukcja ITB nr 234/95 pt. „Wytyczne badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych” rozszerzona o SWW-GUS oraz stopień kontroli wyrobów”.
2002	Rozporządzenie RM z dnia 3.12.2002 r. „w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie oraz kontroli zawartości tych izotopów”.
2003	Instrukcja ITB nr 234/2003, pt. „Badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych”.
2007	Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 2.01.2007 r. „w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228 w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie oraz kontroli zawartości tych izotopów”.

$$f_1 = \frac{S_K}{3\,000 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Ra}}{300 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Th}}{200 \text{ Bq/kg}} \quad f_2 = 185 \quad \text{Poland 2007}$$

$$f_1 = \frac{S_K}{3700 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Ra}}{370 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Th}}{233 \text{ Bq/kg}} \quad f_2 = 185 \quad \text{Poland 2002}$$

$$f_1 = \frac{S_K}{3800 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Ra}}{330 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Th}}{260 \text{ Bq/kg}} \quad f_2 = 200 \quad \text{Taiwan}$$

$$f_1 = \frac{S_K}{4000 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Ra}}{350 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Th}}{260 \text{ Bq/kg}} \quad f_2 = 185 \quad \text{China}$$

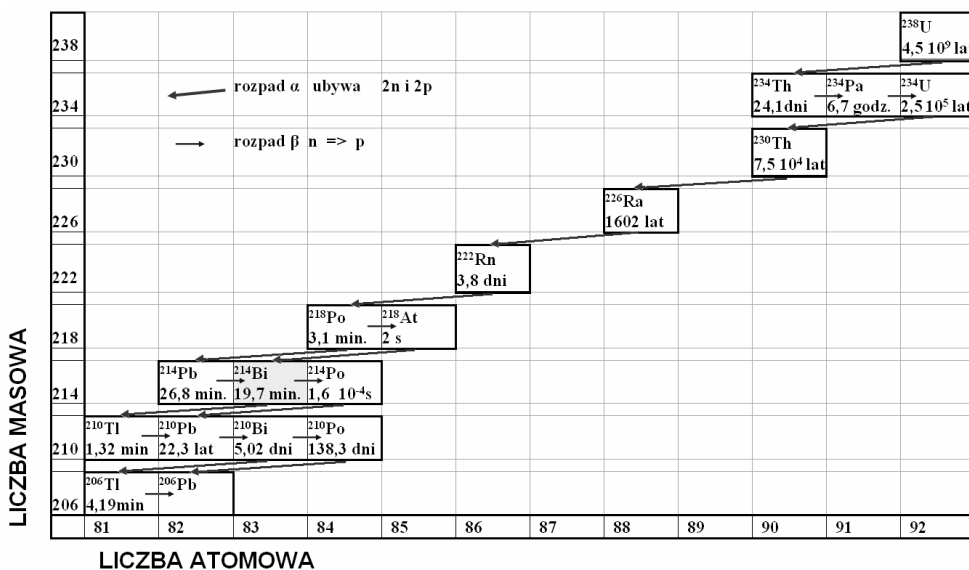
$$f_1 = \frac{S_K}{4810 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Ra}}{370 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Th}}{260 \text{ Bq/kg}} \quad f_2 = 185 \quad \text{USSR W. Germany}$$

$$f_1 = \frac{S_K}{9990 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Ra}}{999 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Th}}{703 \text{ Bq/kg}} \quad f_2 = 185 \quad \text{Sweden}$$

$$f_1 = \frac{S_K}{9620 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Ra}}{740 \text{ Bq/kg}} (1+0.1 \epsilon_{pd}) + \frac{S_{Th}}{520 \text{ Bq/kg}} \quad \text{Austria}$$

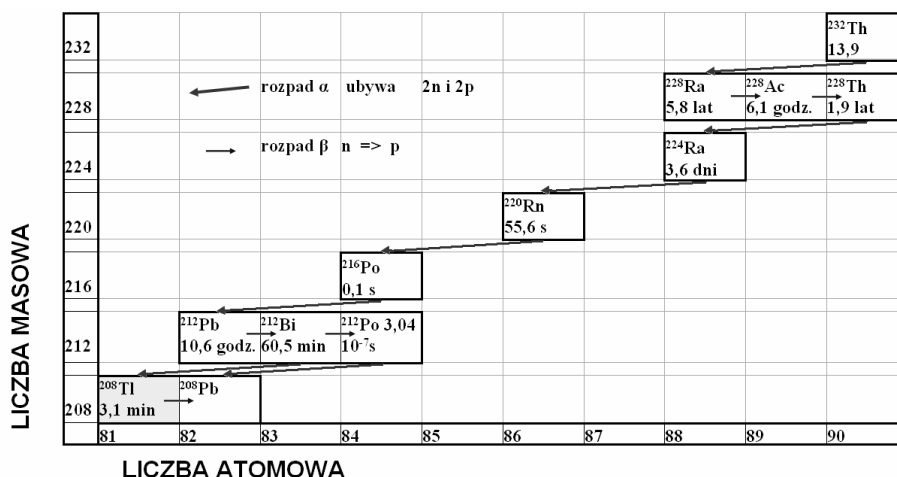
Rys. 1. Stosowane w Polsce wzory obliczeniowe wskaźnika f_1 oraz wartości wskaźnika f_2 (aktywność Ra w Bq/kg) i ich porównanie z zagranicznymi odpowiednikami [2] sprowadzonymi do podobnej postaci; gdzie S_K , S_{Ra} i S_{Th} są wartościami stężeń odpowiednich radionuklidów wyrażonymi w Bq/kg

Fig. 1. Radioactivity index formulas used in Poland and other countries [2]



Rys. 2. Szereg rozpadu promieniotwórczego uranu ^{238}U , cieniem podkreślono bizmut ^{214}Bi , którego promieniowanie gamma stanowi podstawę do obliczeń równoważnej zawartości uranu eU

Fig. 2. Decay series of uranium ^{238}U , shadowed field of ^{214}Bi , emitter of gamma photons used for evaluation of equivalent uranium content eU



Rys. 3. Szereg rozpadu promieniotwórczego toru ^{232}Th , cieniem podkreślono tal ^{208}Tl , którego promieniowanie gamma stanowi podstawę do obliczeń równoważnej zawartości toru eTh

Fig. 3. Decay series of thorium ^{232}Th , shadowed field of thallium ^{208}Tl , emitter of gamma photons used for evaluation of equivalent thorium content eTh

Podstawowymi wskaźnikami opisującymi zawartość naturalnych pierwiastków promieniotwórczych są wskaźniki f_1 i f_2 zdefiniowane wzorami zaprezentowanymi na rysunku 1.

W przypadku wskaźnika f_1 kolejne trzy wyrazy reprezentują udział: promieniowania radioaktywnego izotopu potasu ^{40}K , radioaktywnych izotopów z szeregu rozpadu uranu ^{238}U , reprezentowanych we wzorze przez aktywność radu ^{226}Ra oraz aktywność radioaktywnych izotopów z szeregu rozpadu toru ^{232}Th .

W przypadku promieniowania radioaktywnego izotopu potasu ^{40}K za pomocą laboratoryjnych i przenośnych gamma-spektrometrów możliwy jest pomiar i zliczanie kwantów gamma emitowanych przez ten izotop. W przypadku promieniotwórczych izotopów występujących w szeregu rozpadu promieniotwórczego uranu ^{238}U (rys. 2) najłatwiejsze do pomiaru są kwanty gamma emitowane przez bizmut ^{214}Bi , który jest najważniejszym emitorem promieniowania gamma w tym szeregu. Podobnie, w przypadku szeregu rozpadu toru ^{232}Th (rys. 3) najłatwiejszymi do pomiaru są kwanty gamma emitowane przez tal ^{208}Tl .

W obliczeniach wskaźników f_1 i f_2 uwzględniane są wartości stężeń odpowiednich radionuklidów wyrażone w Bq/kg, w przypadku istnienia stanu równowagi promieniotwórczej w szeregu rozpadu wartości te są równe dla wszystkich kolejnych izotopów w szeregu. Z tego powodu dla układu, w którym panuje stan równowagi promieniotwórczej, stężenie bizmutu ^{214}Bi , wyrażone w Bq/kg, będzie takie same jak stężenie radu ^{226}Ra czy też uranu ^{238}U . Często uzyskany wynik określany jest jako tzw. równoważna zawartość uranu, oznaczana jako eU (uran ^{238}U stanowi ponad 99% składu uranu naturalnego). Podobnie, jeżeli zmierzmy stężenie talu ^{208}Tl i uzyskany wynik wyrazimy w Bq/kg, możemy go opisać jako tzw. równoważną zawartość toru, oznaczaną jako eTh.

W przypadku znaczącej większości surowców naturalnych, z racji ich wieku, istnieje zazwyczaj daleko

zaawansowany stan równowagi promieniotwórczej w obrębie szeregów, co wynika z krótkiego, w porównaniu z ich wiekiem, czasu osiągnięcia równowagi promieniotwórczej pomiędzy poszczególnymi izotopami występującymi w szeregach rozpadu uranu ^{238}U i toru ^{232}Th (tabele 2 i 3). O ile czas osiągnięcia stanu 99% równowagi pomiędzy uranem ^{238}U a radem ^{226}Ra wynosi około 2 mln lat, to analogiczny stan równowagi pomiędzy radem ^{226}Ra a bizmutem ^{214}Bi może być osiągnięty w ciągu niespełna 26 dni. Osiągnięcie analogicznego stanu równowagi w całym szeregu rozpadu toru wymaga 51 lat.

Tabela 2. Okresy połowicznego rozpadu i czasy niezbędne do osiągnięcia 99% równowagi radionuklidów szeregu rozpadu promieniotwórczego uranu ^{238}U [3]

Table 2. Half-life times and 99% equilibrium times for radionuclides of uranium ^{238}U decay series [3]

Izotop	Okres połowicznego rozpadu	Jednostka	Czas osiągnięcia 99% równowagi	Jednostka
^{238}U	4,468	[10^9 lat]		
^{234}Th	24,1	[dni]	160,1	[dni]
^{234}Pa	1,18	[min]	7,8	[min]
^{234}U	2,48	[10^5 lat]	1,6	[10^6 lat]
^{230}Th	7,52	[10^4 lat]	5,0	[10^5 lat]
^{226}Ra	1602	[lat]	1,0	[10^3 lat]
^{222}Rn	3,825	[dni]	25,4	[dni]
^{218}Po	3,05	[min]	20,3	[min]
^{214}Pb	26,8	[min]	178,1	[min]
^{218}At	2	[s]	13,3	[s]
^{214}Bi	19,7	[min]	130,9	[min]
^{214}Po	1,64	[10^{-4} s]	10,9	[10^{-4} s]
^{210}Tl	1,32	[min]	8,8	[min]
^{210}Pb	22,3	[lat]	148,2	[lat]
^{210}Bi	5,02	[dni]	33,4	[dni]
^{210}Po	138,3	[dni]	918,8	[dni]
^{206}Tl	4,19	[min]	27,8	[min]

W środowisku naturalnym najczęstszym przypadkiem nierównowagi jest stan nierównowagi pomiędzy uranem ^{238}U a radem ^{226}Ra . Znane są zarówno przykłady wód radowych,

pozbawionych uranu, jak również znane są przypadki młodych mineralizacji uranowych wytraconych we współczesnych torfach, w których nie zdążyły się nagromadzić kolejne izotopy, powstające w wyniku rozpadu uranu i w związku z tym ich gamma radioaktywność jest nieznaczna.

Tabela 3. Okresy połowicznego rozpadu i czasy niezbędne do osiągnięcia 99% równowagi radionuklidów szeregu rozpadu promieniotwórczego toru ^{232}Th [3]

Table 3. Half-life times and 99% equilibrium times for radionuclides of thorium ^{232}Th decay series [3]

Izotop	Okres połowicznego rozpadu	Jednostka	Czas osiągnięcia 99% równowagi	Jednostka
^{232}Th	1,39	[10^{10} lat]		
^{228}Ra	5,75	[lat]	38,2	[lat]
^{228}Ac	6,13	[h]	40,7	[h]
^{228}Th	1,913	[lat]	12,7	[lat]
^{228}Ra	3,64	[dni]	24,2	[dni]
^{220}Rn	55,6	[s]	369,4	[s]
^{216}Po	0,145	[s]	1,0	[s]
^{212}Pb	10,64	[h]	70,7	[h]
^{212}Bi	60,5	[min]	402,0	[min]
^{212}Po	3,04	[10^{-7} s]	20,2	[10^{-7} s]
^{208}Tl	3,1	[min]	20,6	[min]

Dopuszczalne wartości wskaźników f_1 i f_2 zależą od zastosowania badanego materiału (tab. 4). Zgodnie z „Radiologicznym Atlasem Polski 2005” [4], średnie wartości wyżej wymienionych wskaźników dla gleb w Polsce wynoszą 0,34 dla wskaźnika f_1 oraz 25 Bq/kg dla wskaźnika f_2 . Średnia moc dawki równoważnej na terenie Polski w dniu 28.11.2010 wynosiła 94,8 nSv/h [5], co odpowiada rocznej dawce 0,8 mSv/a.

Tabela 4. Graniczne wartości wskaźników f_1 i f_2 , dopuszczalne przekroczenie 20% zgodnie z RM z dnia 2.01.2007

Table 4. Limit levels of f_1 and f_2 , radioactivity indices with allowed 20% excess according to RM z dnia 2.01.2007

f_1	f_2	Zastosowanie
1	200	w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego
2	400	w obiektach budowlanych naziemnych, wznoszonych na terenach zabudowanych lub przeznaczonych do zabudowy w miejscowym planie zagospodarowania przestrzennego oraz do niwelacji takich terenów
3,5	1000	w częściach naziemnych obiektów budowlanych niewymienionych w wierszu 2 oraz do niwelacji terenów niewymienionych w wierszu 2
7	200	w częściach podziemnych obiektów budowlanych, o których mowa w wierszu 3, oraz w budowach podziemnych, w tym w tunelach kolejowych i drogowych, z wyłączeniem odpadów przemysłowych, wykorzystywanych w podziemnych wyrobiskach górniczych

Wskaźniki f_1 i f_2 są wyznaczane przy założeniu, że moc dawki równoważnej promieniowania gamma wytwarzanej przez materiał budowlany nie powinna przekroczyć pewnej granicznej wartości. Wartość graniczną dawki równoważnej w większości krajów, w tym również w Polsce, przyjęto na poziomie 1 mSv/a [2, 6].

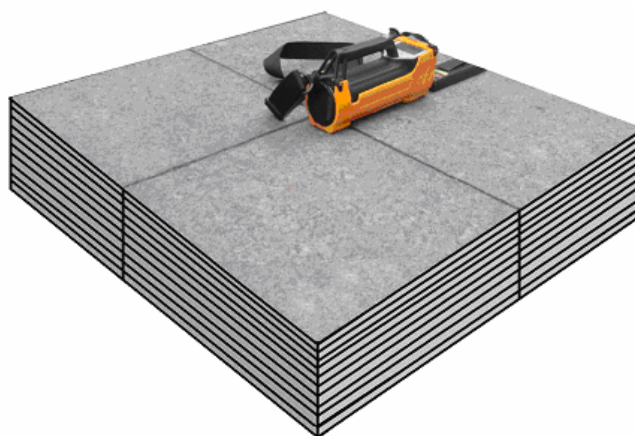
Badanie zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych prowadzone zgodnie z aktualnymi instrukcjami i rozporządzeniami jest procedurą pracochłonną i kosztowną. Zgodnie z §6 RM z dnia 2.01.2007 r. [7], próbki powinny być pobierane z częstotliwością uzależnioną od procesu technologicznego w sposób zapewniający ich reprezentatywność. Należy je wysuszyć do suchej masy i rozdrobnić do wymiarów poniżej 2 mm. Jeżeli oznaczanie zawartości radu ^{226}Ra odbywa się przez pomiar promieniowania produktów jego rozpadu, to przed rozpoczęciem pomiaru naczynie pomiarowe z próbką należy pozostawić szczelnie zamknięte przez okres 14 dni. Okres ten może być skrócony do 5 dni, jeżeli surowiec jest pochodzenia naturalnego i nie był poddawany procesowi przeróbki, albo był składowany na placu przez okres 30 dni. Koszt pojedynczej analizy sięga kilkuset złotych, nie licząc kosztu pobrania i transportu próbki. Reprezentatywność kilkukilogramowej próbki pobranej z kamieniołomu, eksploatującego kilkadziesiąt do kilkuset tysięcy ton surowca rocznie, jest trudna do zapewnienia, dlatego też wiarygodne rozpoznanie w przypadku złoża o zmiennych parametrach wymaga dziesiątek, jeżeli nie setek czy tysięcy próbek.

Metodyka badań

Badania prowadzono za pomocą przenośnych gamma-spektrometrów RS-320. Wyniki badań gamma-spektrometrycznych rejestrowane były jako moc dawki pochłoniętej $D_{K, U, Th}$ [nGy/h] generowanej przez radionuklidy szeregów uranu i toru oraz potas ^{40}K . Należy zaznaczyć, że w przypadku promieniowania gamma moc dawki pochłoniętej wyrażona w nGy/h jest równa mocy dawki równoważnej wyrażonej w nSv/h. Dawka równoważna opisuje biologiczną skuteczność promieniowania. Rejestrowano również procentową zawartość potasu K [%] oraz równoważne zawartości uranu eU [ppm] i toru eTh [ppm]. Badanie ma charakter nieniszczący, w związku z tym możliwe było wykonywanie pomiarów w już istniejących budowach, wykorzystujących różne materiały budowlane.

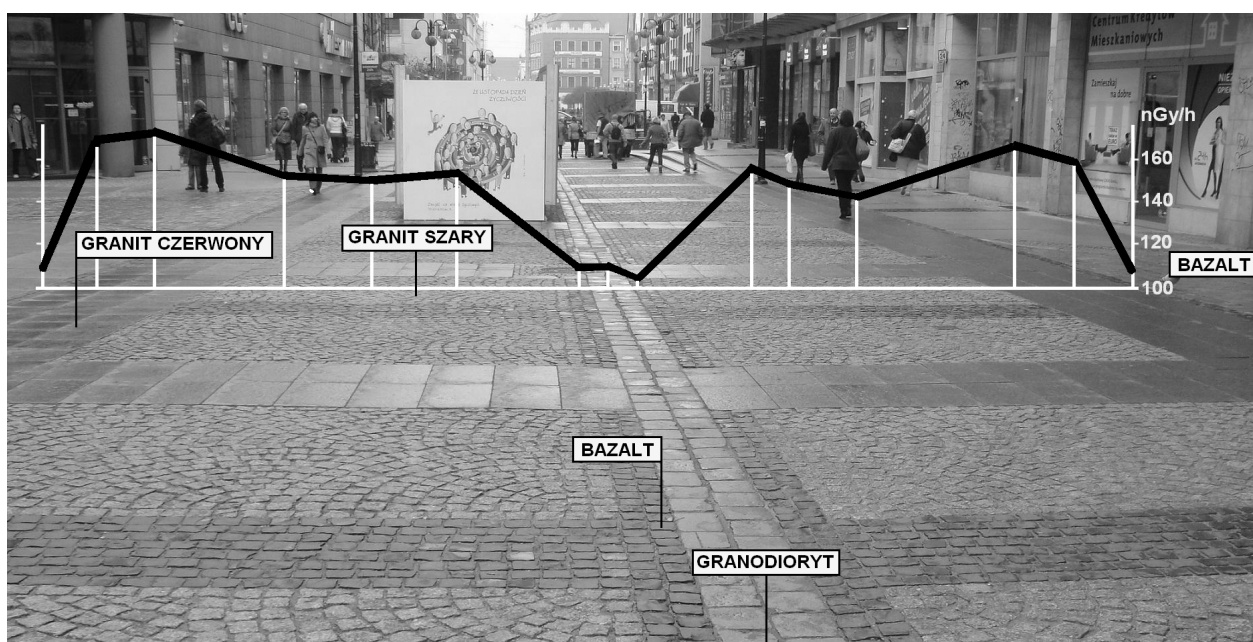
W celu przeanalizowania wpływu grubości warstwy materiału kamiennego na wartość mocy dawki promieniowania gamma wykonano pomiary dla warstwy płytek granitowych o zmiennej grubości. Badanie to przeprowadzono na pomoście drewnianym umieszczonym na środku koryta rzeki Odry w celu zapewnienia jak najniższego poziomu tła. Pomiary wykonano na powierzchni warstwy płytek granitowych granitu chińskiego „yellow tiger” o grubości 12 mm i rozmiarach 300 na 300 mm. Płytki układano po cztery tak, aby instrumenty pomiarowe znajdowały się na środku warstwy o rozmiarach 0,6 na 0,6 m. Pomiary rozpoczęto od warstwy 10 płytek o łącznej grubości 120 mm (rys. 4). Dla każdej grubości warstwy wykonywano dwa 3-minutowe pomiary gamma-spektrometryczne. Grubość warstwy płytek stopniowo zmniejszano, zdejmując kolejne warstwy i na końcu wykonano pomiar tła na pomoście.

Pomiary w obrębie budowli wykorzystującej różne rodzaje materiałów kamiennych wykonano we Wrocławiu na ul. Świdnickiej, w miejscu, gdzie promenada spacerowa wyłożona jest różnego rodzaju materiałem kamiennym (rys. 5). Promenada ta, o symetrycznie ułożonych płytach i kostkach kamiennych w centralnej osiowej części badanego profilu, wyłożona była dwoma rzędami kostek granodiorytu, obramowanych z obu stron podwójnymi rzędami kostki bazaltowej, po których następowało pole wyłożone kostką z szarego granitu. Za polami wyłożonymi kostką z szarego granitu po obu stronach promenady znajdowały się trzy rzędy płyt z czerwonego granitu, obrzeżone jednym rzędem kostki bazaltowej, oddzielającej promenadę od starej części chodnika. Profil przebiegał kolejno (od lewej do prawej strony na rys. 5) przez podłoże zbudowane z bazaltu, czerwonego granitu, szarego granitu, bazaltu, granodiorytu, bazaltu, szarego granitu, czerwonego granitu i bazaltu. Pomiary wykonywano w trzech seriach. Pierwszą serię pomiarów wykonywano na powierzchni materiału kamiennego. Drugą serię pomiarów wykonano na wysokości 0,5 m nad powierzchnią promenady. Trzecią serię pomiarów wykonano na wysokości 1 m. Dla każdej serii pomiarów wykonywano 3-minutowe pomiary gamma-spektrometryczne w 15 punktach.



Rys. 4. Układ pomiarowy dla warstwy 10 płytek granitu

Fig. 4. Measuring system for the layer of 10 granite tiles



Rys. 5. Profil pomiarowy mocy dawki promieniowania gamma generowanej przez kamienne podłoże na promenadzie ulicy Świdnickiej (Wrocław)

Fig. 5. Radiometric profile of terrestrial gamma dose on the promenade of the Świdnicka street (Wrocław)

Wyniki

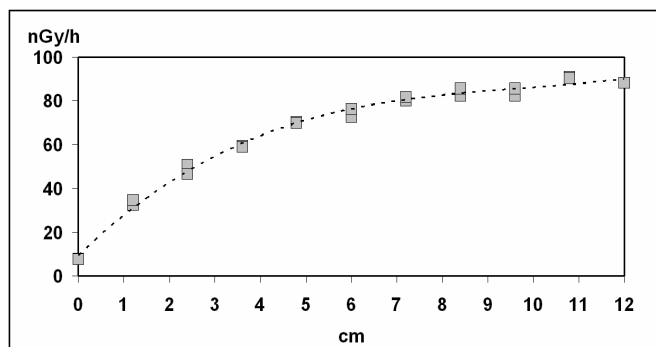
Warstwę płytek granitowych „yellow tiger” mierzono na środku koryta Odry we Wrocławiu na pomoście drewnianym. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 5. Tło promieniowania gamma emitowanego przez radionuklidy szeregów uranu i toru oraz potas ^{40}K wahało się w tym miejscu od 7,5 do 7,8 nGy/h. Położenie pierwszej warstwy płytek granitowych o miąższości 1,2 cm spowodowało ponad 3-krotny (337,9%) wzrost mocy dawki do poziomu

33,5 nGy/h. W miarę zwiększania miąższości warstw płytek moc dawki rosła stopniowo w sposób pokazany na rysunku 6. Po osiągnięciu miąższości 8,4 cm moc dawki doszła do 84,0 nGy/h, a dalsze przyrosty oscylowały wokół zera, osiągając kilkuprocentowe, na przemian dodatnie i ujemne, wartości (tab. 5). Wahania te wynikały z naturalnej niejednorodności materiału płytek.

Tabela 5. Rezultaty pomiarów radiometrycznych nad warstwą płytek granitowych o zmiennej miąższości

Table 5. Results of radiometric measurements over the granite tiles layer of various thickness

Opis	Łączna miąższość [cm]	Nr pomiaru	$D_{K,U,Th}$ [nGy/h]	Średnia $D_{K,U,Th}$ [nGy/h]	Względny przyrost $D_{K,U,T}$ [%]	K [%]	eU [ppm]	eTh [ppm]	f_i	mSv/a
tło bez płytek	0,0	T1	7,8	7,7		0,1	0,7	1,0	0,06	0,1
	0,0	T2	7,5			0,1	0,7	0,8	0,06	0,1
1 płytka	1,2	I/1	32,4	33,5	337,9	1,1	1,3	3,9	0,24	0,3
	1,2	I/2	34,6			1,2	1,3	4,4	0,26	0,3
2 płytki	2,4	II/1	50,9	48,8	45,5	1,6	2,0	6,8	0,38	0,4
	2,4	II/2	46,6			1,6	1,6	6,0	0,35	0,4
3 płytki	3,6	III/1	59,5	59,2	21,3	2,1	2,0	7,9	0,46	0,5
	3,6	III/2	58,8			2,1	1,9	8,1	0,46	0,5
4 płytki	4,8	IV/1	70,3	70,1	18,4	2,3	2,3	10,2	0,54	0,6
	4,8	IV/2	69,8			2,4	2,2	9,8	0,53	0,6
5 płytek	6,0	V/1	72,6	74,4	6,1	2,6	2,3	9,5	0,55	0,6
	6,0	V/2	76,1			2,5	2,4	11,1	0,58	0,7
6 płytek	7,2	VI/1	80,2	81,0	8,9	2,7	1,8	12,8	0,61	0,7
	7,2	VI/2	81,8			2,7	2,9	11,9	0,64	0,7
7 płytek	8,4	VII/1	82,3	84,0	3,6	3,0	2,0	11,8	0,63	0,7
	8,4	VII/2	85,6			2,9	2,2	13,0	0,65	0,7
8 płytek	9,6	VIII/1	82,1	83,9	-0,2	2,9	2,1	12,2	0,63	0,7
	9,6	VIII/2	85,5			3,0	2,4	12,3	0,65	0,7
9 płytek	10,8	IX/1	90,9	90,7	8,2	3,1	3,0	12,5	0,69	0,8
	10,8	IX/2	90,4			3	2,3	14,4	0,69	0,8
10 płytek	12,0	X/1	88,2	88,2	-2,7	3,1	2,2	13,2	0,67	0,8
	12,0	X/2	88,2			2,9	3,1	12,4	0,67	0,8

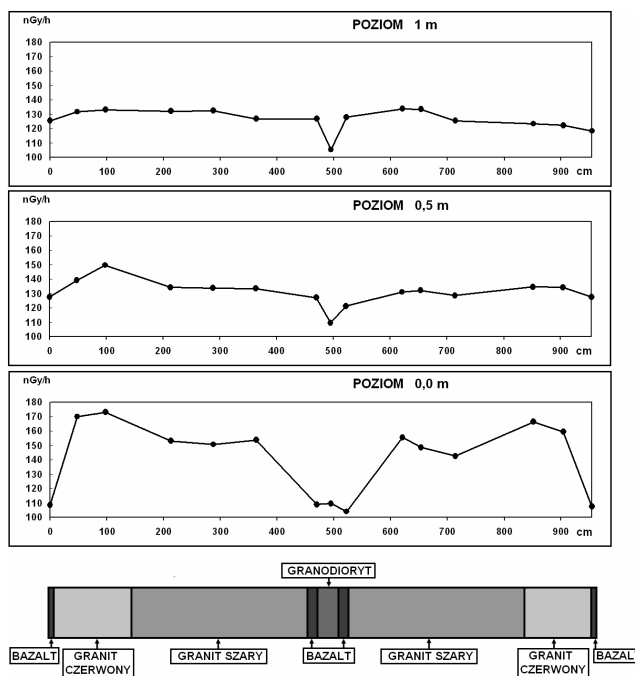


Rys. 6. Moc dawki promieniowania gamma emitowanej przez warstwę płytek granitowych o zmiennej miąższości

Fig. 6. Terrestrial gamma dose over the granite tiles layer of various thickness

Wyniki pomiarów mocy dawki promieniowania gamma wykonane na powierzchni promenady ulicy Świdnickiej, wahają się od 103,7 nGy/h w przypadku podłoża bazaltowego do 173,0 nGy/h w przypadku podłoża zbudowanego z czerwonego granitu (rys. rys. 5, 7; tabele 6-8). Ogólnie większa moc dawki promieniowania gamma wynika z faktu, że profil pomiarowy zlokalizowany był w obrębie promenady otoczonej wysokimi budynkami, których ściany również stanowiły źródło promieniowania pochodzącego od izotopów promieniotwórczych szeregów uranu i toru oraz potasu ⁴⁰K. Mimo to zależność mocy dawki promieniowania od charakteru podłoża była wyraźna nawet w przypadku wąskich pojedynczych rzędów kostki bazaltowej na początku i końcu profilu. Dwa podwójne rzędy kostki bazaltowej rozdzielone podwójnym rzędem kostki granodiorytowej w centrum profilu dawały jeszcze bardziej widoczne obniżenie mocy dawki promieniowania gamma. W profilach wykonanych na wysokości 0,5 i 1,0 m, mimo

ogólnego uśrednienia wyników, obniżenie to jest szczególnie mocno zarysowane na skutek połączenia wpływu obu rzędów kostki bazaltowej, dominującego wyraźnie nad wpływem granodiorytu, który w przypadku profilu wykonywanego na powierzchni promenady nieznacznie podnosił moc dawki promieniowania gamma.



Rys. 7. Wyniki pomiaru mocy dawki promieniowania gamma generowanej przez kamienne podłoża na promenadzie ulicy Świdnickiej (Wrocław)

Fig. 7. Results of in situ terrestrial gamma dose assessment on the promenade of the Swidnicka street (Wrocław)

Tabela 6. Rezultaty pomiarów mocy dawki promieniowania gamma wykonanych na powierzchni promienady

Table 6. Results of the gamma dose rate measurement carried out on the surface of promenade

Lp.	D _{K, U, Th} [nGy/h]	K [%]	eU [ppm]	eTh [ppm]	f _i	mSv /a
1	108,3	2,9	4,1	18,1	0,83	0,9
2	169,7	4,7	4,1	31,7	1,29	1,5
3	173,0	4,7	4,6	32,3	1,33	1,5
4	153,0	4,4	6,2	23,0	1,17	1,3
5	150,6	4,4	6,4	21,7	1,15	1,3
6	153,6	4,3	7,0	21,9	1,17	1,3
7	108,8	2,9	5,5	15,0	0,83	1,0
8	109,3	3,3	4,5	15,2	0,83	1,0
9	103,7	2,9	4,7	14,7	0,79	0,9
10	155,6	4,4	7,3	21,6	1,19	1,4
11	148,5	4,2	6,9	20,6	1,13	1,3
12	142,4	4,3	5,6	20,5	1,08	1,2
13	166,4	4,4	5,1	30,1	1,27	1,5
14	159,2	4,3	3,8	30,4	1,21	1,4
15	107,4	3,0	4,3	16,8	0,82	0,9

Tabela 7. Rezultaty pomiarów mocy dawki promieniowania gamma wykonanych 0,5 m ponad powierzchnią promienady

Table 7. Results of the gamma dose rate measurement carried out 0.5 m above the surface of promenade

Lp.	D _{K, U, Th} [nGy/h]	K [%]	eU [ppm]	eTh [ppm]	f _i	mSv /a
1	127,5	3,6	4,1	21,7	0,98	1,1
2	139,1	3,7	5,5	22,9	1,07	1,2
3	149,4	3,9	5,3	26,0	1,15	1,3
4	134,0	3,8	5,6	20,2	1,03	1,2
5	133,6	3,7	5,3	20,9	1,02	1,2
6	133,2	3,8	5,0	21,0	1,02	1,2
7	126,9	3,5	5,2	19,5	0,97	1,1
8	109,6	3,1	4,3	16,8	0,83	1,0
9	121,0	3,2	5,5	18,1	0,92	1,1
10	131,0	3,7	5,5	19,3	1,00	1,1
11	132,1	3,8	5,9	18,8	1,01	1,2
12	128,3	3,9	4,8	19,2	0,99	1,1
13	134,3	3,9	4,3	22,3	1,03	1,2
14	134,0	3,7	4,7	22,1	1,02	1,2
15	127,5	3,5	3,9	22,5	0,98	1,1

Tabela 8. Rezultaty pomiarów mocy dawki promieniowania gamma wykonanych 1,0 m ponad powierzchnią promienady

Table 8. Results of the gamma dose rate measurement carried out 1.0 m above the surface of promenade

Lp.	D _{K, U, Th} [nGy/h]	K [%]	eU [ppm]	eTh [ppm]	f _i	mSv /a
1	125,2	3,5	5,4	18,5	0,95	1,1
2	131,5	3,3	5,9	20,8	1,00	1,2
3	133,0	3,7	5,6	20,1	1,02	1,2
4	131,9	3,6	5,1	21,3	1,01	1,2
5	132,3	3,6	5,6	20,4	1,01	1,2
6	126,5	3,7	5,2	18,6	0,97	1,1
7	126,6	3,3	5,0	20,8	0,97	1,1
8	105,1	2,5	6,2	14,5	0,80	0,9
9	127,8	3,5	5,7	19,0	0,98	1,1
10	133,8	3,7	5,3	20,9	1,02	1,2
11	133,5	3,8	5,8	19,7	1,03	1,2
12	125,2	3,4	5,5	18,9	0,96	1,1
13	123,0	3,3	4,2	21,0	0,94	1,1
14	122,1	3,2	4,3	21,2	0,93	1,1
15	118,4	3,2	5,1	18,2	0,91	1,0

Podsumowanie

Gamma-spektrometryczne pomiary *in situ* przeprowadzone w różnych warunkach pomiarowych wykazały, że mogą dostarczyć danych o efekcie radiacyjnym wyrażonych zarówno w wartościach wskaźnika f_i , jak i dawki pochłoniętej/równoważnej. Dodatkowo pomiar *in situ* uwzględnia całokształt warunków środowiskowych, w tym także niezwykle ważną grubość (miąższość) warstwy użytego materiału [2].

Biorąc pod uwagę skutki zdrowotne, należy analizować uzyskane wyniki w stosunku do średnich naturalnych. Zmierzone wartości wskazują, że w przypadku pomiarów na powierzchni czerwonego granitu ($f_i = 1,33$; dawka równoważna 1,5 mSv/a) może dojść do nieznacznego przekroczenia mocy dawki promieniowania gamma w stosunku do średniej krajowej ($f_i = 0,34$; dawka równoważna 0,8 mSv/a). Dodatkowo należy podkreślić, że przyjęte limity mocy dawki promieniowania gamma zakładają pomiar na wysokości 1,0 m, a w tym przypadku uzyskane wyniki są wyraźnie niższe z powodu niewielkich rozmiarów powierzchni wyłożonej czerwonym granitem. Z tego powodu przy pomiarach na większej wysokości znaczący staje się wpływ promieniowania innych, mniej aktywnych źródeł (bazalt, granodioryt, granit szary). Z punktu widzenia ochrony radiologicznej ważny jest również czas przebywania w polu promieniowania gamma o określonej mocy. Dlatego też, reasumując, należy stwierdzić, że wprawdzie całoroczne przebywanie na podłożu zbudowanym z czerwonego granitu (a tym bardziej wewnątrz budynku wyłożonego tym materiałem) mogłoby doprowadzić do przekroczenia dopuszczalnej wartości dawki pochłoniętej, ale stosowanie go jako lokalnego kamienia dekoracyjnego o ograniczonej grubości płyt nie stwarza sytuacji przekroczenia poziomu radiacji będącego podstawą istniejących norm.

Podziękowania

Prace wykonywano w ramach projektu badawczego „Strategie i scenariusze technologiczne zagospodarowania i wykorzystania surowców skalnych” współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

Literatura

- [1] Badanie radioaktywności naturalnej surowców i materiałów budowlanych w Polsce w latach 1980-2008. CENTRALNE LABORATORIUM OCHRONY RADIOLOGICZNEJ, Zakład Dozymetrii 2008. <http://izba.budowlany.pl/files/seminaria/CLOR.pdf>
- [2] Ching-Jiang Chen i Lin, Yu-Ming.: Environ. Int., 1996, **22**, (Suppl. 1), S221-S226.
- [3] Solecki A.T.: Anomalie radiometryczne środkowej części obszaru przedśudeckiego i ich związek ze środowiskiem geologicznym. Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 2000.
- [4] Radiologiczny atlas Polski 2005. Główny Inspektor Ochrony Środowiska. CLOR, Warszawa 2006.
- [5] <http://www.paa.gov.pl/dokumenty/komunikat.pdf>, przeglądano 28.11.2010

- [6] UNSCEAR 2010: Sources and Effects of Ionizing Radiation. UNSCEAR 2008 Report to General Assembly with Scientific Annexes, Vol. I Annex B.
- [7] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 2.01.2007 r. „w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-232 w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie, oraz kontroli zawartości tych izotopów”.

Marcin Czora¹, Małgorzata Rajfur^{1*}, Andrzej Kłos¹ i Maria Waclawek¹

Zakład Badań Fizykochemicznych
Samodzielna Katedra Biotechnologii
i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole
tel. 77 401 60 42
*email: mrajfur@o2.pl

WYKORZYSTANIE LUDZKICH WŁOSÓW W BIOANALITYCE

USING OF HUMAN HAIR IN BIOANALYTICS

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań, publikowanych w polsko- i angielskojęzycznych czasopismach, dotyczących wykorzystania ludzkich włosów jako pasywnych indykatorów ekspozycji organizmu na zanieczyszczenia. Zaprezentowano także wyniki badań własnych, których celem była ocena zanieczyszczenia włosów pochodzenia ludzkiego metalami ciężkimi. Do badań wykorzystano próbki włosów pobrane od studentów Uniwersytetu Opolskiego, a także od trójki rodzeństwa: dzieci w wieku od 2 do 13 lat. We włosach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) oznaczono stężenie manganu, miedzi, cynku i ołowiu. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że ludzkie włosy mogą być skutecznie wykorzystywane do oceny biochemicznego stanu organizmu, a także jako pasywny indykator narażenia organizmu ludzkiego na zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi.

Słowa kluczowe: włosy, metale ciężkie, bioanalitika, absorpcyjna spektrometria atomowa AAS

Abstract: A review of Polish- and English-language papers concerning human hair utilization as an indicator of organism exposure to pollution was presented. In this study the results of assessment of human hair contamination with heavy metals was described. Hair samples collected from students at the Opole University as well as three siblings, children aged from 2 to 13 years old, were investigated. In hair concentrations of manganese, copper, zinc and lead were determined by atomic absorption spectrometry (AAS). It was concluded that human hair can be effectively used to assess the biochemical state of the organism and as an passive indicator of human body exposure to environmental pollution by heavy metals.

Keywords: human hair, heavy metals, bioanalytics, atomic absorption spectrometry AAS

Postępująca industrializacja i urbanizacja wiążą się ze znacznym zanieczyszczeniem środowiska naturalnego. Zanieczyszczenia te mogą akumulować się w kolejnych poziomach troficznych [1, 2], co jest powodem ich dużego stężenia, np. w produktach spożywczych. Jedną z grup zanieczyszczeń są metale ciężkie [3-5], wśród których wyróżnia się zarówno metale niezbędne do funkcjonowania ludzkiego organizmu, np. miedź i cynk, jak również metale silnie toksyczne, m.in. kadm, rtęć i ołów [6]. Postęp analityki chemicznej obserwowany w ostatnich dziesięcioleciach sprawił, że obecnie tradycyjne instrumentalne metody badania zanieczyszczenia środowiska są często zastępowane metodami wykorzystującymi wskaźniki biologiczne i „stają się jednym z filarów nowoczesnego monitoringu środowiskowego” [7]. Do ich niewątpliwych zalet należą tani i niewymagający specjalnego wyszkolenia sposób wizualnej oceny różnorodności gatunkowej oraz zewnętrznych oznak zmian wywołanych antropopresją, a także łatwy sposób pobierania próbek. W ostatnich latach dynamicznie rozwijają się także badania bioanalityczne, związane m.in.

z „wykorzystaniem substancji aktywnych biologicznie, jako receptorów określonych zanieczyszczeń” [8]. W bioanalityce ugruntowały się już pojęcia biotestów, czyli procedur toksykologiczno-farmakologicznych służących do oceny ilościowych efektów wywołanych wpływem danej substancji na żywy organizm, biomarkerów, będących mierzalnym biologicznie parametrem na poziomie niższym niż organizm, które wykorzystywane są m.in. do śledzenia obecności toksycznych związków w środowisku czy biosensorów (biocujników), czyli zestawów pomiarowych, w których zasadniczym elementem jest warstwa receptorowa (enzymy, przeciwciała, organelle, komórki lub tkanki), oddziałująca z oznaczaną substancją.

Jednym z coraz częściej wykorzystywanych pasywnych indykatorów ekspozycji organizmu ludzkiego na zanieczyszczenie środowiska są włosy. Analiza składu chemicznego włosów stała się popularna dzięki możliwości wykrywania w nich m.in. śladowych ilości substancji narkotycznych. Wraz z rozwojem metod badawczych i powstaniem niezwykle czułych urządzeń diagnostycznych

zaczęto analizować skład pierwiastkowy włosów, co z kolei umożliwiło ocenę wpływu otoczenia na daną osobę. Analiza włosów ma wiele zalet. Pobieranie próbek może być prowadzone w warunkach naturalnych, bez konieczności zachowania antyseptyczności. Kolejną zaletą jest długi okres stabilności włosów. W warunkach normalnych włosy nie ulegają destrukcji [9].

Włosy to giętkie, zrogowaciałe wytwory naskórka, podobnie jak sierść ssaków, pióra ptaków i tarczki rogowe gadów. Składają się z części zewnętrznej, zwanej łodygą włosa, i ukrytego w skórze korzenia włosa. Dolny koniec włosa tworzy cebulkę, która ma u dołu zagłębienie, osadzone na łącznotkankowej unaczynionej brodawce. Brodawka jest ściśle złączona z włosem, co pozwala na jego odżywianie [10, 11]. W przeciwieństwie do innych tkanek ciała, włosy powstają stosunkowo szybko, a przy tym rosną poza skórą, co wyklucza je z procesów metabolicznych. Warstwa keratyny uniemożliwia uwalnianie wewnętrznych elementów, a także przenikanie zewnętrznych zanieczyszczeń, co zapewnia stabilny skład chemiczny włosów. Keratyna włosów wykazuje dużą skłonność do wiązania metali i metaloidów. Spowodowane to jest obecnością w niej grup tiolowych (-SH) o właściwościach chelatujących [12, 13]. Stężenie toksycznych pierwiastków we włosach może być nawet 50 razy większe niż w krwi i moczu.

Światowa Organizacja Zdrowia WHO i Agencja Ochrony Środowiska wybrały włosy jako odpowiedni materiał biologiczny do oceny wpływu metali na organizm człowieka. Analiza pierwiastkowa włosów pozwala na określenie stanu biochemicznego badanego organizmu oraz wpływu środowiska na jego funkcjonowanie. Celem przeprowadzonych przez nas badań była analiza stężeń wybranych metali ciężkich: Mn, Cu, Zn i Pb w próbkach włosów pobranych od studentów Uniwersytetu Opolskiego oraz od trójki rodzeństwa: dzieci w wieku od 2 do 13 lat.

Poniżej scharakteryzowano badane pierwiastki pod względem ich roli w organizmie. Wskazano także na czynniki chorobowe wywołujące zmiany stężeń omawianych pierwiastków w organizmie ludzkim, również we krwi, moczu i włosach. Scharakteryzowano wpływ zanieczyszczenia środowiska na zmiany składu chemicznego włosów.

Charakterystyka badanych pierwiastków

Mangan jest pierwiastkiem niezbędnym do życia. Bierze udział w procesie formowania się kości [14]. Jest kofaktorem dla arginaz, enzymów, z grupy hydrolaz, katalizujących rozpad arginianu do mocznika w cyklu ornitynowym [15]. Jest również kofaktorem enzymów wątrobowych odpowiedzialnych za reakcje na stan zapalny organizmu, dlatego zmniejszenie stężenia manganu we włosach może o nim informować [16]. Taneja i Mandal [16] przebadali w Chandigarh (północne Indie) 950 osób na obecność metali ciężkich we krwi, moczu oraz włosach. Badani zostali podzieleni według jednostki chorobowej oraz wieku, a ich wyniki porównano ze zdrową grupą kontrolną. Autorzy

wykazali jednoznacznie, że stężenie manganu we włosach i paznokciach jest silnie skorelowane. Wykazali również odwrotną korelację w stosunku do stężenia manganu w moczu. Stwierdzono, że choroby, którym towarzyszy stan zapalny, powodują wydalanie manganu wraz z moczem i obniżenie jego stężenia we włosach i paznokciach. Mechanizm tej reakcji jest związany z rolą dysmutazy ponadtlenukowej (SOD - *SuperOxide Dismutase*). SOD jest mitochondrialną metaloproteiną zawierającą w swym wnętrzu grupę prostetyczną w postaci atomu manganu. Dysmutaza ponadtlenukowa występuje w każdym mitochondrium, gdzie na skutek metabolizmu tlenowego powstają reaktywne formy tlenu (RFT). RFT powstają również w procesie fagocytozy, podczas stanu zapalnego. W reakcji zwrotnej na większe stężenie RFT organizm syntetyzuje większą ilość dysmutazy ponadtlenukowej, która następnie rozkładana jest i wydalana z organizmu wraz z „zużytym” atomem manganu. Wykazano tym samym, że analiza zawartości manganu we włosach może być pożytecznym narzędziem w profilaktyce chorób objawiających się stanem zapalnym, jak np. cukrzyca [16]. Z drugiej strony Park i in. [17] wykazali słabą korelację pomiędzy stężeniem manganu we włosach a zespołem Raevana, który jest jednym z najważniejszych kryteriów w profilaktyce cukrzycy i miażdżycy. Stwierdzono także, że poziom manganu we włosach osób chorych na cukrzycę był znacząco niższy. Powoływali się oni również na badania stwierdzające, iż suplementacja manganem dobrze wpływa na tych pacjentów [15]. Związki manganu na ogół nie są toksyczne dla osoby dorosłej. Stwierdzono jednak, że poprzez akumulację w mózgu mogą brać udział w patogenezie choroby Parkinsona [18]. Podkreślono także, że mangan powoduje uszkodzenie DNA i aberracje chromosomowe. Z kolei niedobór manganu może być przyczyną schizofrenii [18, 19]. Nierozpoznany został wpływ związków manganu na procesy rakotwórcze [20, 21]. Badania prowadzone na terenach przemysłowych nie wykazały znaczących współzależności pomiędzy stężeniem manganu w powietrzu i we włosach osób zamieszkujących te tereny [14]. Inne badania wykazały większe stężenia manganu we włosach osób zamieszkujących centralne dzielnice miasta w porównaniu do osób zamieszkujących dzielnice przemysłowe, gdzie stężenie manganu w powietrzu było dużo większe w porównaniu z centrum miasta [22]. Może to wskazywać na niezależny od zanieczyszczenia środowiska mechanizm transportu i akumulacji tego pierwiastka we włosach.

Miedź odgrywa ważną rolę w organizmie człowieka, m.in. bierze udział w procesach transportu elektronów, jest także składnikiem wielu enzymów, m.in. oksydazy cytochromowej i dysmutaz, bierze również udział w procesach krwiotwórczych. Niedobór miedzi często występuje u dzieci przedwcześnie karmionych mlekiem modyfikowanym. U osób dorosłych jej niedobór obserwuje się u chorych na osteoporozę. Duże stężenia miedzi w organizmie obserwuje się u chorych na białaczkę, raka piersi, niedoczynność tarczycy i chorobę Wilsona. Wykazano również, że 70% populacji może wykazywać objawy

deficytu tego pierwiastka. Nie wykazano statystycznie istotnych różnic w poziomie miedzi u osób różnej płci [23]. Nie udało się także jednoznacznie wykazać, że spożywanie alkoholu ma wpływ na poziom miedzi w organizmie, niejednokrotnie obserwowane zwiększanie się stężenia miedzi w organizmie tłumaczy się zmianami chorobowymi wątroby oraz ubytkiem masy ciała wskutek spożycia alkoholu [24]. Wykazano, że stężenie miedzi we włosach jest znacząco podwyższone u osób z wirusowym zapaleniem wątroby typu B i C [25]. Jest to związane ze zmniejszeniem aktywności białek, szczególnie występującej w wątrobie metalotioniny, odpowiadającej za akumulację miedzi. Z uwagi na to, że 80% przypadków wirusowego zapalenia wątroby ma postać utajoną, analiza stężenia miedzi w organizmie może być wykorzystana w badaniach przesiewowych. Zmniejszenie stężenia miedzi we włosach zachodzi u osób ze stanem zapalnym, np. reumatoidalnym zapaleniem stawów i u osób z cukrzycą [16]. Nie jest to jednak regułą. Niektóre badania wykazały, że zawartość miedzi we włosach osób posiadających wymienione jednostki chorobowe nie zmienia się lub jest nieznacznie podwyższona [15].

Cynk jest jednym z podstawowych mikroelementów niezbędnych do prawidłowego rozwoju komórek [26]. Jest składnikiem ponad 300 enzymów, biorąc udział w metabolizmie białek, tłuszczów i kwasów nukleinowych. Niedobór cynku powoduje zaburzenia w rozwoju układu kostnego, osłabia odporność organizmu, powoduje zanik płodności, depresję i choroby skóry. FAO ocenia, że 48% populacji jest narażona na jego deficyt i zaleca jego suplementację. Stwierdzono, że zmniejszenie się stężenia cynku w organizmie jest powiązane z powstawaniem większej liczby wolnych rodników, które zwiększają utlenianie lipidów, uszkadzają serce oraz cały układ naczyniowy [15]. Cynk bywa stosowany jako środek wspomagający leczenie w przypadku choroby Wilsona [27] oraz choroby Brandta [28], objawiającej się zmianami skórnymi, które znacząco się cofają już po kilku dniach od rozpoczęcia leczenia. Wykazano, że stężenie cynku we włosach dzieci zwiększa się wraz z wiekiem, do około 4 roku życia. Zmiany te są bardziej widoczne u dzieci płci żeńskiej. Po tym okresie poziom cynku we włosach u chłopców i dziewcząt wyrównuje się do około 125 $\mu\text{g/g}$, a następnie, wraz z wiekiem, maleje [29]. Stwierdzono również, że mniejsze stężenia cynku we włosach występują u dzieci z nadwagą, przy czym nie jest to powiązane z innymi wskaźnikami antropometrycznymi, takimi jak wzrost czy obwód ramienia. Ponadto stwierdzono, że zawartość cynku we włosach nie zależy od pochodzenia etnicznego. Nie wykazano również zmienności sezonowej stężenia tego pierwiastka [29, 30].

Ołów jest jednym z najlepiej przebadanych metali ciężkich pod względem toksycznego działania na środowisko i organizm człowieka. Duże stężenie ołowiu w organizmie wywołuje ołowicę, chorobę powszechną jeszcze w XIX wieku. Na ołowicę prawdopodobnie zmarli m.in. Ludwik van Bethoween i portrecista Francisco Goya. Po wprowadzeniu do sprzedaży benzyny zawierającej

tetraetylołów znacznie zwiększyło się zanieczyszczenie środowiska tym pierwiastkiem, także w skali globalnej [31]. Wyniki badań wskazują na niekorzystne oddziaływanie ołowiu na ośrodkowy układ nerwowy. Ołów hamuje także pracę nerek, aktywność enzymów wątrobowych i enzymów układu krwiotwórczego. Na ołów szczególnie narażone są młode organizmy. Wykazano, że przewlekłe narażenie dzieci nawet na małe stężenia ołowiu w powietrzu powoduje u nich zaburzenie funkcji poznawczych i trudności w nauce. U dzieci nierozwinięta jest jeszcze bariera krew-mózg, dlatego są one narażone na ołów znajdujący się w pyłach zawartych w powietrzu, a ich system pokarmowy wchłania 5-krotnie więcej ołowiu w porównaniu z osobami dorosłymi. Obecność ołowiu stwierdzono także we włosach noworodków. U wcześniaków o małej masie stężenie ołowiu we włosach wynosiło około 60% zawartości ołowiu we włosach matki. Matki stosujące suplementację z żelaza i kwasu foliowego rodziły dzieci z mniejszą zawartością ołowiu we włosach [32]. Wyniki badań wskazują, że na zawartość ołowiu we włosach dzieci mają wpływ: bliskość przebywania w pobliżu ruchliwych dróg oraz tzw. bierne palenie tytoniu [33]. Wykazano, że dzieci mieszkające w miastach miały 10-krotnie więcej ołowiu we włosach niż dzieci zamieszkujące tereny wiejskie [22]. Analizy stężenia ołowiu we włosach dzieci zamieszkujących tereny wiejskie wykazały, że stężenie ołowiu zależy również od płci dziecka [34, 35]. Ołów oddziałuje również niekorzystnie na przyswajanie przez organizm mikro- i makroelementów [36]. Badania prowadzone na myszach wskazują na destrukcyjny wpływ ołowiu na przeciwnowotworową osłonę tworzoną przez selen, przy czym sam ołów nie wykazuje właściwości kancerogennych [37].

Sposób pobierania i preparowania próbek

Próbki włosów zostały przygotowane zgodnie z obowiązującymi standardami [38, 39]. Przeznaczone do analiz próbki pobierano z części potylicznej głowy osoby biorącej udział w badaniach. Przeprowadzony wywiad wskazywał, że osoby, od których pobierano próbki włosów, były zdrowe i nie chorowały w ostatnich 3 miesiącach. Włosy wycinano blisko skóry głowy. Długość wyciętych włosów nie przekraczała 4 cm. Pobrane próbki włosów płukano w wodzie demineralizowanej o przewodności $\kappa = 0,5 \mu\text{S/cm}$ i suszono w temperaturze nieprzekraczającej 333 K. Tak przygotowane próbki były przechowywane w oznaczonych pojemnikach polietylenowych.

Tabela 1. Granice wykrywalności IDL oraz granice oznaczalności IQL charakterystyczne dla absorpcyjnego spektrometru atomowego SOLAAR 969 firmy UNICAM [41]

Table 1. The instrumental detection limits IDL and instrumental quantification limits IQL for the atomic absorption spectrometer UNICAM-SOLAAR 969 [41]

Metal	IDL	IQL
	[mg/dm^3]	
Mn	0,0016	0,029
Cu	0,0045	0,041
Zn	0,0033	0,013
Pb	0,013	0,10

Próbki włosów o masie 0,5 g były mineralizowane w mieszaninie kwasu chlorowodorowego i kwasu azotowego(V), w mineralizatorze mikrofalowym MARS-X firmy CEM [40]. Do analizy stężeń metali ciężkich w roztworach po mineralizacji wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy SOLAAR 969 firmy UNICAM.

W tabeli 1 podano progi wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr AAS.

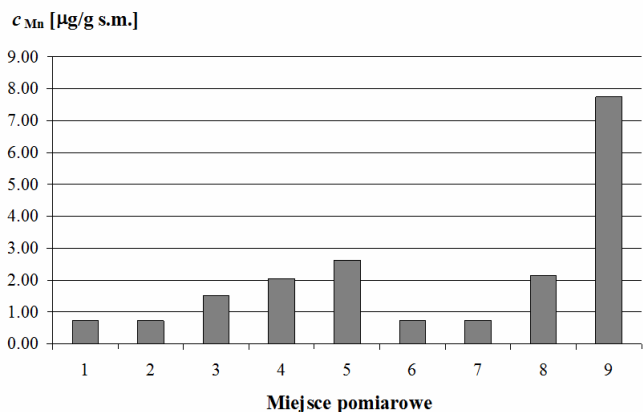
Do kalibrowania wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Wyniki badań

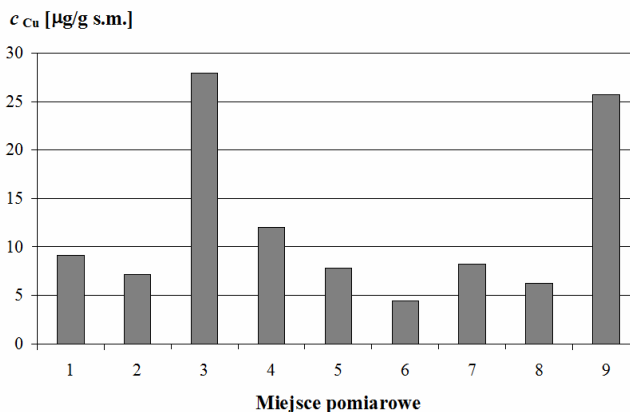
Wyniki oznaczeń metali ciężkich w próbkach włosów przedstawiono w tabeli 2 i na rysunkach 1-4.

Tabela. 2. Stężenia metali ciężkich w próbkach włosów [µg/g s.m.]
Table 2. Concentrations of heavy metals in hair samples [µg/g d.m.]

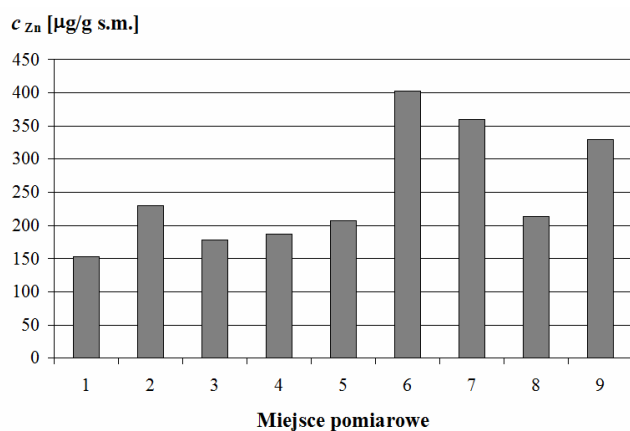
Nr próbki	Miejsce zamieszkania	Mn	Cu	Zn	Pb
1	Opole (woj. opolskie)	< 0,73	9,16	153	12,1
2	Groszowice (woj. opolskie)	< 0,73	7,14	230	< 2,5
3	Chrzastowice (woj. opolskie)	1,51	27,9	178	8,75
4	Kadłub (woj. opolskie)	2,05	12,0	187	< 2,5
5	Chrząszczyce (woj. opolskie)	2,62	7,80	207	< 2,5
6	Rudniki (woj. opolskie)	< 0,73	4,41	403	16,4
7	Dzierżonów (woj. dolnośląskie)	< 0,73	8,22	360	< 2,5
8	Lisów (woj. śląskie)	2,15	6,25	213	7,68
9	Radomsko (woj. łódzkie)	7,75	25,7	329	21,7



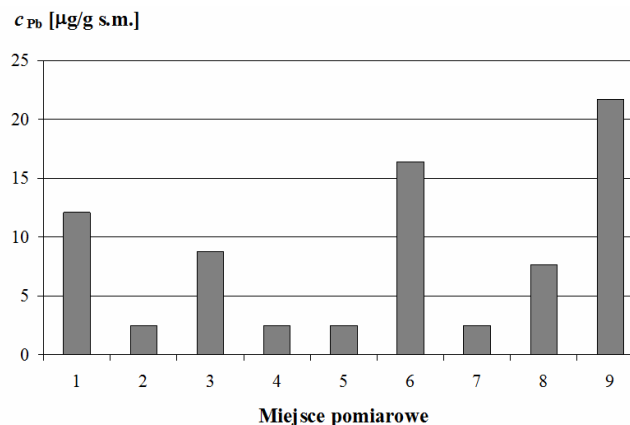
Rys. 1. Stężenie manganu [µg/g s.m.] w próbkach włosów
Fig. 1. Concentrations of manganese [µg/g d.m.] in hair samples



Rys. 2. Stężenie miedzi [µg/g s.m.] w próbkach włosów
Fig. 2. Concentrations of copper [µg/g d.m.] in hair samples



Rys. 3. Stężenie cynku [µg/g s.m.] w próbkach włosów
Fig. 3. Concentrations of zinc [µg/g d.m.] in hair samples

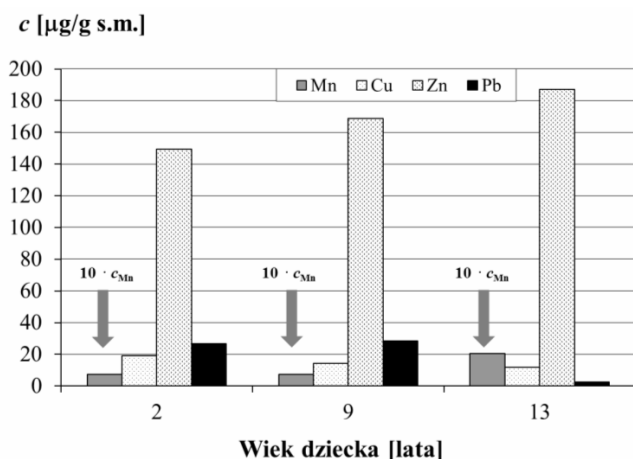


Rys. 4. Stężenie ołowiu [µg/g s.m.] w próbkach włosów
Fig. 4. Concentrations of lead [µg/g d.m.] in hair samples

Wyniki przedstawione na wykresach (rys. rys. 1-4) wskazują na pewne prawidłowości dotyczące współzależności pomiędzy stężeniem badanych analitów w próbkach włosów a zanieczyszczeniem środowiska w miejscu zamieszkania osób, od których pobrano próbki. Jak wspomniano, próbki pobierane były od osób zdrowych, dlatego nie brano pod uwagę różnic w stężeniach badanych

metali wywołanych czynnikami chorobowymi. Duże zanieczyszczenia wszystkimi analitami oznaczono we włosach osoby mieszkającej w Radomsku (próbka 9). Jakość powietrza w Radomsku ze względu na PM10 została zaklasyfikowana do klasy C. Szacuje się, że emisja miejska PM10 z Radomska w 2004 r. wynosiła 2,3% całkowitej emisji PM10 dla woj. łódzkiego. Nie bez znaczenia na poziom emisji pyłu w Radomsku ma emisja z Elektrowni Bełchatów [42]. We włosach osoby mieszkającej w miejscowości Rudniki zaobserwowano zwiększone stężenia Zn i Pb (próbka nr 6). Depozycję tych analitów na obszarach północno-wschodniej Opolszczyzny potwierdzają badania biomonitoringowe [4]. Badania te wskazują także na depozycję ołowiu w miejscach 1 i 3, ale też w miejscach 2 i 4, gdzie mieszkają osoby, u których stwierdzono bardzo małe stężenie Pb we włosach. Duże stężenia Zn ($> 125 \mu\text{g/g}$ [29]) odnotowano we wszystkich badanych próbkach włosów, co może mieć związek ze zwiększoną depozycją tego metalu w woj. opolskim oraz w ośrodkach miejskich, takich jak Dzierżonów (miejsce nr 7). Trudne do zinterpretowania jest duże stężenie miedzi we włosach osoby mieszkającej w Chrzastowicach (miejsce nr 3). Poza wymienionymi miejscami nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w stężeniach manganu i miedzi.

Na wykresie (rys. 5) przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w próbkach włosów pobranych od dzieci (rodzeństwa) w wieku 2 lata (próbka nr 1), 9 lat (próbka nr 3) i 13 lat (próbka nr 3) mieszkających w Kadłubie (miejsce nr 4).



Rys. 5. Stężenia metali ciężkich [$\mu\text{g/g s.m.}$] w próbkach włosów

Fig. 5. Concentrations of heavy metals [$\mu\text{g/g d.m.}$] in hair samples

Porównanie wyników przedstawionych na rysunku 5 z wynikami badań włosów osoby dorosłej mieszkającej w tej samej miejscowości (miejsce 4) wskazuje na zmniejszenie się stężenia miedzi we włosach wraz z wiekiem osoby oraz zwiększanie się stężenia cynku. Jak wspomniano, na obszarze woj. opolskiego rejestruje się zwiększoną depozycję cynku. U najmłodszych dzieci we włosach stwierdzono duże stężenia ołowiu, przekraczające stężenia oznaczane w pozostałych próbkach włosów (tab. 2).

Podsumowanie i wnioski

W ostatnich latach biomonitoring i bioanalitka zanieczyszczenia środowiska stają się coraz bardziej popularne. Biomarkery obecne np. we krwi czy ślinie są źródłem informacji o narażeniu organizmu na substancje toksyczne. Światowa Organizacja Zdrowia WHO i Agencja Ochrony Środowiska wybrały włosy jako odpowiedni materiał biologiczny do oceny wpływu metali na organizm człowieka.

Wyniki z przeprowadzonych badań literaturowych oraz badań własnych wskazują, że metale ciężkie zakumulowane w ludzkich włosach mogą być wskaźnikiem stanu chorobowego organizmu, ale też wskazują na ryzyko narażenia organizmu ludzkiego na zanieczyszczenia metalami ciężkimi, które wchłaniane są głównie poprzez układ trawienny i oddechowy.

Obecnie brak jest jeszcze danych dotyczących granicznych stężeń metali ciężkich w płynach biologicznych i we włosach, których przekroczenie może wskazywać na zmiany chorobowe organizmu wywołane antropopresją.

Literatura

- [1] Kowalczyk-Pecka D.: *The role of a natural population of Ariantha Arbustorum in the transfer and bioaccumulation of heavy metals in urbanized ecosystems*. Ochr. Środ. i Zasob. Natur., 2009, **41**, 22-31.
- [2] Zodl B. i Witmann K.J.: *Effects of sampling, preparation and defecation on metal concentrations in selected invertebrates at urban sites*. Chemosphere, 2003, **52**, 1095-1103.
- [3] Duffus J.H.: *Heavy metals a meaningless term?* Pure Appl. Chem., 2002, **74**(5), 793-807.
- [4] Kłos A.: *Porosty w biomonitoringu środowiska*. Studia i Monografie nr 420. Uniwersytet Opolski, Opole 2009.
- [5] Piotrowski J.K. (red.): *Podstawy toksykologii*. WNT, Warszawa 2008.
- [6] Ashraf W. Jaffar M., Anwer K. i Ehsan U.: *Age and sex-based comparative distribution of selected metals in the scalp hair of an urban population from two cities in Pakistan*. Environ. Pollut., 1995, **87**, 61-64.
- [7] Wardencki W. (red.): *Bioanalitka w ocenie zanieczyszczeń środowiska*. CEEAM, Gdańsk 2004.
- [8] Kuczyńska A., Wolska A. i Namieśnik J.: *Zastosowanie biotestów w badaniach środowiskowych*, [w:] J. Namiernik, W. Chrzanowski i P. Szpinek (red.): *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*. CEEAM, Gdańsk 2003, 668-699.
- [9] Rodziewicz A. i Łaba W.: *Keratyny i ich biodegradacje*. Biotechnologia, 2006, **73**(2), 130-147.
- [10] Bochenek A. i Reicher M.: *Anatomia człowieka. Tom V*. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2002.
- [11] Sokołowska-Pituchowa J. (red.): *Anatomia człowieka*. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2000.
- [12] Akhtar W. i Edwards H.G.M.: *Fourier-transform Raman spectroscopy of mammalian and avian keratotic biopolymers*. Spectrochim. Acta, Part A, 1997, **53**, 81-90.
- [13] Zygadlik K., Patkowaska-Sokoła B. i Dobrzański Z.: *The role and significance of sulphur in sheep*. LXXII Zjazd Polskiego Towarzystwa Zootechnicznego im. Michała Oczapowskiego, Warszawa 2007.
- [14] Chłopicka J.: *Badanie korelacji pomiędzy wybranymi metalami ciężkimi, białkami i wskaźnikami hematologicznymi u dzieci*. Zastosowanie metod statystycznych w badaniach naukowych. Tom II. Stat Soft Polska, Kraków 2003.
- [15] Kazi T.G., Afridi H.M., Kazi N., Jamali M.K., Arain M.B., Jalbani N. i Kandhro G.A.: *Copper, Chromium, Manganese, Iron, Nickel, and Zinc Levels in Biological Samples of Diabetes Mellitus Patients*. Biol. Trace. Elemen. Res., 2008, **122**, 1-18.

- [16] Taneja S.T. i Mandal R.: *Assessment of minerals in obesity-related diseases in the Chandigarh (India) population*, Biol. Trace Elemen. Res., 2008, **121**, 106-123.
- [17] Park S.B., Choi S.W. i Nam A.Y.: *Hair tissue mineral analysis and metabolic syndrome*. Biol. Trace Elemen. Res., 2009, **130**, 218-228.
- [18] Rahman Md. A., Kalam Azad M.A., Hossain Md. I., Shalahuddin Qusar M.M.A., Bari W., Begum F., Imamul Huq S.M. i Hasnat A.: *Zinc, manganese, calcium, copper, and cadmium level in scalp hair samples of schizophrenic patients*. Biol. Trace Elemen. Res., 2009, **127**, 102-108.
- [19] Pfeiffer C.C. i LaMola S.: *Zinc and manganese in the schizophrenias*. J. Orthomolecul. Psychiatry, 1983, **12**(3), 28-48.
- [20] Gerber G.B., Leonard A. i Hantson Ph.: *Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds*. Crit. Rev. in Oncology/Hematology, 2002, **42**, 25-34.
- [21] Kilic E., Saraymen R., Demiroglu A. i Ok E.: *Chromium and manganese levels in the scalp hair of normals and patients with breast cancer*. Biol. Trace Elemen. Res., 2004, **102**, 19-25.
- [22] Torrente M., Colomina M.T. i Domingo J.L.: *Metal concentrations in hair and cognitive assessment in an adolescent population*. Biol. Trace Elemen. Res., 2005, **104**, 215-221.
- [23] Koziolec T., Późniak J., Salacka A., Hornowska I. i Kotkowiak L.: *Hair copper concentration in healthy children, teenagers, and adults living in Szczecin, Poland*. Biol. Trace Elemen. Res., 2003, **93**, 47-53.
- [24] Gonzalez-Reimers E., Aleman-Valls M.V. i in.: *Hair zinc and copper in chronic alcoholics*. Biol. Trace Elemen. Res., 2002, **85**, 269-275.
- [25] Afridi H.I., Kazi T.G. i in.: *Determination of copper and iron in biological samples of viral hepatitis (A-E) female patients*. Biol. Trace Elemen. Res., 2009, **129**, 78-87.
- [26] Tan Ch., Chen H. i Xia Ch.: *The prediction of cardiovascular disease based on trace element contents in hair and a classifier of boosting decision stumps*. Biol. Trace Elemen. Res., 2009, **129**, 9-19.
- [27] Dastyh M., Procházková D., Pokorný A. i Zdražil L.: *Copper and zinc in the serum, urine, and hair of patients with Wilson's disease treated with penicillamine and zinc*. Biol. Trace Elemen. Res., 2010, **133**, 265-269.
- [28] Jamall I.S., Ally K.M. i Yusuf S.: *Acrodermatitis enteropathica zinc therapy and possible identification of a carrier state through multiple hair zinc analyses over three decades*. Biol. Trace Elemen. Res., 2006, **114**, 93-105.
- [29] Vaghri Z., Barr S., Wong H., Chapman G. i Hertzman C.: *age-based differences in hair zinc of Vancouver preschoolers*. Biol. Trace Elemen. Res., 2008, **126**, 21-30.
- [30] Rush E., Li L., Chandu V. i Whiting R.: *Hair zinc concentrations not subject to seasonal variation in adults in New Zealand*. Biol. Trace Elemen. Res., 2003, **95**, 193-201.
- [31] Brannvall M.L., Bindler R., Renberg I., Emteryd O., Bartnicki J. i Billstrom K.: *The medievell metal industry was cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in Northern Europe*. Environ. Sci. Technol., 1999, **33**, 4391-4395.
- [32] Razagui I.B.A. i Ghribi I.: *Maternal and neonatal scalp hair concentrations of zinc, copper, cadmium, and lead relationship to some lifestyle factors*. Biol. Trace Elemen. Res., 2005, **106**, 1-27.
- [33] Özden T.A., Gökçay G., Ertem H.V., Süoğlu O.D., Kılıç A., Sökücü S. i Saner G.: *Elevated hair levels of cadmium and lead in school children exposed to smoking and in highways near schools*. Clinical Biochem., 2007, **40**, 52-56.
- [34] Park H.S., Shin K.O. i Kim J.S.: *Assessment of reference values for hair minerals of Korean preschool children*. Biol. Trace Elemen. Res., 2007, **116**, 119-130.
- [35] Sanna E., Floris G. i Vallascas E.: *Town and gender effects on hair lead levels in children from three Sardinian towns (Italy) with different environmental backgrounds*. Biol. Trace Elemen. Res., 2008, **124**, 52-59.
- [36] Lech T.: *Lead, copper, zinc, and magnesium content in hair of children and young people with some neurological diseases*. Biol. Trace Elemen. Res., 2002, **85**, 111-126.
- [37] Schrauzer G.N.: *Effects of selenium and low levels of lead on mammary tumor development and growth in MMTV-infected female mice*. Biol. Trace Elemen. Res., 2008, **125**, 268-275.
- [38] Sakai T., Wariishi M. i Nishiy A.K.: *Changes in trace element concentrations in hair of growing children*. Biol. Trace Elemen. Res., 2004, **102**, 19-25.
- [39] Mikasa H., Suzuki Y., Fujii N. i Nishiyama K.: *Absorption and elution of metals on hair*. Biol. Trace Elemen. Res., 1988, **16**, 59-66.
- [40] Matusiewicz H.: *Metody rozkładu próbek na mokro w analizie śladowej*. Chem. Inż. Ekol., 2004, **11**(S4), 463-498.
- [41] Instrukcja obsługi aparatu AAS SOLAR 969 firmy UNICAM, Spectro-Lab 1997.
- [42] Program ochrony powietrza dla stref województwa łódzkiego: Piotrkowa Trybunalskiego - miasta na prawach powiatu i powiatu radomszczańskiego. NDI S.A. Sopot, EKOMETRIA Gdańsk, Gdańsk 2005.

Tomasz Olszowski^{1*}, Andrzej Kłos² i Maria Waclawek²

¹Katedra Techniki Ciepłej i Aparatury Przemysłowej
Wydział Mechaniczny
Politechnika Opolska
ul. S. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole
*email: t.olszowski@po.opole.pl

²Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole
email: aklos@uni.opole.pl

WPŁYW RUCHU SAMOCHODOWEGO NA DEPOZYCJĘ ZANIECZYSZCZEŃ W POBLIŻU SZLAKÓW KOMUNIKACYJNYCH

IMPACT ON TRAFFIC CAR DEPOSITION OF POLLUTANTS NEAR ROUTES

Abstrakt: Przedstawiono wstępne wyniki badań wpływu ruchu samochodowego na lokalne zmiany depozycji zanieczyszczeń (SO₂, NO₂, Cd, Cu, Ni, Pb i Zn) w pobliżu szlaków komunikacyjnych. Stężenia SO₂ i NO₂ oznaczano zmodyfikowaną metodą pasywną Amaya. Do oceny depozycji metali ciężkich wykorzystano lichenomonitoring aktywny, polegający na ekspozycji transplantowanych porostów w pobliżu drogi. Badania prowadzono w administracyjnych granicach miasta Opole przy obwodnicy północnej, będącej częścią drogi krajowej łączącej autostradę A4 m.in. z drogą w kierunku na Warszawę. Wykazano, że stężenia SO₂ i NO₂ w powietrzu zmniejszają się wraz z odległością od drogi. Wykazano także zwiększoną akumulację w porostach Cd, Cu i Pb.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenia komunikacyjne, monitoring pasywny, lichenomonitoring aktywny

Abstract: The initial results of investigations concerning the impact of traffic on local changes in deposition of pollutants (SO₂, NO₂, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) in the vicinity of roads were described. The SO₂ and NO₂ concentrations were determined using a modified passive Amaya method. To assess the deposition of heavy metals the active lichenomonitoring method was used which involves exposure of transplanted lichens in the vicinity of the road. The study was conducted in the administrative limits of the city of Opole in the northern beltway, which is part of the national road linking the A4 highway with the road towards Warsaw. It has been shown that the concentrations of SO₂ and NO₂ in the air decreased with distance from the road. The increased concentrations of Cd, Cu and Pb accumulated in lichens were observed.

Keywords: traffic pollution, passive monitoring, active lichenomonitoring

Postępujący rozwój cywilizacyjny od przeszło dwóch stuleci powoduje ciągłą degradację wszystkich komponentów środowiska naturalnego. Szczególnie dewastowanym elementem środowiska jest powietrze atmosferyczne. Jest to najbardziej dyspersyjna faza, a zawarte w niej toksyczne związki chemiczne migrują poprzez depozycję suchą i mokrą do pozostałych elementów środowiska.

W celu oznaczenia stężeń substancji antropogennych zawartych w powietrzu atmosferycznym wykorzystywane są metody bezpośredniej lub pośredniej analizy fizykochemicznej. Referencyjną bezpośrednią metodą pomiarową do oznaczania SO₂ jest automatyczna metoda spektrofotometrii UV [1], a do oznaczania stężeń NO₂ metoda chemiluminescencyjna [2]. Ich wadą są duże nakłady

finansowe, szczególnie w przypadku badań przestrzennych wykonywanych w wielu punktach jednocześnie. Od wielu lat do badań monitoringowych wykorzystywane są metody pośrednie (wskaźnikowe), polegające na proporcjonalnej sorpcji powietrznych polutantów na podłożu absorbera i późniejszej ich analizie przy użyciu metod chromatograficznych lub spektrofotometrycznych. Do oceny zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego SO₂ i NO₂ coraz częściej jest wykorzystywana metoda pasywna charakteryzująca się długoterminową ekspozycją próbników absorbujących [3-5]. Do oceny stężenia SO₂ i NO₂ wykorzystywane są także zmodyfikowane pasywne próbniki Amaya [3]. W Polsce Główny Inspektorat Ochrony Środowiska w około 80% korzysta z metod pasywnych [6].

Od wielu lat do oceny jakości środowiska wykorzystywane są biowskaźniki i biomonitory. Do ich głównych zalet należą: tani i niewymagający specjalnego wykształcenia sposób pobierania próbek oraz fakt, że kumulacja zanieczyszczeń jest efektem oddziaływań tylko tych czynników, które wpływają na równowagę wewnątrz organizmów (homeostazę), wskazując jednocześnie na biodostępność zanieczyszczeń. Najczęściej do oceny zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego wykorzystywane są porosty. Ich przydatność w badaniu jakości środowiska została potwierdzona przez wielu autorów, m.in. [7-9]. Grupą metod lichenomonitoringowych są metody polegające na badaniu pierwiastków śladowych zakumulowanych w strukturze porostów [10-12]. Taka analiza dostarcza wielu informacji dotyczących zanieczyszczeń emitowanych do środowiska [13], pozwala na ocenę zmian jakości środowiska [14, 15] oraz umożliwia wyznaczenie kierunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń [16]. Do badania zawartości mikro- i makropierwiastków skumulowanych w porostach wykorzystuje się instrumentalne metody analityczne, m.in. atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS) [17], spektrometrię masową (MS) [18] i instrumentalną neutronową analizę aktywacyjną (INAA) [19]. Badania lichenomonitoringowe prowadzone są metodą pasywną, która polega na oznaczaniu pierwiastków w porostach zebranych w ich naturalnym środowisku, oraz metodą aktywną, polegającą na ekspozycji porostów transplantowanych z ich naturalnego środowiska [20-22]. Porosty ekspozycje się zazwyczaj na obszarach zurbanizowanych, w miejscach, gdzie wskutek dużego zanieczyszczenia środowiska porosty nie występują [21, 23, 24].

Jednym z czynników powodujących wzbogacenie powietrza atmosferycznego m.in. w tlenki azotu, ditlenek siarki oraz niektóre metale ciężkie, np. kadm, jest transport drogowy. Ponadto wskutek ruchu samochodowego powstają lokalne zawirowania powietrza, co w efekcie powoduje wprowadzenie do atmosfery pyłów nagromadzonych w bliskiej odległości od drogi. Badania wpływu transportu drogowego na jakość powietrza atmosferycznego były wielokrotnie opisywane w literaturze, np. [25-27]. W wielu przypadkach, oprócz metod fizykochemicznych, stosowano aktywny biomonitoring [16]. Zazwyczaj tego rodzaju badania były prowadzone na obszarach miejskich i przemysłowych, na których emisja komunikacyjna stanowi jeden z elementów wpływających na jakość powietrza atmosferycznego, przy czym wykonywane były także badania dotyczące oceny wpływu szlaków transportowych na bliskie otoczenie [28].

Celem prowadzonych przez nas badań, których wstępne wyniki zaprezentowano w tej publikacji, jest ocena przydatności pasywnej metody monitoringowej Krochmala i Kaliny [3] oraz aktywnej metody lichenomonitoringowej do wyznaczania zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza wskutek ruchu samochodowego. Metodą Krochmala i Kaliny, przy użyciu próbników Amaya, oznaczano stężenia SO_2 i NO_2 , natomiast metodą lichenomonitoringową

badano stężenia wybranych metali ciężkich: Cd, Cu, Ni, Pb i Zn.

Metoda pasywna Krochmala i Kaliny polega na absorpcji SO_2 i NO_2 w roztworze trietanolaminy, którym nasączona jest powierzchnia nośnika (krążka absorbującego). Stwierdzono, że na procesy sorpcji nie mają wpływu inne składniki powietrza [3]. Po ekspozycji krążki absorbujące poddawane są analizie chromatograficznej (chromatografia jonowa). Masa zatrzymanych polutantów jest proporcjonalna do ich stężenia w powietrzu i czasu ekspozycji:

$$x = \frac{1,44 \cdot 10^5 \cdot m}{P \cdot t} \quad (1)$$

gdzie: x - stężenie SO_2 lub NO_2 w powietrzu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] w temp. 20°C i pod ciśnieniem $1,013 \cdot 10^5$ Pa, m - masa SO_2 lub NO_2 zakumulowana w absorberze [μg], t - czas ekspozycji [min], P - współczynnik wyznaczony empirycznie; dla SO_2 $P = 5,1$, dla NO_2 $P = 1,88 + 0,026 t_p$ (t_p - temperatura w $^\circ\text{C}$) [3].

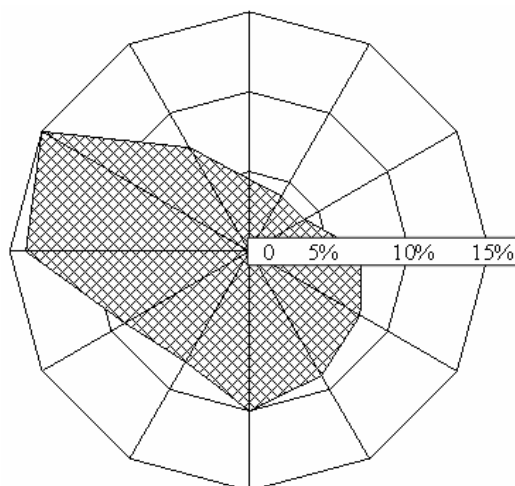
Badania porównawcze metody pasywnej z automatyczną metodą fluorescencyjną wykazały dużą zgodność wyników [4, 5].

Do badań lichenomonitoringowych wykorzystano epifityczne porosty *Hypogymnia physodes* transplantowane na naturalnym podłożu z obszaru Borów Niemodlińskich, położonych na południowy zachód od miasta Opole. W celach porównawczych metale ciężkie oznaczono także w porostach zebranych w Borach Stobrawskich, położonych na północny wschód od miasta Opole.

Badania prowadzono w administracyjnych granicach miasta Opole przy obwodnicy północnej, będącej częścią drogi krajowej łączącej autostradę A4 m.in. z drogą w kierunku na Warszawę.

Charakterystyka obszaru badań

Badania prowadzono przy obwodnicy północnej, w administracyjnych granicach wojewódzkiego miasta Opole (Makroregion 318,5 - Nizina Śląska).



Rys. 1. Róża wiatrów dla miasta Opole

Fig. 1. Wind rose for the city of Opole

Dobowe natężenie ruchu samochodowego w czasie ekspozycji to ok. 20 tys. pojazdów. Obszar charakteryzuje się klimatem umiarkowanym ciepłym, ze średnioroczną temperaturą 8,3°C i średniorocznymi opadami rzędu 650 mm. W czasie ekspozycji (od listopada do marca) opady atmosferyczne są o ok. 40% mniejsze od średniorocznych. Na rysunku 1 przedstawiono roczną różę wiatrów sporządzoną w 2007 r. dla miasta Opole przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej we Wrocławiu.

Tabela 1. Stężenia Cd, Cu, Pb i Zn w wybranych materiałach stosowanych w nawożeniu gleby

Table 1. The concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in selected materials used in the fertilization of the soil

Zawartość Cd, Pb, Cu i Zn [$\mu\text{g/g}$ s.m.] w różnych materiałach stosowanych do nawożenia gleby [29]				
Analit:	Cd	Cu	Pb	Zn
Nawozy:				
- azotowe	0,05÷9	1÷15	2÷120	1÷40
- fosforowe	0,5÷45	1÷300	4÷1000	50÷1500
- wapniowe	0,1÷15	1÷800	5÷600	16÷4000
- obornik	0,3÷0,8	2÷60	0,4÷16	15÷340
Osady ściekowe	2÷10	50÷800	2÷500	700÷2000

Obszar, na którym rozmieszczono próbki porostów i próbniki Amaya, jest pod wpływem emisji miejskiej (ok. 6 km od centrum miasta) i przemysłowej (m. in. przemysł cementowo-wapienniczy i energetyczny). Obwodnica w 80% przebiega przez tereny rolne. Lokalnie aerozol atmosferyczny może być wzbogacany w anality

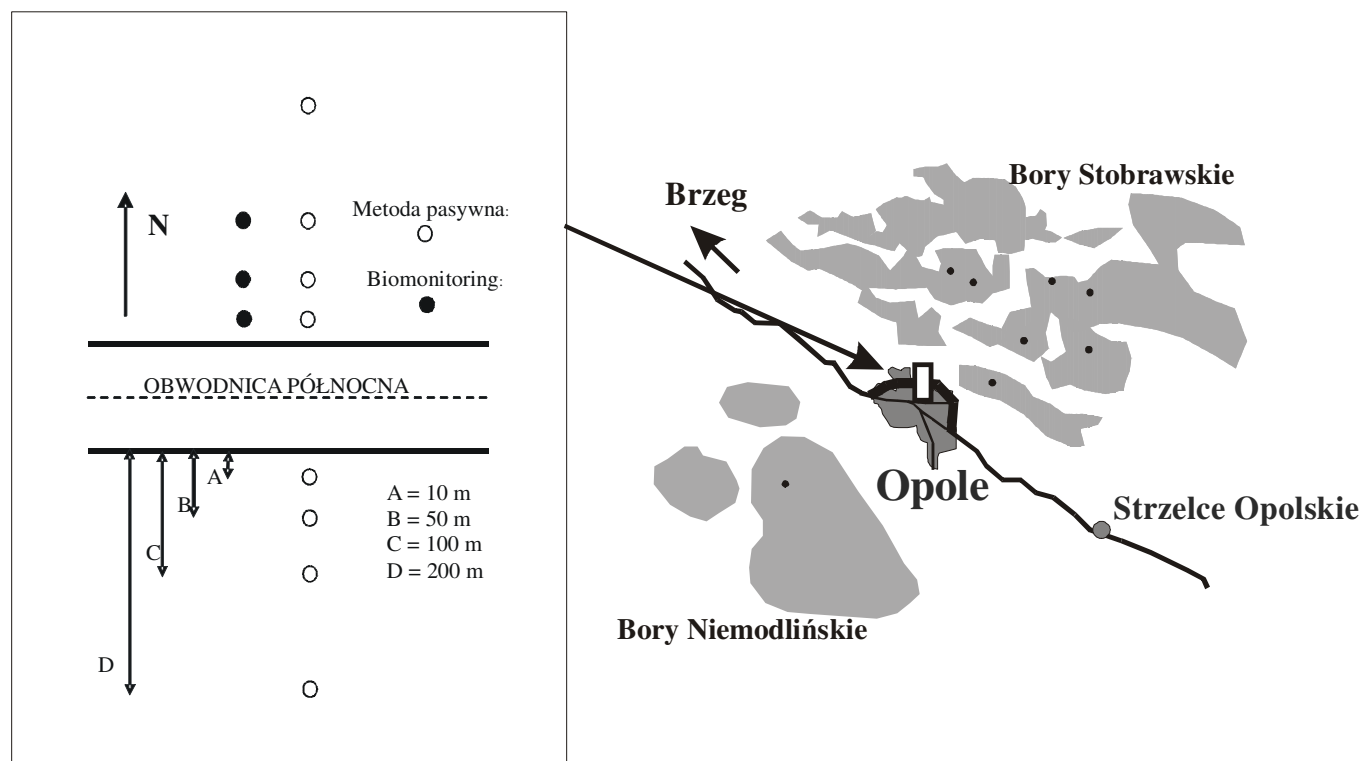
unoszone z gleby w postaci pyłu. W tabeli 1 podano stężenia Cd, Cu, Pb i Zn w wybranych materiałach stosowanych w nawożeniu gleby.

Średnia roczna depozycja Cd, Cu, Ni, Pb i Zn w powiecie opolskim w 2003 r. wynosiła kolejno w [$\text{g}/(\text{ha}\cdot\text{rok})$]: 3,0, 43, 5,9, 39, 290 [30]. Dane z lat późniejszych nie zostały opublikowane.

Przygotowanie i rozmieszczenie próbników Amaya oraz próbek porostów

Próbniki Amaya oraz próbki porostów (ok. 20 g) umieszczono na tyczkach na wysokości 150 cm, na otwartej przestrzeni w linii prostopadłej do obwodnicy (rys. 2). Na mapie zaznaczono miejsca pobierania próbek do ekspozycji w Borach Niemodlińskich oraz próbek porównawczych w Borach Stobrawskich. Przygotowane w laboratorium [3] wiązki próbników pasywnych (każda wiązka zawierała 5 krążków) po miesięcznej ekspozycji poddawano analizie, a w ich miejsce instalowano nowe wiązki.

Od strony północnej rozmieszczono próbki porostów, które ekspozowano w okresie od 08.11.2006 r. do 26.02.2007 r. Do badań biomonitoringowych wykorzystano epifityczne porosty *Hypogymnia physodes* transplantomane na naturalnym podłożu (suche gałęzie świerka i modrzewia) z obszaru Borów Niemodlińskich, położonych na południowy zachód od miasta Opole.



Rys. 2. Schemat rozmieszczenia próbek porostów i próbników Amaya

Fig. 2. Deployment diagram of lichen samples and samplers Amaya

Metody oznaczania polutantów i sposób interpretacji wyników

Stężenie metali ciężkich oznaczano w homogenizowanych 1 g próbkach porostów, przed i po okresie ekspozycji (każdorazowo badano po 7 próbek porostów). Jak wspomniano, w celach porównawczych oznaczono metale ciężkie w porostach zebranych z obszaru Borów Stobrawskich. Ekstrakcję metali ciężkich z porostów prowadzono w roztworze 2% kwasu azotowego (20 cm³), który poddano przez 10 min działaniu ultradźwięków. Skuteczność tej metody ekstrakcji w odniesieniu do porostów wykazał Balarama Krishna [31].

Ditlenki siarki i azotu oznaczano techniką chromatografii jonowej na aparacie DIONEX DX-120. Metale ciężkie oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej na aparacie SOLAAR 969 firmy UNICAM.

Akumulację metali ciężkich w porostach zinterpretowano poprzez wyznaczenie współczynnika *EC* (*exposed-to-control*). Jest to stosunek stężenia pierwiastka zakumulowanego w porostach po ekspozycji do stężenia tego pierwiastka przed ekspozycją. Wartość *EC* interpretowana jest w 5-stopniowej skali: 0÷0,25 duży ubytek analitu, 0,25÷0,75 ubytek analitu, 0,75÷1,25 brak zmian, 1,25÷1,75 akumulacja, >1,75 duża akumulacja [11, 32].

Monitoring pasywny zmodyfikowaną metodą Amaya; oznaczanie SO₂ i NO₂

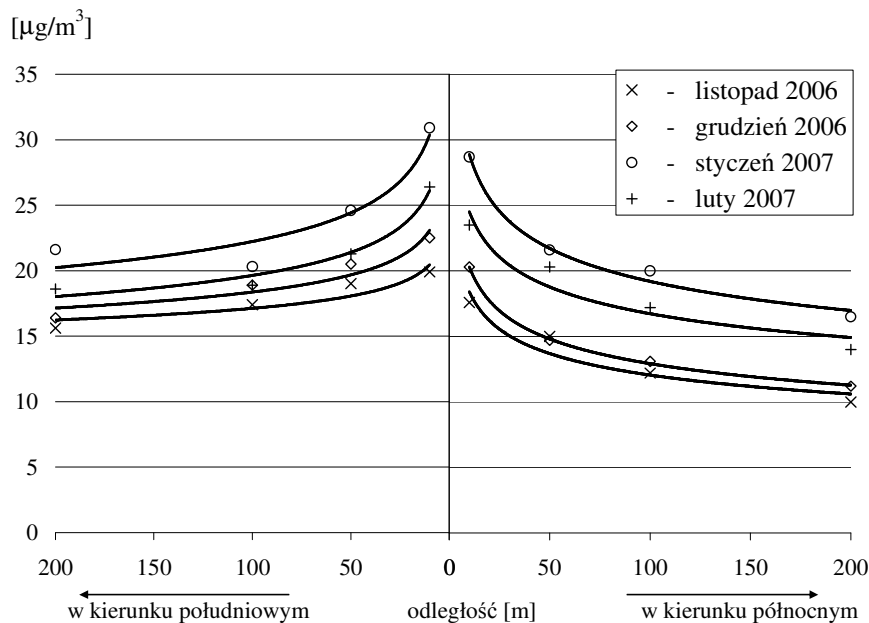
W tabeli 2 przedstawiono wyniki oznaczeń SO₂ i NO₂ w powietrzu po miesięcznych okresach ekspozycji próbników Amaya w miesiącach od listopada 2006 r. do końca lutego 2007 r.

Wyniki zebrane w tabeli 2 przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

Tabela 2. Wyniki oznaczeń SO₂ i NO₂ w powietrzu [μg/m³] po miesięcznych ekspozycjach próbników Amaya

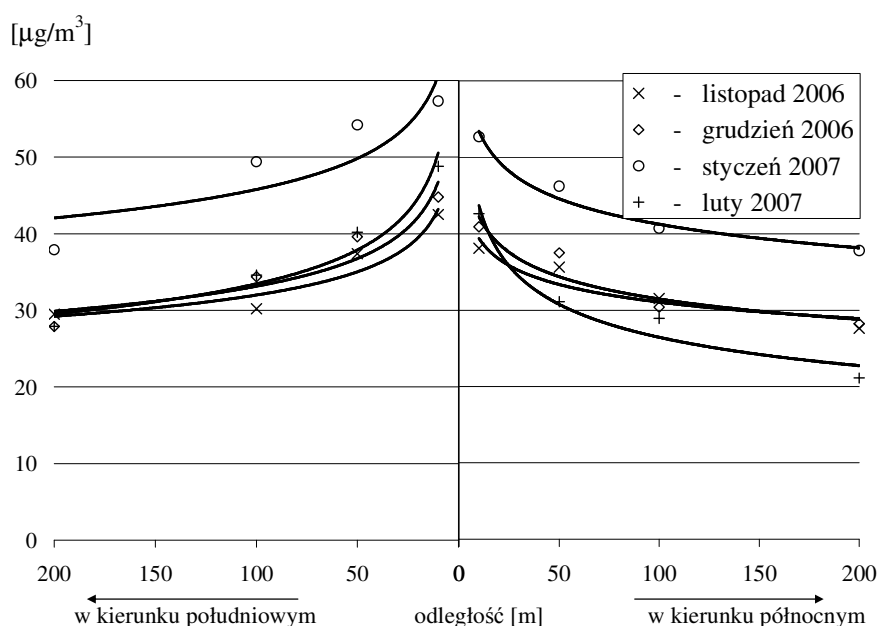
Table 2. Results of determinations of SO₂ and NO₂ in the air [μg/m³] after the monthly exhibitions samplers Amaya

Odległość od drogi [m]	SO ₂ σ < 13,3%	NO ₂ σ < 6,5%	SO ₂ σ < 13,3%	NO ₂ σ < 6,5%	SO ₂ σ < 13,3%	NO ₂ σ < 6,5%	SO ₂ σ < 13,3%	NO ₂ σ < 6,5%	
	listopad 2006		grudzień 2006		styczeń 2007		luty 2007		
w kierunku północnym									
10	17,6	38,1	20,3	40,9	28,7	52,7	23,5	42,6	
50	15,0	35,6	14,7	37,5	21,6	46,2	20,3	31,1	
100	12,2	31,5	13,1	30,4	20,0	40,7	17,2	28,9	
200	10,0	27,6	11,2	28,2	16,5	37,8	14,0	21,1	
w kierunku południowym									
10	19,9	42,5	22,5	44,8	30,9	57,3	26,4	48,8	
50	19,0	37,4	20,5	39,6	24,6	54,2	21,3	40,2	
100	17,4	30,2	18,9	34,4	20,3	49,4	18,9	34,6	
200	15,6	29,5	16,4	27,9	21,6	37,9	18,6	27,9	



Rys. 3. Stężenia SO₂ wyznaczone po miesięcznej ekspozycji próbników Amaya

Fig. 3. Concentrations of SO₂ after one month of samplers Amaya exposure



Rys. 4. Stężenia NO₂ wyznaczone po miesięcznej ekspozycji próbników Amaya

Fig. 4. NO₂ concentration determined after one month of samplers Amaya exposure

Zależności przedstawione na wykresach (rys. rys. 3 i 4) wskazują na malejące wraz z odległością od drogi stężenia SO₂ i NO₂ w powietrzu. Największe stężenia SO₂ i NO₂ odnotowano w styczniu. Prawdopodobną tego przyczyną jest zwiększenie poziomu tła, spowodowane zwiększoną emisją z palenisk domowych [33]. Dane przedstawione na wykresach wskazują także na bardziej łagodny zmiany stężeń rejestrowanych w kierunku południowym, co może mieć związek z intensywnością i kierunkiem wiatrów.

Badania lichenomonitoringowe; oznaczanie Cd, Cu, Ni, Pb i Zn

W tabeli 3 zebrano wyniki badań wybranych metali ciężkich w próbkach porostów przeznaczonych do ekspozycji. Dla porównania podano także wyniki badań metali zakumulowanych w próbkach porostów zebranych w Borach Stobrawskich, położonych w odległości ok. 20 km w kierunku północno-wschodnim od miasta Opole.

Tabela 3. Stężenia metali ciężkich zebranych w Borach Niemodlińskich i w Borach Stobrawskich [µg/g s.m.] (±σ - odchylenie standardowe)

Table 3. The concentrations of heavy metals collected in Bory Niemodlińskie and Bory Stobrawskie [µg/g d.m.] (±σ - standard deviation)

Analit	Bory Niemodlińskie (BN)	Bory Stobrawskie (BS)	BS/BN
Cd	0,8 (±0,1)	1,2 (±0,1)	1,50
Cu	6,3 (±0,5)	7,0 (±0,7)	1,33
Ni	6,4 (±0,46)	4,7 (±0,60)	1,46
Pb	10,0 (±0,78)	19,3 (±4,76)	1,74
Zn	84,6 (±6,8)	129,7 (±11,7)	1,73

W tabeli 4 zebrano wyniki oznaczeń metali ciężkich w porostach po okresie ekspozycji.

Tabela 4. Wyniki oznaczeń Cd, Cu, Ni, Pb i Zn w porostach po okresie ekspozycji [µg/g s.m.] (±σ - odchylenie standardowe)

Table 4. Results of determinations of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in lichens after exposure [µg/g d.m.] (±σ - standard deviation)

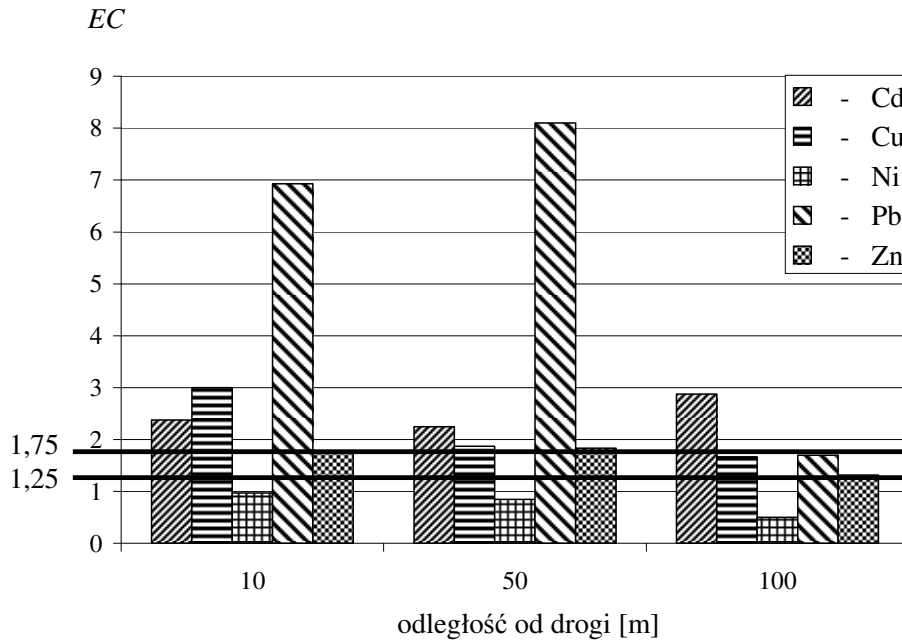
Odległość od drogi [m]	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
10	1,9 (±0,2)	18,9 (±1,5)	6,2 (±0,5)	69,3 (±5,5)	148,0 (±11,8)
50	1,8 (±0,1)	11,8 (±0,9)	5,4 (±0,4)	81,0 (±6,4)	155,3 (±12,4)
100	2,3 (±0,2)	10,5 (±0,8)	3,2 (±0,3)	17,0 (±1,3)	111,3 (±8,9)

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono graficznie wartości współczynnika EC odniesione do stężenia analitów w porostach przed okresem ekspozycji oraz do stężenia analitów w porostach rosnących w Borach Stobrawskich położonych w kierunku północno-wschodnim od miasta Opole. Na wykresach zaznaczono wartości EC, wskazujące na akumulację (1,25÷1,75) i dużą akumulację (> 1,75) analitów w okresie ekspozycji porostów.

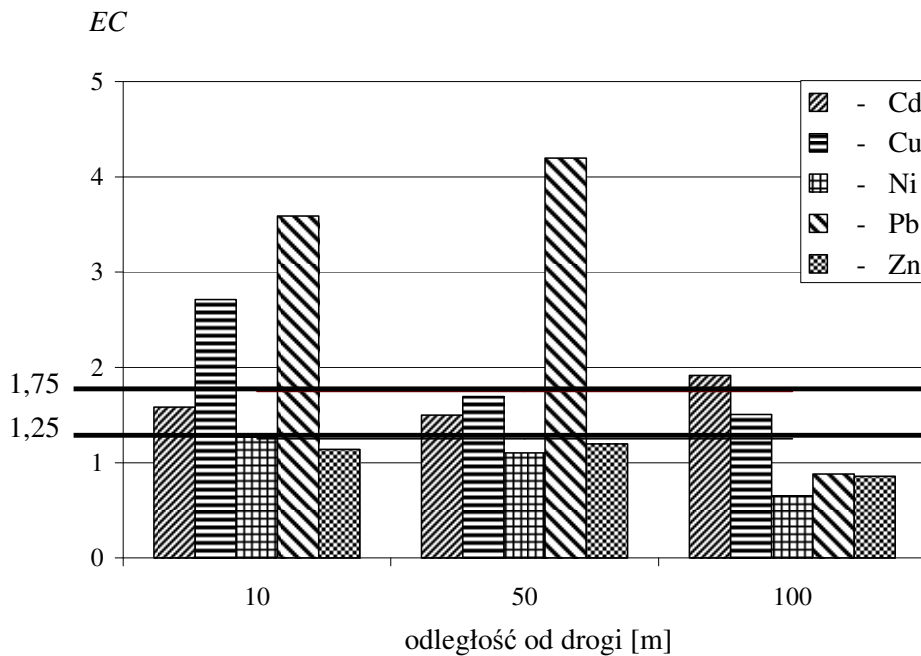
Na podstawie danych przedstawionych na rysunkach 5 i 6 można przypuszczać, że wskutek ruchu samochodowego w porostach zwiększyło się stężenie ołowiu, miedzi i kadmu. Spośród wymienionych analitów, po okresie ekspozycji, w porostach zakumulowało się najwięcej ołowiu. Jego stężenie w próbkach porostów ekspozycyjnych w odległości 10, 50 i 100 m od drogi zwiększyło się ok. 7, 8 i 2 razy (rys. 5), przy czym w porostach ekspozycyjnych w odległości 100 m stężenie ołowiu było porównywalne z jego stężeniem w porostach rosnących w Borach Stobrawskich (rys. 6). W próbkach ekspozycyjnych w odległości 10 i 50 m stężenie miedzi zwiększyło się o ok. 3 i 2 razy, podobnie w porównaniu

z porostami rosnącymi w Borach Stobrawskich. We wszystkich miejscach ekspozycji w porostach zakumulował się kadm. Jego stężenie zwiększyło się ok. 2 do 3 razy. W eksponowanych próbkach porostów w porównaniu z porostami rosnącymi w Borach Stobrawskich stężenie

kadm było także większe. Stężenia niklu i cynku są porównywalne w eksponowanych porostach i w porostach rosnących w Borach Stobrawskich (rys. 6), czego prawdopodobną przyczyną jest depozycja, niezależna od ruchu samochodowego.



Rys. 5. Współczynniki EC odniesione do stężenia analitów w porostach przed okresem ekspozycji
 Fig. 5. EC ratios related to the concentration of analytes in lichens before the period of exposure



Rys. 6. Współczynniki EC odniesione do stężenia analitów w porostach rosnących w Borach Stobrawskich
 Fig. 6. EC ratios related to the concentration of analytes in lichens growing in Bory Stobrawskie

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wskazują, że wskutek ruchu samochodowego do atmosfery uwalniane są ditlenki siarki i azotu oraz ołów, kadm i miedź, przy czym wzbogacanie aerozolu atmosferycznego metalami ciężkimi może być spowodowane lokalnymi zawirowaniami powietrza, co w konsekwencji powoduje unoszenie wraz z pyłem analitów zakumulowanych w powierzchniowych warstwach gleby.

Badania, których wyniki przedstawiono w tej publikacji, mają charakter wstępny. Odcinek obwodnicy północnej miasta Opole jest nadal monitorowany.

Literatura

- [1] Ambient air - Determination of sulfur dioxide - Ultraviolet fluorescence method. ISO/DIS 10498.
- [2] Powietrze atmosferyczne - Oznaczanie stężenia masowego tlenków azotu - Metoda chemiluminescencyjna. PN-ISO 7996:2001.
- [3] Krochmal D. i Kalina A.: *A method of nitrogen dioxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of a passive samplers and ion chromatography*. Atmos. Environ., 1997, **31**(20), 3473-3479.
- [4] Mitosek G., Walczewski J. i Tomaszewska A.M.: Wskazówki do modernizacji monitoringu jakości powietrza pod kątem dostosowania systemu do wymagań przepisów UE ze szczególnym uwzględnieniem dużych miast. Bibl. Monit. Środow., GIOŚ, Warszawa 2000.
- [5] Plaisance H., Sagnier I., Saison J.Y., Galloo J.C. i Guillermo R.: *Performances and application of a passive sampling method for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air*. Environ. Monit. Assess., 2002, **79**(3), 301-315.
- [6] Stan środowiska w Polsce na tle celów i priorytetów Unii Europejskiej. Raport wskaźnikowy - Polska 2004. GIOŚ, Warszawa 2005.
- [7] Freitas M.C., Reis M.A., Marques A.P. i Wolterbeek H.Th.: *Use of lichen transplants in atmospheric deposition studies*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2001, **249**(2), 301-315.
- [8] Conti M.E. i Cecchetti G.: *Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review*. Environ. Pollut., 2001, **114**, 471-492.
- [9] Seaward M.R.D.: *Biomonitoring of environmental pollution: an appraisal of their effectiveness*. Ecol. Chem. Eng., 2006, **13**(3-4), 193-199.
- [10] Rajfur M., Kłos A., Waclawek M. i Waclawek W.: *Heavy metals sorption in lichen Hypogymnia physodes*. Ecol. Chem. Eng., 2005, **12**(12), 1343-1351.
- [11] Kłos A., Rajfur M., Waclawek W. i Waclawek M.: *Badanie pierwiastków śladowych zakumulowanych na porostach*. Ecol. Chem. Eng., 2005, **12**(S2), 155-178.
- [12] Kłos A., Rajfur M., Waclawek M. i Waclawek W.: *Wykorzystanie porostów do oceny zanieczyszczenia obszarów leśnych metalami ciężkimi*. Proc. XV Central European Conference ECOpole'06 (19-21.10.2005, Jamrozowa Polana), Opole 2006, 207-210.
- [13] Bergamaschi L., Rizzio E., Giaveri G., Loppi S. i Gallorini M.: *Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site*. Environ. Pollut., 2007, **148**, 468-476.
- [14] Loppi S. i Frati L.: *Lichen diversity and lichen transplants as monitors of air pollution in a rural area of central Italy*. Environ. Monit. Assess., 2006, **114**, 361-375.
- [15] Plocnik H., Batic F. i Ribaric L.C.: *Monitoring of short-term heavy metal deposition by accumulation in epiphytic lichens (Hypogymnia physodes)*. J. Atmos. Chem., 2004, **49**, 223-230.
- [16] Viskari E.L., Reikila R., Roy S., Lehto O., Ruuskanen J. i Karenlampi L.: *Airborne pollutants along a roadside: Assessment using snow analyses and moss bags*. Environ. Pollut., 1997, **97**(1-2), 153-160.
- [17] Szarek-Lukaszewska M., Grodzińska K. i Braniewski S.: *Heavy metal concentration in the moss Pleurozium schreberi in the Niepołomice Forest, Poland: changes during 20 years*. Environ. Monit. Assess., 2002, **79**(3), 231-237.
- [18] Zechmeister H.G., Hagendorfer H., Hohenwallner D., Hanus-Ilmar A. i Riss A.: *Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria*. Atmos. Environ., 2006, **40**, 7720-7732.
- [19] Ermakova E.V., Frontasyeva M.V., Pavlov S.S., Povtoreiko E.A., Steignes E. i Cheremisina Ye N.: *Air pollution studies in Central Russia (Tver and Yaroslavl Regions) using the moss biomonitoring technique and neutron activation analysis*. J. Atmos. Chem., 2004, **49**, 549-561.
- [20] Sloof J.E.: *Lichens as a quantitative biomonitors for atmospheric trace-elements deposition, using transplants*. Atmos. Environ., 1995, **29**, 11-20.
- [21] Loppi S. i Corsini A.: *Diversity of epiphytic lichens and metal contents of Parmelia caperata thalli as monitors of air pollution in the town of Pistoia (C Italy)*. Environ. Monit. Assess., 2003, **86**, 289-301.
- [22] Bari A., Rosso A., Minciardi M.R., Troiani F. i Piervittori R.: *Analysis of heavy metals in atmospheric particulates in relation to their bioaccumulation in explanted Pseudevernia furfuracea thalli*. Environ. Monit. Assess., 2001, **69**, 205-220.
- [23] Fenger J.: *Urban air quality*. Atmos. Environ., 1999, **33**, 4877-4900.
- [24] Garty J., Wiessman L., Cohen Y., Karnieli A. i Orlovsky L.: *Transplanted lichens in and around the Mount Carmel National Park and the Haifa bay industrial region in Israel: Physiological and chemical responses*. Environ. Res., 2001, **A85**, 159-176.
- [25] Hoek G., Brunekreef B., Goldbohm S., Fischer P. i Van den Brandt P.A.: *Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study*. Lancet, 2002, **360**, 1203-1209.
- [26] Kakulu S.E.: *Trace metal concentration in roadside surface soil and tree bark: a measurement of local atmospheric pollution in Abuja, Nigeria*. Environ. Monit. Assess., 2003, **89**, 233-242.
- [27] Johnston W.R. i Harrison R.M.: *Deposition of metallic and organic pollutants alongside the M6 motorway*. Sci. Total Environ., 1984, **33**, 119-127.
- [28] Panek E. i Targońska J.: *The effect of plant cover and distance from the road on spatial distribution of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) concentration in roadside plants between Kraków and Zakopane*. Polish J. Environ. Stud., 2007, **16**(3B), 376-380.
- [29] Domagała-Świątkiewicz I.: *Jak zapobiegać skażeniu roślin metalami ciężkimi?* Gardener, 2003, **2**, 58-59.
- [30] Stan środowiska w województwie opolskim w roku 2003. Bibl. Monit. Środow., Opole 2004.
- [31] Balarama Krishna M.V. i Arunachalam J.: *Ultrasound-assisted extraction procedure for the fast estimation of major, minor and trace elements in lichen and moss samples by ICP-MS and ICP-AES*. Anal. Chim. Act., 2004, **522**, 179-187.
- [32] Frati L., Brunialti G. i Loppi S.: *Problems related to lichen transplants to monitor trace element deposition in repeated surveys: a case study from central Italy*. J. Atmos. Chem., 2005, **52**, 221-230.
- [33] Olszowski T.: *Distributions of SO₂ and NO₂ Concentration within administrative borders of Opole*. Polish J. Environ. Stud., 2007, **16**(3B), 371-375.

Małgorzata Ostrowska

Zakład Inżynierii Rolniczej i Środowiska
 Uniwersytet Opolski
 ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole
 email: ost-mal@wp.pl

**GLONY WSKAŹNIKOWE
 W MAŁYCH ZBIORNIKACH WODNYCH
 NA PRZYKŁADZIE WYROBISKA W BIESTRZYNNIKU**

**INDICATORY OF ALGAE IN SMALL WATER BODIES
 ON THE EXAMPLE OF AN EXCAVATION IN BIESTRZYNNIK**

Abstrakt: Przedstawiono badania mikroflory (fitobentosu i planktonu) w akwencie powstałym w wyniku wydobycia piasku w miejscowości Biestrzynnik (województwo opolskie). Wyrobisko nie jest miejscem wypoczynku i rekreacji. Było jedynie przez kilka lat udostępnione dla wędkarzy. Akwen ma dobrze rozwiniętą strefę brzegową, a w wodzie występuje wiele atrakcyjnych dla wędkarzy gatunków ryb. Pobierano próbki do badań mikroskopowych. Udział gatunków wskaźnikowych wynosił 50%. Należały one do: *Bacillariophyceae*, *Chlorophyta*, *Cyanophyceae* i *Chrysophyceae*. Wśród nich przeważały gatunki z grupy ekologicznej saproksenów. Bardzo liczne populacje w próbkach pięciostopniowej skali miały: *Cymbella ventricosa*, *Navicula radiosa*, *Cocconeis placentula*, *Nitzschia acicularis*, *Nitzschia hungarica*, *Cosmarium botrytis*. Glony należały głównie do grupy saproksenów i pojedynczo do saprofili. Badany akwen ma walory przyrodnicze, estetyczne oraz rekreacyjne.

Słowa kluczowe: fitomikrobentos, okrzemki, organizmy wskaźnikowe, jakość wody

Abstract: The paper presents the results of the researching of microflora (phytobenthos and plankton) in the water region created after extraction of sand in the locality of Biestrzynnik. The excavation is not a place for rest and recreation. It used to be available for anglers only for a period of several years. The water region has a well developed littoral zone and numerous species of fish attractive for anglers are found in its waters. Samples for microscopic examination of water were collected. The participation of indicatory species was 50%. They belonged to *Bacillariophyceae*, *Chlorophyta*, *Cyanophyceae* and *Chrysophyceae*. Among them, species from the ecological group of saproxenes were dominant. With regard to adopted 5-degree scale, *Cymbella ventricosa*, *Nitzschia hungarica*, *Navicula radiosa*, *Cocconeis placentula*, *Nitzschia acicularis*, *Cosmarium botrytis* had very large population. The algae mainly belonged to the group of saproxenes and few to saprophiles. The examined water body has natural, aesthetic and recreational values.

Keywords: phytomicrobenthos, diatoms, index organisms, water quality, physical and chemical indexes

Małe akwenty, do których należą wyrobiska po eksploatacji kruszyw, nie mają zbyt bogatej dokumentacji fykologicznej. Są to często tereny rekreacyjne lub sporadycznie akwenty służące do hodowli ryb i raków. Duży zakres badań hydrobiologicznych zbiorników wodnych dotyczy głównie jezior. Uwagę poświęca się glonom w jeziorach i stawach rybnych ze względu na ich znaczenie w hodowli ryb [1]. W tej pracy przedstawiono skład mikroflory w akwencie powstałym po wydobyciu

piasku w miejscowości Biestrzynnik (województwo opolskie, gmina Ozimek). Wyrobisko usytuowane jest w pobliżu turawskiego zbiornika retencyjnego, ok. 10 km na północny wschód od miejscowości Turawa (rys. 1).

Celem badań było określenie składu gatunkowego organizmów roślinnych w mikrobentosie i planktonie wyrobiska oraz przedstawienie charakterystyki gatunków wskaźnikowych o dużych rozmiarach populacji.



Rys. 1. Mapa terenu badań

Fig. 1. The map of research area

Charakterystyka terenu badań

Piasek w Biestrzynniku był pozyskiwany metodą odkrywkową. Badane wyrobisko wypełnione jest głównie wodą gruntową i wodami opadowymi. Jest bezodpływowe o powierzchni 2 ha, średniej głębokość 2 m i maksymalnej 4 m. Akwen znajduje się poniżej poziomu wody gruntowej, której zwierciadło jest na głębokości od 1,3 do 2,5 m p.p.t. [2]. Zbiornik otoczony jest lasem mieszanym z przewagą sosny.

Teren wyrobiska nie jest dostępny dla celów rekreacyjnych. W latach 1995-2005 zbiornik odwiedzali wyłącznie wędkarze, których wstęp i łowione ryby były kontrolowane.

Akwen ma wyraźnie rozwinięty litoral. Zasadzają go gatunki roślin naczyniowych: *Typha latifolia* i *Typha angustifolia*, *Phragmites communis*, *Glyceria aquatica*, *Acorus calamus*, *Carex sp.*, *Heleocharis palustris*, *Juncus conglomeratus*, *Juncus effusus* i *Juncus inflexus*. W wodzie dominuje *Myriophyllum sp.* oraz występuje *Potamogeton luceus* i *Potamogeton gramineus*.

Od początku lat 90. XX wieku w zbiorniku prowadzono racjonalną gospodarkę zarybieniową. Dzięki temu wprowadzono i utrzymano w akwenu atrakcyjne dla wędkarzy gatunki ryb. Należą do nich: *Scardinius erythrophthalmus*, *Rutilus rutilus*, *Ciprinus carpio*, *Abramis brama*, *Perca fluviatilis*, *Sander lucioperca*, *Esox lucius*,

Anguilla anguilla, *Leuciscus idus*, *Carassius carassius*, *Ctenopharyngodon idella*.

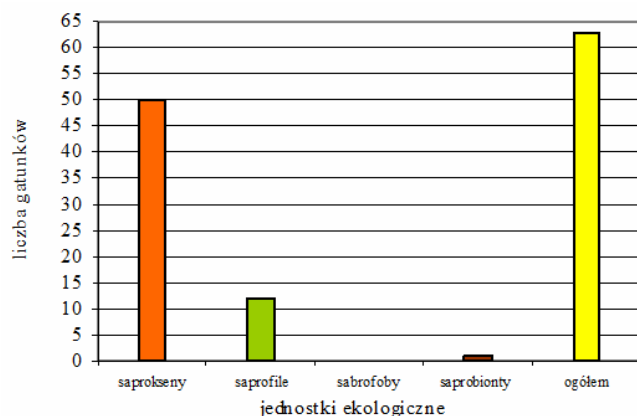
Materiał i metody

Próby planktonu i mikroentosu do badań mikroskopowych pobierano od 1997 do 2006 roku. Badania nie obejmowały całych sezonów wegetacyjnych i pozawegetacyjnych.

Mikroentos pobierano w tym samym miejscu, przy brzegu bez względu na stan wody z dna zbiornika z powierzchni około 10 cm². Plankton pobierano siatką planktonową z gazy młynarskiej nr 25, przelewając przez nią 50 dm³ wody. W laboratorium przygotowywano po 3 płynne preparaty mikroskopowe z każdej próbki. Na szkiełku przedmiotowym umieszczano 2-3 krople mułu lub próbki wody z planktonem i pokrywano roztwór szkiełkiem nakrywkowym o wymiarach 24 x 24 mm. Oznaczano gatunki, liczone poszczególne osobniki w każdym preparacie przy powiększeniu 200x i 400x. Sporządzano także stałe preparaty w celu dokładnego oznaczenia okrzemek [3-5]. Glony badano metodą jakościowo-ilościową w skali pięciostopniowej, przeglądając całe szkiełko przy powiększeniu 200x, a gatunki oznaczano według kluczy kilku autorów [3, 6-10].

Wyniki analiz

W wyniku przeprowadzonych analiz hydrobiologicznych stwierdzono występowanie w fitobentosie i planktonie badanego akwenu 126 taksonów glonów. Z ogólnej liczby wyodrębniono 63 gatunki wskaźnikowe jakości wody. Przeważały saprokseny w liczbie 50 gatunków (rys. 2).



Rys. 2. Glony wskaźnikowe w wyrobisku w Biestrzynie

Fig. 2. Indicator algae in the excavation in Biestrzynnik

Stwierdzono, że gatunki glonów wskaźnikowych należały do grup systematycznych: *Bacillariophyceae*, *Chlorophyta*, *Cyanophyceae*, *Chrysophyceae*, *Euglenophyceae* i *Dinoflagellatae*. Według przyjętej pięciostopniowej skali znaczne rozmiary populacji w próbkach miały gatunki głównie z grupy okrzemek: *Cymbella ventricosa*, *Nitzschia hungarica*, *Navicula radiosa*, *Cocconeis placentula*, *Navicula cryptocephala*, *Nitzschia acicularis*, *Nitzschia hungarica* i *Tabellaria flocculosa*. Zielenice były reprezentowane przez *Cosmarium botrytis* - gatunek szeroko rozpowszechniony i odporny na zanieczyszczenia organiczne. *Oscillatoria splendida* i *Oscillatoria tenuis* są gatunkami sinic występującymi przez cały rok w bentosie i planktonie wód stojących i płynących. *Aphanizomenon flos-aquae* to pospolita sinica tworząca w lecie zakwity w zbiornikach wodnych. *Dinobryon divergens* reprezentował grupę *Chrysophyceae*. Gatunki przedstawionych glonów wskaźnikowych należały zdecydowanie do grupy saproksenów i pojedynczo do saprofilii.

W badanym zbiorniku na 13 taksonów wskaźnikowych *Chlorophyta* przypadało 6 gatunków wskaźnikowych z grupy *Chlorococcales*, co stanowiło 46% ogólnej liczby tej grupy glonów. Występowanie gatunków z rzędu *Chlorococcales* może być związane z większym stężeniem związków azotu w wodzie [11].

Kilka gatunków okrzemek jest uznawanych za indykatory dobrego natlenienia wody. Są to zwłaszcza gatunki z rodzaju *Cymbella* i *Fragilaria* [3, 6, 8, 12]. W próbkach były obecne gatunki wskazujące na dobre

natlenienie wody w akwenu: *Meridion circulare*, *Cymbella cistula*, *Fragilaria construens*, *Cymbella ventricosa*, *Diatoma vulgare*, *Diatoma elongatum*, *Navicula radiosa* i *Fragilaria capucina*.

Wśród gatunków glonów występujących głównie w wodach zanieczyszczonych oznaczono przedstawicieli: *Euglena*, sinice z rodzaju *Oscillatoria* oraz gatunki okrzemek *Nitzschia acicularis* i *Nitzschia palea*. Gatunki te nie tworzyły dużych populacji.

Podsumowanie

Zinventaryzowano i porównano podstawowe taksony wskaźnikowych glonów bentosowych i planktonowych. Największą liczbę rodzajów i gatunków oznaczono wśród *Chlorophyta* i *Bacillariophyceae*. Glony wskaźnikowe o znacznych rozmiarach populacji w akwenu wg skali szacunkowej to: *Cosmarium botrytis*, *Nitzschia acicularis*, *Cymbella ventricosa*, *Navicula radiosa*, *Nitzschia hungarica*, *Cocconeis placentula*, *Navicula cryptocephala*, *Tabellaria flocculosa*, *Dinobryon divergens*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Oscillatoria splendida* i *Oscillatoria tenuis*. Należały one głównie do saproksenów.

Udział gatunków wskaźnikowych przede wszystkim z grupy ekologicznej saproksenów wynosił 50%. Na podstawie składu gatunkowego glonów i wartości wskaźnikowej tych organizmów wstępnie można uznać wody badanego zbiornika za mało zanieczyszczone. W celu jednoznacznego określenia jakości wody w wyrobisku analizy fykologiczne należy połączyć z badaniami fizykochemicznymi wody.

Badany akwen ma walory przyrodnicze, estetyczne oraz rekreacyjne. Wydaje się celowe uwzględnianie tego typu ekosystemów wodnych w badaniach hydrobiologicznych.

Literatura

- [1] Bucka H., Wilk-Woźniak E. i Pająk G.: Materiały z 52. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Botanicznego. Poznań 2001.
- [2] Projekt techniczny: Projekt rekultywacji składowiska odpadów komunalnych w Biestrzynie, gmina Ozimek. WAMECO s.c., Wrocław 1996.
- [3] Kawecka B.: Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych. WN PWN, Warszawa 1994.
- [4] Rakowska B.: Studium różnorodności okrzemek ekosystemów wodnych Polski niżowej. Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2001.
- [5] Rakowska B.: Kosmos, 2003, 52(2-3), 307-314.
- [6] Hindak F.: Sładkowodne riasy. SPN, Bratislava 1978.
- [7] Kadłubowska J.Z.: Zarys algologii. PWN, Warszawa 1975.
- [8] Siemińska J.: Flora słodkowodna Polski: Bacillariophyceae, Okrzemki. PWN, Warszawa 1964.
- [9] Starmach K.: Plankton roślinny wód słodkich. Metody badania i klucze do oznaczania gatunków występujących w wodach Europy Środkowej. PWN, Warszawa-Kraków 1989.
- [10] Turoboyski L.: Hydrobiologia techniczna. PWN, Warszawa 1979.
- [11] Spodnievska I.: *Formy azotu i fosforu w wodzie a wymagania pokarmowe glonów*. Wiad. Ekol., 1973, XIX(3), 238-244.
- [12] Schoeman F.R.: A systematical and ecological study of the diatom flora of Lesotho with special reference to the water quality. V.Z. Printers, Pretoria 1973.

Małgorzata Rajfur^{1*}, Andrzej Kłos¹ i Maria Waclawek¹

Zakład Badań Fizykochemicznych
Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole
tel. 77 401 60 42
*email: mrajfur@o2.pl

BIOAKUMULACJA METALI CIĘŻKICH W WYBRANYCH ELEMENTACH BIOTY ŁOWISKA LEŚNEGO W POKRZYWNEJ (WOJ. OPOLSKIE, PL)

BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN SELECTED ELEMENTS OF BIOTA FOREST FISHER IN POKRZYWNA (OPOLE PROVINCE, PL)

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań dotyczących akumulacji metali ciężkich: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb przez elementy bioty: glony *Spirogyra* sp., moczarkę kanadyjską (*Elodea canadensis* Michx.) i rzęsę drobną (*Lemna minor* L.), zasiedlające wody Łowiska Leśnego w Pokrzywnej, w województwie opolskim (PL). Wyniki porównano ze stężeniami badanych analitów w wodach jeziora. Stwierdzono, że pod względem zdolności do bioakumulacji metali ciężkich badane rośliny wodne można uszeregować w kolejności: *Spirogyra* sp. \approx *Elodea canadensis* Michx. > *Lemna minor* L. Wyznaczone współczynniki bioakumulacji (BCF), będące porównaniem stężeń analitów w roślinie i w wodzie, w której wegetują, wskazują na bardzo dobre właściwości akumulacyjne badanych roślin.

Słowa kluczowe: *Spirogyra* sp., *Elodea canadensis* Michx., *Lemna minor* L., metale ciężkie, biomonitoring, współczynnik biokoncentracji BCF

Abstract: The results of investigations concerning accumulation of heavy metals: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in biota components: algae *Spirogyra* sp., *Elodea canadensis* Michx. and *Lemna minor* L. were shown. The samples of plants investigated were taken from waters of Forest Fishery lake in Pokrzywna, in Opole province (PL). The results were compared with concentrations of analytes determined in waters of the lake. It was found that ability of heavy metals bioaccumulation in aquatic plants can be arranged in the order: *Spirogyra* sp. \approx *Elodea canadensis* Michx. > *Lemna minor* L. Values of the calculated bioaccumulation factors (BCF), which shows ratio of analytes concentrations in plant and in water, show very good accumulation abilities of the plants' studied.

Keywords: *Spirogyra* sp., *Elodea canadensis* Michx., *Lemna minor* L., heavy metals, biomonitoring, bioconcentration factor BCF values

Zgodnie z Dyrektywą 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r., ustanawiającej ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (DzU WE L 327 z 22.12.2000, s. 1) w ustawodawstwie polskim wprowadzono zmiany dotyczące sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych [1] oraz form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych [2]. Jednym z elementów nowego sposobu klasyfikacji jest ocena stanu ekologicznego wód powierzchniowych, polegająca m.in. na rozpoznaniu obecności i liczności fitoplanktonu, fitobentosu oraz makrofitów zasiedlających badane wody.

Oprócz cech wskaźnikowych organizmy te mają zdolność do akumulacji zanieczyszczeń, szczególnie metali ciężkich [3]. Opisane w literaturze badania prowadzone

z wykorzystaniem roślin wodnych wskazują na ich praktyczne zastosowanie np. do biomonitoringu zanieczyszczenia wód powierzchniowych [4-12], a także w fitoremediacji [13, 14].

Badania biomonitoringowe z wykorzystaniem glonów prowadzono m.in. w Brazylii (monitorowano wody Zatoki Sepetiba [15-17], Zatoki Guanabara i Zatoki Ribeira [15]), w Chinach (monitorowano wody Morza Południowo-Chińskiego u wybrzeża wyspy Hong Kong [18, 19]), w Malawi (cieki wodne w pobliżu miasta Blantyre, wschodnia Afryka [20]), w Turcji (monitorowano zanieczyszczenie metalami ciężkimi wód jeziora Sariyar [21] i rzeki Tygrys [22]), we Włoszech (wody Morza Tyrreńskiego w Zatoce Gaeta [23]) oraz w Wielkiej Brytanii, gdzie wykorzystano glony do monitoringu wód Morza Północnego [24].

Przykładami badań biomonitoringowych z wykorzystaniem *Elodea canadensis* są badania prowadzone m.in. w Polsce (monitorowano wody rzek zlewni Odry) [3, 4], w Czechach (w latach 1992-1994 monitorowano wody rzek zlewni Morawy) [5], w Mołdawii (dokonano oceny zanieczyszczenia ręką wód Dniestru) [6], w Finlandii (badano wody jezior Vesijärvi i Pääjärvi) [7] i w Nowej Zelandii (monitorowano rzeki i jeziora w Strefie Wulkanicznej Taupo) [8]. *Lemna minor* L. była natomiast próbnikiem zanieczyszczenia wód w badaniach prowadzonych m.in. w Chorwacji [25], w Brazylii [26] i w Polsce [27].

Celem badań, których wyniki zaprezentowano w tym artykule, była ocena właściwości sorpcyjnych roślin wodnych: *Spirogyra* sp., *Elodea canadensis* Michx. i *Lemna minor* L. W roślinach porastających wody Łowiska Leśnego w Pokrzywnie porównywano stężenia: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb. Wyznaczono także współczynnik biokoncentracji BCF (*Bioconcentration factor*) [28], określając w ten sposób zdolność wybranych elementów bioty do akumulowania metali ciężkich.

Charakterystyka badanych organizmów

Głony należą do grupy roślin plechowych. Znanych jest ponad 20 000 gatunków glonów. Ze względu na występowanie w bardzo zróżnicowanych warunkach i dużą odporność na czynniki fizykochemiczne należą do pionierów zasiedlających nowe środowiska, a ich wskaźnikowe właściwości są wykorzystywane w biomonitoringu wód. Skrętnica (*Spirogyra* sp.) jest słodkowodnym, wielokomórkowym, nitkowatym glonem należącym do gromady *Chlorophyta* (zielenice) i klasy *Conjugatae* (sprzężnice) [29, 30].

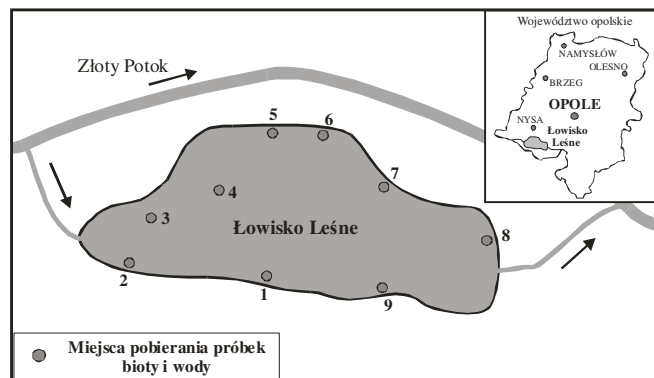
Moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis* Michx.) to gatunek rośliny wodnej należący do gromady *Magnoliophyta* (Okrytonasienne) i klasy *Monocots* (Jednoliścienne), pochodzący z Ameryki Północnej. W Europie Środkowej jest obecnie jedną z najbardziej pospolitych roślin wodnych. Jest rośliną o bardzo szerokiej tolerancji ekologicznej, występuje we wszystkich rodzajach wód z wyjątkiem wód słonych i skrajnie ubogich w substancje organiczne [31, 32].

Rzęsa drobna (*Lemna minor* L.) jest jedną z najmniejszych na świecie roślin naczyniowych. Należy do gromady *Magnoliophyta* (Okrytonasienne) i klasy *Monocots* (Jednoliścienne). Występuje powszechnie na prawie całej kuli ziemskiej. Tak jak moczarka kanadyjska jest rośliną wieloletnią [31, 32].

Sposoby pobierania i preparowania próbek bioty i wody

Próbki bioty: *Spirogyra* sp., *Elodea canadensis* Michx. i *Lemna minor* L. (próbki zintegrowane [33]) oraz wody pobrano z Łowiska Leśnego w Pokrzywnie (południowo-zachodnia Polska - N 50° 17' 9,756'', E 17° 28' 12, 6''), w sierpniu 2009 r. Zbiornik, z którego pobierano próbki, jest małym (ok. 1,5 ha) zbiornikiem

przepływowym, zasilanym wodami Złotego Potoku. Miejsca pobierania próbek zaznaczono na mapie (rys. 1).



Rys. 1. Miejsca pobierania próbek bioty i wody z Łowiska Leśnego w Pokrzywnie

Fig. 1. Locations of samples biota and water uptake from the Pokrzywna Forest Fishery

Próbki pobierano w odległości do 2,0 m od linii brzegowej jeziora, w strefie litoralnej, oraz w otwartej toni wodnej (strefa pelagialna). Badaniom poddano próbki pobrane z 9 miejsc. Próbki roślin przeznaczone do analiz oczyszczano z zanieczyszczeń mechanicznych, suszono w temperaturze 373 K i homogenizowano w moździerzu agatowym. Zhomogenizowane próbki o masie 0,5 g były mineralizowane w mieszaninie kwasu chlorowodorowego i kwasu azotowego(V), w mineralizatorze mikrofalowym MARS-X firmy CEM [34].

Z miejsc, z których pobierano próbki roślin, pobrano także próbki wody. Pobierano je z warstwy epilimnionu, tj. warstwy powierzchniowej wody, dobrze wymieszanej, natlenionej i stosunkowo cieplej: 291 K. Próbki po przewiezieniu do laboratorium były przenoszone na układ filtracyjny w celu odseparowania zanieczyszczeń stałych. W tak przygotowanych próbkach po zakwaszeniu kwasem azotowym(V) i 8-krotnym zateżeniu oznaczono metale ciężkie.

Do oznaczania metali ciężkich wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy SOLAAR 969 firmy UNICAM, produkcji Thermo Electron Corporation, USA.

Zapewnienie i kontrola jakości

Tabela 1. Granice wykrywalności (IDL) oraz granice oznaczalności (IQL) charakteryzujące spektrometr SOLAAR 969

Table 1. The instrumental detection limits (IDL) and instrumental quantification limits (IQL) for the spectrometer SOLAAR 969

Metal	IDL [mg/dm ³]	IQL [mg/dm ³]
Mn	0,0016	0,029
Fe	0,0043	0,06
Ni	0,008	0,063
Cu	0,0045	0,041
Zn	0,0033	0,013
Cd	0,0028	0,032
Pb	0,013	0,10

W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr SOLAAR 969 [35]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

W tabeli 2 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 plankton i BCR-482 lichen, wytwarzanych przez Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium.

Tabela 2. Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analitów w BCR-414 plankton i BCR-482 lichen

Table 2. Comparison of measured and certified concentrations in BCR-414 plankton and in BCR-482 lichen

Metal	BCR-414 plankton		AAS		Dev. *
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Mn	299	12	276	15	-7,7
Fe	1,85	0,19	1,74	0,21	-5,9
Ni	18,8	0,8	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	29,5	1,3	27,8	1,9	-5,8
Zn	112	3	103	4	-8,0
Cd	0,383	0,014	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	3,97	0,19	3,7	0,3	-6,8
Metal	BCR-482 lichen		AAS		Dev. *
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Mn	33,0	0,5	31,2	0,8	-5,5
Fe	804	160	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	2,47	0,07	2,16	0,32	-13
Cu	7,03	0,19	6,54	0,18	-7,0
Zn	100,6	2,2	93,9	2,5	-6,7
Cd	0,56	0,02	0,52	0,04	-7,1
Pb	40,9	1,4	37,6	0,9	-7,6

* Względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100\% \cdot (c_z - c_c) / c_c$

n.d. - nie oznaczano

Wyniki i ich interpretacja

Średnie stężenia metali ciężkich oznaczonych w próbkach roślin wodnych: *Spirogyra* sp. ($c_{\text{śred. glony}}$), *Elodea canadensis* Michx. ($c_{\text{śred. moczarzka}}$) i *Lemna minor* L. ($c_{\text{śred. rzęsa}}$) pobranych z 9 miejsc pomiarowych przedstawiono w tabeli 3. W tabeli podano także wartości odchylenia standardowego $\pm s$.

Tabela 3. Średnie stężenia metali ciężkich w próbkach roślin wodnych [mg/kg s.m.]

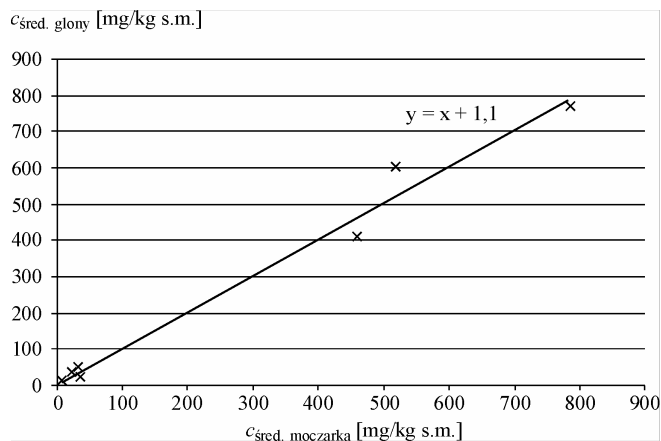
Table 3. Mean concentrations of heavy metals in aquatic plants [mg/kg d.m.]

Parametr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
<i>Spirogyra</i> sp.							
$c_{\text{śred. glony}}$	$7,7 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	41	21	$4,0 \cdot 10^2$	6,1	34
$\pm s$	$4,9 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^2$	34	11	$2,3 \cdot 10^2$	3,0	21
<i>Elodea canadensis</i> Michx.							
$c_{\text{śred. moczarzka}}$	$7,8 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^2$	31	37	$4,6 \cdot 10^2$	7,0	25
$\pm s$	$5,8 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^2$	17	20	$2,4 \cdot 10^2$	3,0	11
<i>Lemna minor</i> L.							
$c_{\text{śred. rzęsa}}$	$5,4 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^2$	67	18,2	$4,5 \cdot 10^2$	7,5	32
$\pm s$	$3,2 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^2$	62	8,0	$2,2 \cdot 10^2$	5,0	14

Wartości $\pm s$ wskazują na duże zróżnicowanie stężeń badanych analitów w próbkach pobranych z różnych miejsc jeziora. Różnice te mogą wynikać z niejednorodnego składu

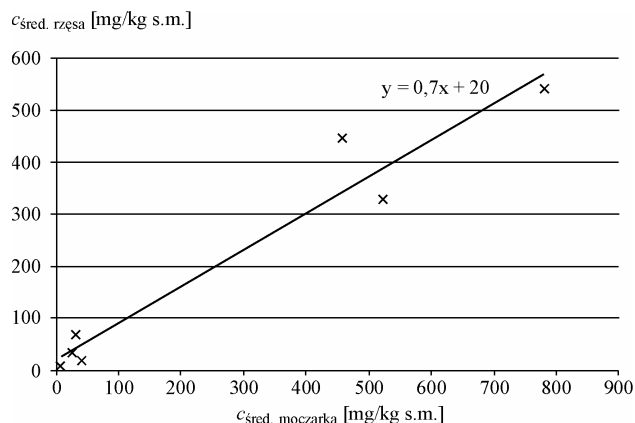
wody. Łowisko Leśne jest zbiornikiem przepływowym, a wymiana wody następuje głównie wzdłuż środkowej części jeziora. Nie bez znaczenia są też miejsca nagromadzenia osadów dennych.

Na wykresach (rys. rys. 2 i 3) porównano średnie stężenia analitów zakumulowanych w badanych próbkach.



Rys. 2. Porównanie średnich stężeń metali ciężkich zakumulowanych w moczarce kanadyjskiej (*Elodea canadensis* Michx.) i glonach *Spirogyra* sp.

Fig. 2. Comparison of heavy metals mean concentrations accumulated in *Elodea canadensis* Michx. and *Spirogyra* sp.



Rys. 3. Porównanie średnich stężeń metali ciężkich zakumulowanych w moczarce kanadyjskiej (*Elodea canadensis* Michx.) i rzęsie (*Lemna minor* L.)

Fig. 3. Comparison of heavy metals mean concentrations accumulated in *Elodea canadensis* Michx. and *Lemna minor* L.

Wyniki przedstawione na wykresach wskazują, że pod względem zdolności do bioakumulacji metali ciężkich badane rośliny wodne można uszeregować: *Spirogyra* sp. \approx *Elodea canadensis* Michx. $>$ *Lemna minor* L.

W tabeli 4 zestawiono średnie stężenia metali ciężkich oznaczone metodą AAS w próbkach wody pobranych z miejsc, w których pobierano próbki roślin.

Tabela 4. Średnie stężenie metali ciężkich w próbkach wody [mg/dm³]

Table 4. Mean concentrations of heavy metals [mg/dm³] in water samples

Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
0,061	0,066	0,016	<0,005	0,032	<0,004	<0,025

Porównanie uzyskanych wyników z wartościami granicznymi chemicznych wskaźników jakości według kategorii jednolitych części wód powierzchniowych [1] wskazuje, że stężenia niklu, miedzi i cynku nie przekraczają wartości granicznych. Zgodnie z rozporządzeniem ministra środowiska, wartości graniczne dla kadmu i ołowiu (oraz ich związków) wynoszą odpowiednio $0,00045 \pm 0,0015 \text{ mg/dm}^3$ (w zależności od twardości wody) i $0,0072 \text{ mg/dm}^3$. Wartości te są znacznie mniejsze niż granice oznaczalności zastosowanej metody analitycznej, które wynoszą odpowiednio $0,004$ i $0,025 \text{ mg/dm}^3$. Rozporządzenie to nie klasyfikuje wód powierzchniowych pod względem zawartości żelaza i manganu.

W celu oceny właściwości bioakumulacyjnych badanych roślin wodnych wyznaczono współczynnik biokoncentracji (Bioconcentration Factor - BCF) [28]:

$$BCF = c_{x,r}/c_{x,w}$$

gdzie: x - Mn, Ni, Cu, Cd i Pb, $c_{x,r}$ [mg/kg s.m.] - stężenie metalu w roślinie, $c_{x,w}$ [mg/dm³] - stężenie metalu w wodzie.

Wartości współczynnika BCF > 1000 wskazują na bardzo dobre właściwości akumulacyjne metali ciężkich w danych elementach bioty (np. w roślinach wodnych: *Hydrocotyle umbellata* [36] i *Eichhornia crassipes* [37], zooplanktonie [28, 38] oraz w glonach [39]), a także na możliwość ich zastosowania w biomonitoringu oraz w efektywnej fitoremediacji [36].

W tabeli 5 zestawiono obliczone wartości współczynnika BCF, wskazujące na właściwości akumulacyjne badanych roślin. Współczynniki BCF wyznaczono dla średnich stężeń metali ciężkich zakumulowanych w roślinach oraz w wodzie.

Tabela 5. Wartości BCF obliczone dla średnich stężeń analitów zakumulowanych w roślinach i w wodzie

Table 5. The BCF values calculated from the mean concentrations of analytes accumulated in plants and in water

Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	BCF _{sr.}
<i>Spirogyra</i> sp.							
12590	9090	2568	> 4200	12531	> 1527	> 1372	> 6268
<i>Elodea canadensis</i> Michx.							
12803	7833	1937	> 7340	14343	> 1750	> 1008	> 6716
<i>Lemna minor</i> L.							
8885	5106	4187	> 3640	13906	> 1875	> 1296	> 5556

Wyznaczone średnie wartości współczynników biokoncentracji: $BCF_{sr.} = (\sum BCF_x) / 7$, gdzie x: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb, wskazują na bardzo dobre właściwości sorpcyjne badanych roślin. Na uwagę zasługują duże wartości BCF wyznaczone dla glonów *Spirogyra* sp., występujących w badanym zbiorniku tylko okresowo, co z kolei wskazuje, że glony mogą być dobrym próbnikiem do bieżącej oceny zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi.

Na różną biodostępność w stosunku do oznaczanych metali ciężkich może mieć wpływ forma występowania analitu, stężenie i okres narażenia rośliny na jego działanie, komórkowa dystrybucja metalu, formy magazynowania i detoksykacji metalu, interakcje z innymi związkami obecnymi w komórce oraz cechy gatunkowe (np. zdolności adaptacyjne) [40].

Podsumowanie i wnioski

Biomonitoring staje się coraz bardziej popularną metodą, służącą do oceny zanieczyszczenia różnych ekosystemów, w tym wodnych. Podstawową zaletą biomonitoringu jest tani i niewymagający specjalnego wykształcenia sposób pobierania próbek oraz to, że biomonitory akumulują biodostępne formy zanieczyszczeń.

Celem prowadzonych badań była ocena właściwości sorpcyjnych wybranych roślin wodnych: glonów *Spirogyra* sp., moczarki kanadyjskiej (*Elodea canadensis* Michx.) i rzęsy drobnej (*Lemna minor* L.). Wyniki przedstawione na wykresach (rys. 2 i 3) wskazują na liniowe współzależności średnich wartości stężeń badanych analitów zakumulowanych w roślinach, przy czym wyznaczone odchylenia standardowe dla serii stężeń metali w próbkach pobranych z 9 miejsc w większości oznaczeń przekraczają 50% wartości średniej (tab. 3). Może to świadczyć o niejednorodnym składzie chemicznym wody w jeziorze, ale też o dużej niepewności metody analitycznej. Pod względem zdolności do akumulacji metali ciężkich badane rośliny można uszeregować: *Spirogyra* sp. \approx *Elodea canadensis* Michx. > *Lemna minor* L.

Jedną z wymaganych cech biomonitorów jest tolerancja na zanieczyszczenia. Z przeprowadzonych badań wynika, że badane rośliny wodne charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w odniesieniu do metali ciężkich. Wyznaczone współczynniki biokoncentracji (tab. 5) wskazują, że stężenia metali w 1 g s.m. badanych roślin kilkukrotnie przekraczają stężenia metali w 1 dm³ wody. Właściwości te mogą zostać wykorzystane także w procesach fitoremediacji.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (DzU z 2008 r., Nr 162, poz. 1008).
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2009 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych (DzU z 2009 r., Nr 81, poz. 685).
- [3] Rajfur M., Klos A. i Waclawek M.: *Application of alga in biomonitoring of the Large Turawa Lake*. Environ. Monit. Assess. 2010, wysłane do druku.
- [4] Samecka-Cymerman A. i Kempers J.: *Heavy metals in aquatic macrophytes from two small rivers polluted by urban, agricultural and textile industry sewages SW Poland*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2007, **53**, 198-206.
- [5] Žáková Z. i Kočková E.: *Biomonitoring and assessment of heavy metal contamination of streams and reservoirs in the Dyje/Thaya River basin, Czech Republic*. Water Sci. Technol., 1999, **39**(12), 225-232.
- [6] Munteanu V. i Munteanu G.: *Biomonitoring of mercury pollution: A case study from the Dniester River*. Ecol. Indic., 2007, **7**, 489-496.
- [7] Kähkönen M.A., Panssar-Kallio M. i Manninen P.K.G.: *Analysing heavy metal concentrations in the different parts of Elodea canadensis and surface sediment with PCA in two boreal lakes in southern Finland*. Chemosphere, 1997, **35**(11), 2645-2656.
- [8] Robinson B., Kim N., Marchetti M., Moni Ch., Schroeter L., van den Dijssel C., Milne G. i Clothier B.: *Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand*. Environ. Exp. Bot., 2006, **58**, 206-215.
- [9] Al-Shwafi N.A. i Rushdi A.I.: *Heavy metal concentrations in marine green, brown, and red seaweeds from coastal waters of Yemen, the Gulf of Aden*. Environ. Geol., 2008, **55**, 653-660.

- [10] Topcuoğlu S., Güven K.C., Balkis N. i Kirbaşoğlu C.: *Heavy metal monitoring of marine algae from the Turkish Coast of the Black Sea, 1998-2000*. Chemosphere, 2003, **52**, 1683-1688.
- [11] Haritonidis S. i Malea P.: *Bioaccumulation of metals by the green alga *Ulva rigida* from Thermaikos Gulf, Greece*. Environ. Pollut., 1999, **104**, 365-372.
- [12] Malea P. i Haritonidis S.: *Use of the green alga *Ulva rigida* C. Agardh as an indicator species to reassess metal pollution in the Thermaikos Gulf, Greece, after 13 years*. J. Appl. Phycol., 2000, **12**, 169-176.
- [13] Dosnon-Olette R., Couderchet M. i Eullaffroy P.: *Phytoremediation of fungicides by aquatic macrophytes: Toxicity and removal rate*. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2009, **72**, 2096-2101.
- [14] El-Sikaily A., El Nemr A., Khaled A. i Abdelwehab O.: *Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon*. J. Hazard. Mater., 2007, **148**, 216-228.
- [15] Karez C.S., Magalhaes V.F., Pfeiffer W.C. i Amado Filho G.M.: *Trace metal accumulation by algae in Sepetiba Bay, Brazil*. Environ. Pollut., 1994, **83**(3), 351-356.
- [16] Karez C.S., Amado Filho G.M., Moll D.M. i Pfeiffer W.C.: *Metal concentrations in benthic marine algae in 3 regions of the state of Rio de Janeiro*. Anais Acad. Brasil. Cien., 1994, **66**(2), 205-211.
- [17] Amado Filho G.M., Andrade L.R., Karez C.S., Farina M. i Pfeiffer W.C.: *Brown algae species as biomonitors of Zn and Cd Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil*. Mar. Environ. Res., 1999, **48**, 213-224.
- [18] Ho Y.B.: **Ulva lactuca* as bioindicator of metal contamination in intertidal waters in Hong Kong*. Hydrobiologia, 1990, **230**(1-2), 73-81.
- [19] Ho Y.B.: *Metals in *Ulva lactuca* in Hong Kong intertidal waters*. Bull. Mar. Sci., 1990, **47**(1), 79-85.
- [20] Kaonga C.C., Chiotha S.S., Monjerezi M., Fabiano E. i Henry E.M.: *Levels of cadmium, manganese and lead in water and algae; *Spirogyra aequinoctialis**. Int. J. Environ. Sci. Tech., 2008, **5**(4), 471-478.
- [21] Atici T., Ahiska S., Altindag A. i Aydin D.: *Ecological effects of some heavy metals (Cd, Pb, Hg, Cr) pollution of phytoplanktonic algae and zooplanktonic organisms in Sarıyar Dam Reservoir in Turkey*. Afr. J. Biotechnol., 2008, **7**(12), 1972-1977.
- [22] Karadede-Akin H. i Ünlü E.: *Heavy metal concentrations in water, sediment, fish and some benthic organisms from Tigris River, Turkey*. Environ. Monit. Assess., 2007, **131**, 323-337.
- [23] Conti M.E. i Cecchetti G.: *A biomonitoring study: trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas*. Environ. Res., 2003, **93**, 99-112.
- [24] Giusti L.: *Heavy metal contamination of brown seaweed and sediments from the UK coastline between the Wear river and the Tees river*. Environ. Int., 2001, **26**, 275-286.
- [25] Radić Brkanac S., Stipaničev D., Širac S., Glavaš K. i Pevalek-Kozlina B.: *Biomonitoring of surface waters using duckweed (*Lemna Minor* L.)*, BALWOIS 2010 - Ohrid, Republic of Macedonia - 25, 29 May 2010.
- [26] Watanabe T., Coler R.A. i Paz R.J.: *The implementation of a regional biomonitoring program in northeast Brazil*. Aqua. Ecosys. Health Manage., 1999, **2**, 187-189.
- [27] Kaza M., Mankiewicz-Boczek J., Izydorczyk K. i Rawicki J.: *Toxicity assessment of water samples from rivers in central Poland using a battery of microbioassays - a pilot study*. Polish J. Environ. Stud., 2007, **16**(1), 81-89.
- [28] Nguyen L.H., Leermakers M., Elskens M., Ridder D.F., Doan H.T. i Baeyens W.: *Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton*. Sci. Total. Environ., 2005, **341**, 211-226.
- [29] Kawecka B. i Eloranta V.P.: *Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych*. WN PWN, Warszawa 1994.
- [30] Podbielkowski Z.: *Glony*. Wyd. Szkol. i Pedagog., Warszawa 1996.
- [31] Kłosowski S. i Kłosowski G.: *Rośliny wodne i bagienne*. O.W. Multico, Warszawa 2007.
- [32] Matuszkiewicz W.: *Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2006.
- [33] Namieśnik J. i Jamrógiewicz Z.: *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*. WNT, Warszawa 1998.
- [34] Matusiewicz H.: *Metody rozkładu próbek na mokro w analizie śladowej*. Chem. Inż. Ekol., 2004, **11**(S4), 463-498.
- [35] Instrukcja obsługi aparatu AAS SOLAR 969 firmy UNICAM. Spectro-Lab, Warszawa 1997.
- [36] Panyakhan S., Kruatrachue M., Pokethitiyook P., Soonthornsarathoon V. i Upatham S.: *Toxicity and accumulation of cadmium and zinc in *Hydrocotyle umbellata**. Sci. Asia, 2006, **32**, 323-328.
- [37] Zhu Y.L., Zayed A.M., Qian J.H., De Souza M. i Terry N.: *Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: II. Water hyacinth*. J. Environ. Qual., 1999, **28**(1), 339-344.
- [38] Rubio-Franchini I., Saavedra M.J. i Rico-Martinez R.: *Determination of lead in samples of zooplankton, water, and sediments in a Mexican reservoir: evidence for lead biomagnification in lower/intermediate trophic levels?* Environ. Toxicol., 2008, **23**(4), 459-465.
- [39] Jara-Marini M.E., Soto-Jiménez M.F. i Páez-Osuna F.: *Trace metals accumulation patterns in a mangrove lagoon ecosystem, Mazatlan Harbor, southeast Gulf of California*. J. Environ. Sci. Health Part. A., 2008, **43**(9), 995-1005.
- [40] Kabziński A.K.M.: *Metale ciężkie. Cz. II. Emisja i wpływ metali na środowisko*. Bioskop, 2007, **3**, 5-10.

Elżbieta Krajewska^{1*} i Krystyna Niesiołbiedzka¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska
ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa
tel. 22 234 59 53

*email: elzbieta.krajewska@is.pw.edu.pl

WYMYWANIE METALI CIĘŻKICH Z PYŁÓW ULICZNYCH DO FAZY WODNEJ W SYMULOWANYCH WARUNKACH SPŁYWÓW POWIERZCHNIOWYCH

ELUTION OF HEAVY METALS FROM STREET DUST TO AQUEOUS PHASE IN SIMULATED ROAD RUNOFF

Abstrakt: Badania dotyczyły możliwości uruchamiania mobilnych form metali ciężkich z pyłu ulicznego do fazy wodnej spływów powierzchniowych. Przeprowadzone zostały testy wymywalności metali (Zn, Pb i Cu) w symulowanych warunkach spływów powierzchniowych. Ekstrakcję przeprowadzono za pomocą roztworów NaCl o stężeniach 0,01, 0,1 i 1,0 mol/dm³, ustalając czas kontaktu pyłu z roztworem na 1 h oraz 12 dni. Wyniki badań wskazują na ważny wpływ zasolenia roztworu na wymywanie metali z pyłu do fazy wodnej. Dla wszystkich badanych metali największe wartości stopnia wymycia odnotowano dla roztworu charakteryzującego się największą wartością przewodności właściwej. Zaobserwowano także znaczący wpływ czasu kontaktu pyłu z ekstrahentem na wyniki eksperymentu. Stężenia metali odnotowane po 12 dniach były od 2 do 10 razy większe niż te po upływie jednej godziny, przy czym największy przyrost zaobserwowano dla roztworów o mniejszym zasoleniu. Ze wszystkich badanych metali najwyższy stopień wymycia metalu z pyłu do fazy wodnej uzyskano w przypadku ołowiu, dla którego w najbardziej ekstremalnych warunkach eksperymentu uzyskano wynik 6,8%.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, pył uliczny

Abstract: In this study mobile fractions of heavy metals (Zn, Pb and Cu) in street dust was determined. The bath test of street dust was conducted by adding three solutions: 0.01, 0.1 and 1.0 M NaCl. These are simulated road runoff. Influence of time on exposure to solutions was also examined. Street dust was extracted in 2 time periods: one hour and twelve days. Mobile fractions of heavy metals associated with exchangeable and carbonate fractions were easy activated to water. The results showed that the increase in conductivity led to the increase in heavy metals concentrations in dissolved phase. The highest concentrations were found in 1 M NaCl. Time of exposure had also influence on the extraction of heavy metals. Their concentrations were higher from 2 to 10 times after 12 days, especially for lead. In extreme conditions dust leachate contained 6.8% of total lead. In effect urban road runoff can deliver mobile fractions of heavy metals to soil and surface water near the roads, especially in winter time when the roads are deiced and the dust settled for a long time.

Keywords: heavy metals, street dust

Wprowadzenie

Pyły uliczne, w znacznym stopniu obciążone metalami ciężkimi, stanowią zagrożenie dla środowiska glebowego i wodnego w pobliżu tras komunikacyjnych. Mobilne formy metali ciężkich w dość łatwy sposób przedostają się do roztworu glebowego lub też do fazy wodnej przydrożnych cieków miejskich. W zależności od warunków panujących w glebie (pH, pojemność sorpcyjna) lub w środowisku wodnym (pH, zasolenie) uwalnianiu ulegają dwie najłatwiej dostępne formy, w których związane są metale, czyli jonowymienna i węglanowa [1-3].

Bardzo ważnym sposobem transportu pyłu ulicznego do środowiska wodnego i glebowego są spływy

powierzchniowe. Duża część wód opadowych i roztopowych spływa bezpośrednio do odbiorników bez ich uprzedniego oczyszczenia, unosząc ze sobą znaczne ilości zanieczyszczeń [4-6]. W dużych aglomeracjach miejskich wody opadowe i spływy powierzchniowe dość często charakteryzują się podwyższoną ilością chlorków oraz obniżonym pH. Dotyczy to szczególnie sezonu zimowego z powodu stosowania soli do odładzania ulic. Stwarza to warunki sprzyjające dalszemu wymywaniu metali do fazy wodnej. W okresie zimowym zasolone spływy powierzchniowe mogą zatem stanowić ważne źródło zwiększonych ilości mobilnych form metali

ciężkich, wprowadzanych do przydrożnych gleb i cieków wodnych.

Przeprowadzone dotychczas badania odcieków mokrych pyłów ulicznych wykazały ważne zależności pomiędzy stężeniem metali ciężkich w warstwie wodnej spływów powierzchniowych, a pH oraz przewodnością właściwą. Zarejestrowano zwiększenie wymywania metali do fazy wodnej w przypadku użycia jako ekstrahenta roztworu 1M NaCl w porównaniu do wymywania metali wodą [7].

W pracy podjęto próbę ustalenia, w jakim stopniu zasolenie spływów powierzchniowych z dróg oraz czas kontaktu pyłu ulicznego z roztworem mogą mieć wpływ na zwiększone stężenia rozpuszczonych form metali ciężkich w spływach ulicznych.

Materiał badawczy. Zakres badań

Przedmiotem badań były próbki pyłu ulicznego zebrane na przestrzeni lat 2006-2008 w różnych porach roku. Punkty pobrania zlokalizowano na skrzyżowaniach ważnych arterii komunikacyjnych Warszawy. Pył pobierano do szklanych pojemników przez zamiatanie nawierzchni ulicy nylonową szczotką. Wysuszone powietrznie pyły przesiano przez sito o średnicy 1 mm i poddano mineralizacji w mieszaninie kwasów HNO_3 i HClO_4 , a następnie metodą AAS oznaczono stężenia metali (Cu, Zn, Pb) w mg/kg s.m. Na tym samym materiale badawczym wykonano również testy wymywalności metali z użyciem jako ekstrahenta trzech roztworów NaCl o różnej przewodności właściwej, wynikającej z różnicy stężeń jonów Cl^- : NaCl-1 = 0,01 mol/dm³, NaCl-2 = 0,1 mol/dm³ oraz NaCl-3 = 1,0 mol/dm³. Ekstrakcję prowadzono, mieszając reagenty w stosunku 10 g pyłu/100 cm³ roztworu, ustalając czas kontaktu pyłu z ekstrahentem na 1 h oraz 12 dni. Po upływie wyznaczonego czasu w roztworach każdorazowo określono stężenie metali ciężkich.

Wyniki badań i ich omówienie

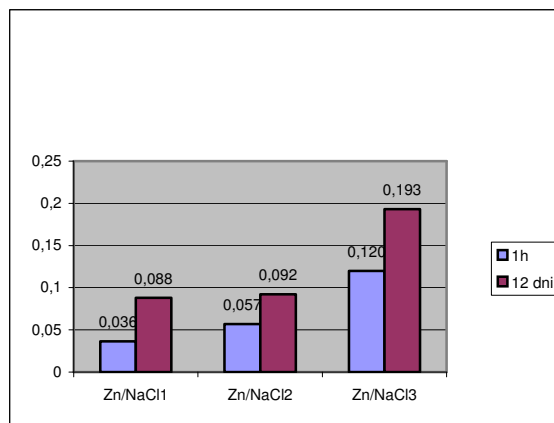
Średnie stężenia cynku w ekstraktach trzech kolejnych roztworów NaCl oraz stopień wymycia metalu z pyłu przedstawia tabela 1. Badania stężenia cynku po ekstrakcji wykazały najmniejsze wartości po zastosowaniu jako ekstrahenta roztworu o najmniejszej przewodności właściwej, natomiast największe wartości uzyskano dla roztworu NaCl-3 mającego największe zasolenie (rys. 1). W przypadku każdego użytego ekstrahenta uzyskiwano większe stężenia po ekstrakcji 12-dniowej w porównaniu do 1-godzinnej. Stopień wymycia cynku z pyłu do roztworu NaCl, w sekwencji czasowej 1 h - 12 dni, dla kolejnych roztworów NaCl, przedstawiał się następująco: dla NaCl-1: 0,13% i 0,32%, dla NaCl-2: 0,21% i 0,35% dla NaCl-3: 0,54% i 0,64%. Rozpatrując wymywanie metalu po tym samym czasie ekspozycji dla trzech kolejno użytych ekstrahentów, największe stężenia cynku obserwowano w przypadku wymywania za pomocą NaCl-3. Wartości stopnia wymycia dla kolejnych roztworów NaCl przedstawia rysunek 2. Widać wyraźnie, że w tej samej sekwencji czasowej stopień wymycia cynku wzrasta wraz ze wzrostem

przewodności właściwej roztworu, a czas kontaktu z pyłem wpływa na zwiększenie jego wartości.

Tabela 1. Wymywanie Zn z pyłu po czasie 1 h i 12 dni. Wartości średnie

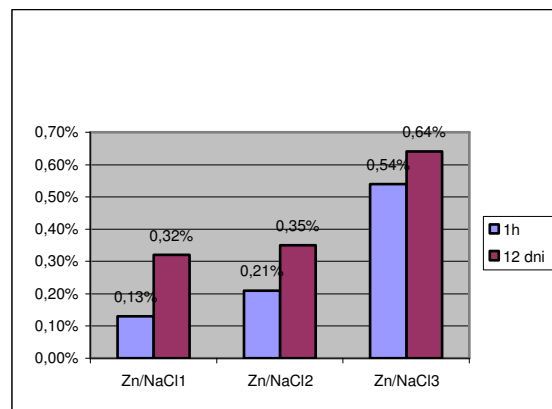
Table 1. Elution of Zn from dust after 1 h and 12 days. Average values

Ekstrahent	Zn [mg/dm ³]	Zn [mg/kg s.m.]	[% wymycia]	Zn [mg/dm ³]	Zn [mg/kg s.m.]	[% wymycia]		
	t = 1 h			t = 12 dni				
	NaCl-1	0,036		0,36	0,13		0,088	0,88
NaCl-2	0,057	0,57	0,21	0,092	0,92	0,35		
NaCl-3	0,120	1,20	0,54	0,193	1,93	0,64		



Rys. 1. Średnie stężenie Zn [mg/l] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 1. Average concentration Zn [mg/l] in consecutive solutions NaCl



Rys. 2. Średni stopień wymycia Zn [%] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 2. Average rate of Zn elution [%] in consecutive solutions NaCl

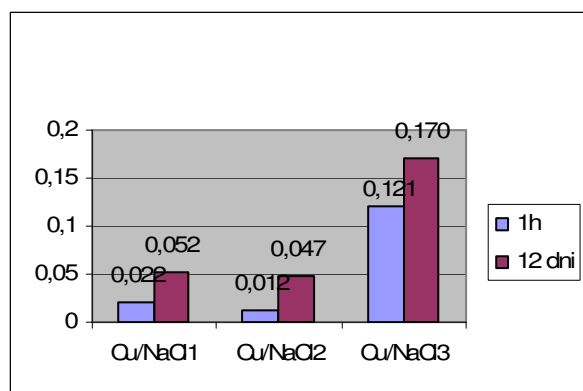
Średnie stężenia miedzi w kolejnych ekstraktach oraz stopień wymywania z pyłu do fazy wodnej przedstawia tabela 2. Rozpatrując wymywanie miedzi po tym samym czasie ekspozycji, dla trzech kolejno użytych ekstrahentów obserwowano wzrost stężenia metalu w fazie wodnej (rys. 3). Tak jak w przypadku cynku, największe stężenia miedzi obserwowano w przypadku wymywania za pomocą NaCl-3. Z wyjątkiem 1-godzinnej ekstrakcji roztworem NaCl-2 we wszystkich trzech przypadkach odnotowano wyraźny wzrost wartości stopnia wymycia metalu z pyłu w miarę wzrostu przewodności właściwej użytych ekstrahentów. Średni

stopień wycięcia miedzi z pyłu do fazy wodnej w kolejnych roztworach NaCl po różnych czasach ekspozycji przedstawia rysunek 4. Jak widać, wydłużenie czasu kontaktu pyłu z roztworem także skutkowało dalszym wycięciem metalu do fazy wodnej, z tym że w przypadku miedzi proces ten był procentowo większy niż w przypadku cynku. Dla każdego użytego ekstrahenta większe stężenia miedzi uzyskiwano po ekstrakcji 12-dniowej w porównaniu do 1-godzinnej. Poziom wycięcia metalu w sekwencji czasowej 1 h - 12 dni, dla kolejnych roztworów NaCl, przedstawiał się następująco: NaCl-1 - 0,33%, 0,70%; NaCl-2 - 0,20%, 0,77%; NaCl-3 - 1,97%, 2,97%.

Tabela 2. Wymywanie Cu z pyłu po czasie 1 h i 12 dni. Wartości średnie

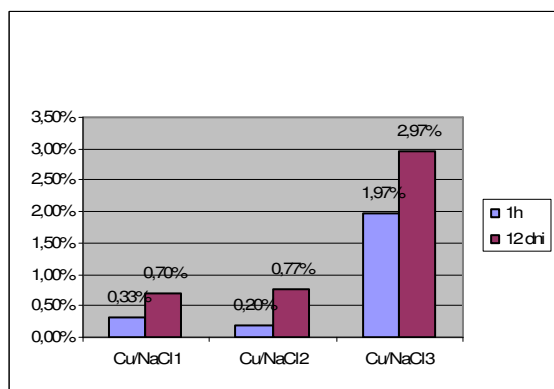
Table 2. Elution of Cu from dust after 1 h and 12 days. Average values

Ekstrahent	Cu [mg/dm ³]	Cu [mg/kg s.m.]	[% wycięcia]	Cu [mg/dm ³]	Cu [mg/kg s.m.]	[% wycięcia]
	t = 1 h			t = 12 dni		
NaCl-1	0,022	0,22	0,33	0,052	0,52	0,70
NaCl-2	0,012	0,12	0,20	0,047	0,47	0,77
NaCl-3	0,121	1,21	1,97	0,170	1,70	2,97



Rys. 3. Średnie stężenie Cu [mg/dm³] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 3. Average concentration Cu [mg/dm³] in consecutive solutions NaCl



Rys. 4. Średni stopień wycięcia Cu [%] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 4. Average rate of Cu elution [%] in consecutive solutions NaCl

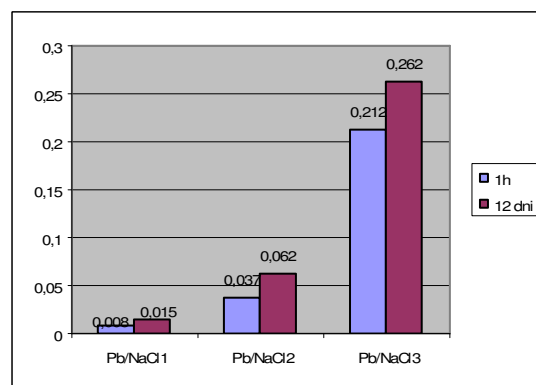
Podobne spostrzeżenia jak w przypadku cynku i miedzi dotyczą ołowiu. Zarówno wydłużenie czasu ekspozycji, jak i wzrost przewodności właściwej użytego ekstrahenta

powodowały wzrost wycięcia metalu z pyłu do fazy wodnej. Wyniki stężeń ołowiu w kolejnych ekstraktach oraz stopień wycięcia z pyłu do fazy wodnej podano w tabeli 3. Tak jak w przypadku pozostałych metali, największe wartości stężeń odnotowano dla roztworu NaCl-3 o największym zasoleniu. W przypadku każdego użytego ekstrahenta większe stężenia ołowiu uzyskiwano po 12-dniowej ekstrakcji w porównaniu do 1-godzinnej. Średnie stężenia ołowiu w poszczególnych roztworach NaCl przedstawia rysunku 5.

Tabela 3. Wymywanie Pb z pyłu po czasie 1 h i 12 dni. Wartości średnie

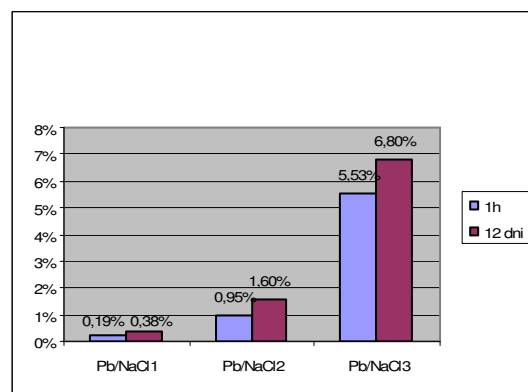
Table 3. Elution of Pb from dust after 1 h and 12 days. Average values

Ekstrahent	Pb [mg/dm ³]	Pb [mg/kg s.m.]	[% wycięcia]	Pb [mg/dm ³]	Pb [mg/kg s.m.]	[% wycięcia]
	t = 1 h			t = 12 dni		
NaCl-1	0,008	0,08	0,19	0,015	0,15	0,38
NaCl-2	0,037	0,37	0,95	0,062	0,62	1,60
NaCl-3	0,212	2,12	5,53	0,262	2,62	6,8



Rys. 5. Średnie stężenie Pb [mg/dm³] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 5. Average concentration Pb [mg/dm³] in consecutive solutions NaCl

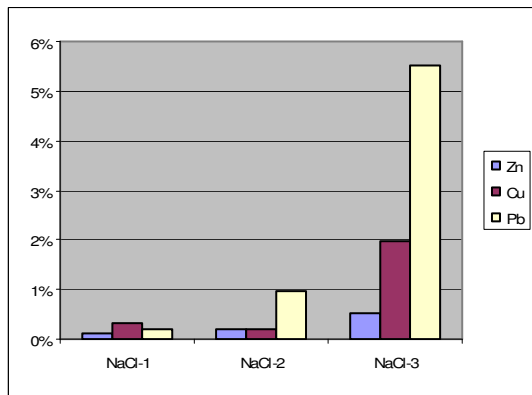


Rys. 6. Średni stopień wycięcia Pb [%] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 6. Average rate of Pb elution [%] in consecutive solutions NaCl

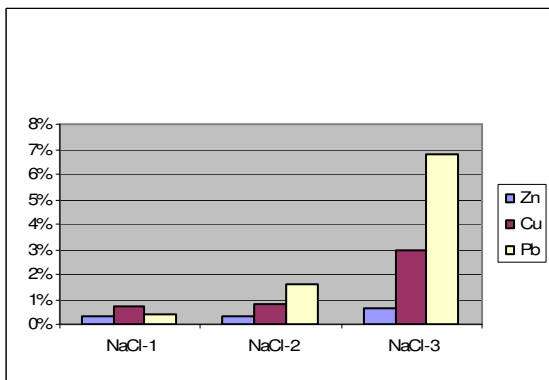
Średni stopień wycięcia ołowiu w sekwencji czasowej 1 h - 12 dni, dla kolejnych roztworów NaCl, przedstawia rysunek 6. Rozpatrując wycięcie metalu po tym samym czasie ekspozycji dla trzech kolejno użytych roztworów obserwowano wzrost stopnia wycięcia w miarę wzrostu

zasolenia ekstrahenta, przy czym w porównaniu do pozostałych metali średni stopień wymycia ołowiu był najwyższy (rys. rys. 7 i 8).



Rys. 7. Średni stopień wymycia metali [%] w kolejnych roztworach NaCl po czasie 1 h

Fig. 7. Average rate of metals elution [%] in consecutive solutions NaCl after 1 h



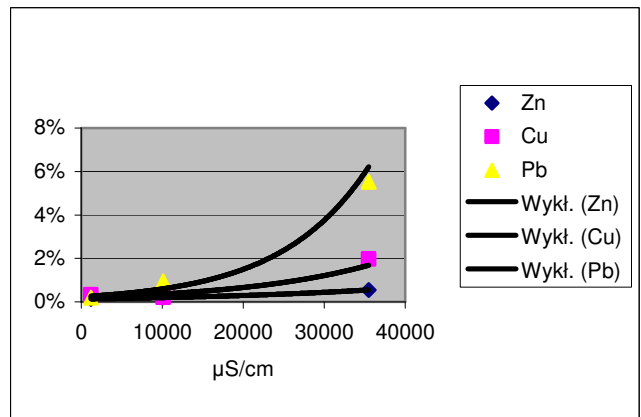
Rys. 8. Średni stopień wymycia metali [%] w kolejnych roztworach NaCl po czasie 12 dni

Fig. 8. Average rate of metals elution [%] in consecutive solutions NaCl after 12 days

Porównując wymywanie poszczególnych metali w roztworach o różnym stężeniu NaCl i różnym czasie kontaktu pyłu z roztworem, zauważa się podobieństwa w zachowaniu badanych metali. Dla wszystkich badanych metali największe wartości stopnia wymycia odnotowano dla roztworu NaCl-3 charakteryzującego się największym stężeniem jonów chlorkowych. Rysunki 9 i 10 pokazują dynamikę wzrostu stopnia wymycia w zależności od przewodności właściwej zadanych ekstrahentów po 1 h i 12 dniach.

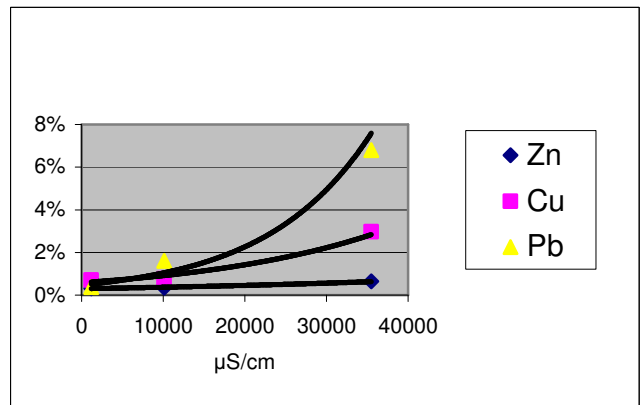
Zaobserwowano także znaczący wpływ czasu kontaktu pyłu z ekstrahentem na uzyskane wyniki. Stężenia odnotowane po 12 dniach były wyższe niż te odnotowane po upływie jednej godziny, przy czym największy przyrost zaobserwowano dla roztworów o mniejszym zasoleniu. W roztworze NaCl-1 stopień wymycia metali wzrósł 2- do 2,5-krotnie, natomiast w NaCl-3 wzrost po 12 dniach był niewielki, bo 1,2 do 1,5 raza. Wpływ czasu kontaktu pyłu

z roztworem na uzyskiwane wyniki szczególnie widoczny był w przypadku ołowiu, dla którego stopień wymycia w najbardziej ekstremalnych warunkach eksperymentu osiągał wartość 6,8% ogólnej zawartości metalu w pyłach i był najwyższy ze wszystkich metali. W porównaniu do pozostałych metali średni stopień wymycia ołowiu był od 2 do 10 razy większy.



Rys. 9. Zależność stopnia wymycia metali [%] od przewodności ekstrahenta po czasie 1 h

Fig. 9. Dependence average rate of metals elution [%] on extractant conductivity after 1 h



Rys. 10. Zależność stopnia wymycia metali [%] od przewodności ekstrahenta po 12 dniach

Fig. 10. Dependence average rate of metals elution [%] on extractant conductivity after 12 days

Przeprowadzone badania nad wymywaniem metali z pyłu ulicznego oraz analiza naturalnych spływów ulicznych pozwoliły wnioskować, że sezonowe posypywanie ulic solą przyczynia się do zwiększonego wymywania metali ciężkich przez spływy powierzchniowe. Ponieważ rozpuszczalne formy metali są najbardziej mobilne, wody powierzchniowe czy przydrożne gleby stanowiące odbiorniki spływów powierzchniowych, są w okresie zimowym bardziej narażone na zanieczyszczenie metalami ciężkimi. Ponadto, w okresie zimowym czas zalegania pyłów na ulicy jest znacznie dłuższy niż w sezonie letnim, co dodatkowo wpływa na wymywanie metali z pyłów ulicznych do fazy wodnej.

Wnioski

1. Wzrost zasolenia roztworu wpływa na zwiększenie wymywania badanych metali z pyłu do fazy wodnej. Najbardziej podatny na wzrost przewodności jest Pb, następnie Cu i Zn.
2. Czas kontaktu pyłu ulicznego z roztworem o wysokiej przewodności właściwej ma istotny wpływ na stopień wymywania poszczególnych metali. Wydłużenie czasu ekstrakcji z 1 h do 12 dni powoduje wzrost stężenia metali w roztworze, przy czym największy przyrost obserwuje się w przypadku roztworów o mniejszym zasoleniu.
3. Sezonowe posypywanie ulic solą oraz dłuższe zaleganie pyłu na ulicach w szczególnych warunkach okresu zimowego są przyczyną zwiększonego wymywania metali ciężkich z pyłów ulicznych do fazy wodnej spływów powierzchniowych.
4. Przydrożne gleby i wody powierzchniowe stanowiące bezpośrednie odbiorniki spływów powierzchniowych z ulic w okresie zimowym są znacznie bardziej narażone na zanieczyszczenie metalami ciężkimi niż w innych porach roku.

Literatura

- [1] Krajewska E. i Niesiołędzka K.: *Pyły uliczne jako źródło zanieczyszczenia wielkomięjskiego ekosystemu glebowego metalami ciężkimi*. Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Wrocław 2008, 197-202.
- [2] Banerjee Anju D.K.: *Heavy metal levels and solid phase speciation in street dust of Delhi, India*. Environ. Pollut., 2003, **123**, 95-105.
- [3] Jaradat Q.M., Momani K.A., Jbaah A-A.Q. i Massadeh A.: *Inorganic analysis of dust fall and office dust in an industrial area of Jordan*. Environ. Res., 2004, 139-144.
- [4] Han Y.H., Lau S.L., Kayhanian M. i Stenstrom M.K.: *Correlation analysis among highway stormwater pollutants and characteristics*. Water Sci. Technol., 2006, **52**(2), 235-243.
- [5] Murakami M., Nakajima F. i Furumai H.: *Sorption behavior of heavy metal species by soakway sediment receiving urban road runoff from residential and heavily trafficked areas*. J. Hazard. Mater., 2009, **164**, 707-712.
- [6] Sansalone J.J. i Buchberger S.G.: *Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water*. J. Environ. Eng. ASCE, 1997, **123**, 134-143.
- [7] Krajewska E. i Niesiołędzka K.: *Wpływ zasolenia spływów powierzchniowych na wymywanie metali z pyłów ulicznych do fazy wodnej*. Ochr. Środow. Zasob. Natural., 2009, **40**, 137-144.

Krystyna Niesiobędzka^{1*} i Elżbieta Krajewska¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska
ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa

tel. 22 234 59 53

*email: krystyna.niesiobiedzka@is.pw.edu.pl

**BADANIE WPLYWU SKŁADOWISKA ODPADÓW
NA WYBRANE ELEMENTY ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO****INVESTIGATION OF INFLUENCE OF LANDFILL SITE
ONTO SELECT ELEMENTS OF NATURAL ENVIRONMENT**

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badania wpływu składowiska odpadów na wybrane elementy środowiska (ekosystem wodny i glebowy), będącego w bliskim otoczeniu tego obiektu. Badaniom poddano próbki gleb, roślinności, wód oraz osadów dennych, w których określono poziomy stężenie wybranych metali ciężkich (Cd, Cu, Pb, Zn). W próbkach wód oznaczono podstawowe parametry fizykochemiczne, takie jak: pH, konduktywność, aniony - Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- oraz kationy - Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ . W próbkach gleb określono również poziomy stężenie form mobilnych badanych metali ciężkich, wykazujących dużą biodostępność w ekosystemie glebowym. Przeprowadzono test wymywalności łatwo uruchamianych form metali z osadów dennych do fazy wodnej za pomocą wody destylowanej, EDTA oraz analizowanych wód powierzchniowych. Do oznaczenia stężeń metali ciężkich wykorzystano metodę AAS. Uzyskane dane analityczne pozwoliły na zdiagnozowanie stanu jakości wybranych elementów środowiska, narażonego na antropopresję ze strony obiektu komunalnego jako potencjalnego źródła zanieczyszczeń oraz określenie jego wpływu na badane komponenty środowiska.

Słowa kluczowe: składowisko odpadów, woda, gleba, roślinność, metale ciężkie

Abstract: Results of investigation of influence of landfill site onto select elements of environment (aquatic ecosystem and soil) were presented. The concentrations of heavy metals (Cd, Cu, Pb, Zn) in soils, plant, water and sediments were determined. Physicochemical parameters of water such as: pH, conductivity, anions - Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- and cations - Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ were determined. The levels of concentrations of mobile form of examined heavy metals (demonstrating the great bioavailability in the soil ecosystem) in soil samples were also determined. The test of rinsing out of easily started forms of heavy metals from sediments to the liquid phase was conducted by adding deionised water, EDTA and analyzed surface water. Studies of soil and water samples were executed by standard techniques generally used in investigations of soil and water. The concentrations of heavy metals in all investigated samples were determined by AAS. The obtained experimental results allowed to diagnose the state of the environment in the vicinity landfill site and to determine his influence on examined elements of the environment.

Keywords: landfill, water, soil, plant, heavy metals

Składowisko odpadów komunalnych jest obiektem szczególnym z punktu widzenia ochrony środowiska, gdyż najczęściej stosowane technologie eksploatacji nie chronią całkowicie otoczenia przed jego ujemnym oddziaływaniem. Potencjalne zagrożenie zanieczyszczeniami dotyczy wszystkich elementów środowiska pozostających w bliskim sąsiedztwie tego typu obiektu komunalnego, a więc powietrza, gleb, roślinności oraz wód. W Polsce większość odpadów komunalnych znajduje się na składowiskach niewłaściwie zlokalizowanych i eksploatowanych. Często są to wyrobiska poeksploatacyjne (żwiru, piasku) o dużym współczynniku filtracji, stwarzające poważne zagrożenia

również dla wód podziemnych. Składowisko odpadów stanowi specyficzny bioreaktor, w którym pod wpływem czynników atmosferycznych z udziałem mikroorganizmów (bakterie, grzyby, glony, pierwotniaki) odpady ulegają rozkładowi w procesach fizycznych, chemicznych i biologicznych zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych [1, 2]. Największe trudności stwarzają frakcje nieorganiczne odpadów, często wykazujące toksyczność i nieulegające biodegradacji. Do nich należą między innymi takie metale ciężkie, jak: cynk, miedź, ołów, kadm, nikiel i wiele innych.

Głównymi drogami migracji zanieczyszczeń w przypadku składowisk odpadów są: odcieki, spływy powierzchniowe oraz emisje gazów i pyłów. Źródłem powstawania odcieków są głównie wody opadowe przenikające przez wysypisko odpadów, ługujące z niej całe spektrum substancji zanieczyszczających. Do powstawania odcieków przyczynia się również woda dostarczana wraz z odpadami oraz woda będąca produktem rozkładu substancji organicznych. Do zanieczyszczenia gleb w otoczeniu składowisk dochodzi w wyniku migracji wodnej (odcieki, spływ bezpośredni) i eolicznej (pyły i gazy). Zanieczyszczony grunt staje się źródłem zanieczyszczeń roślinności, która, włączając się w łańcuch pokarmowy, dostaje się do organizmów zwierząt i ludzi. Zanieczyszczenie powietrza następuje w wyniku roznoszenia przez wiatr lekkich frakcji odpadów i odorów. W wyniku beztlenowego rozkładu związków organicznych zawartych w odpadach wytwarzany jest tzw. gaz pofermentacyjny (biogaz), w którego skład wchodzi głównie metan i ditlenek węgla oraz inne substancje często o działaniu toksycznym (np. siarkowodór, amoniak, aceton) [3].

Charakterystyka obszaru badań wraz z obiektem oddziaływania na środowisko

Składowisko zlokalizowane jest w miejscowości Dalanówek (powiat płoński, województwo mazowieckie) w odległości ok. 60 km od Warszawy, kilkaset metrów od trasy szybkiego ruchu E-7 (Warszawa-Gdańsk). Powiat płoński usytuowany jest w Polsce Środkowej, pod względem administracyjnym mieści się w części północno-zachodniej województwa mazowieckiego. Położony jest w obrębie Niziny Środkowopolskiej i na Nizinie Północno-mazowieckiej. Powiat ma charakter typowo rolniczy, a zakładów o profilu produkcji szczególnie szkodliwym dla środowiska jest bardzo mało. W granicach powiatu przeważają gleby bielcowe, powstałe z utworów kamiennych, żwirów i piasków, zaliczane do IV klasy bonitacyjnej. Składowisko odpadów zostało oddane do eksploatacji w 1984 roku, przewidywany rok zakończenia eksploatacji to 2020 r. Jego powierzchnia wynosi 6,24 ha, a całkowita pojemność to 250 tys. m³. Składowisko nie posiada zabezpieczenia podłoża, a uszczelnienie stanowi warstwa gliny zwałowej. Obiekt jest wyposażony w instalację odgazowującą, dozorowany, prowadzona jest ewidencja przyjmowanych odpadów oraz monitoring wód podziemnych [4]. Aktualnie składowisko jest modernizowane. W pobliżu składowiska przewidziana jest lokalizacja nowej inwestycji związanej z możliwością przetwarzania i unieszkodliwiania odpadów, która budzi sprzeciw Wiejskiego Towarzystwa Ekologicznego i okolicznych mieszkańców [5]. W bliskim sąsiedztwie eksploatowane są kopaliny pospolite (kruszywa naturalne, surowce ilaste). Wynikiem tej działalności są liczne wyrobiska, z których część po wypełnieniu się wodą służy na cele wodne okolicznym mieszkańcom. Powstałe w ten sposób zbiorniki wodne wzbogacają lokalne siedlisko fauny i flory, a także są wykorzystywane na potrzeby rekreacyjne.

Materiał i metodyka badań

Badaniami objęto obszar narażony na bezpośrednie oddziaływanie składowiska odpadów w Dalanówku jako potencjalnego źródła zagrożenia środowiska. Badaniom poddano próbki gleb, roślinności, wód spływnych (ze składowiska) oraz wód powierzchniowych pobranych z dwóch wyrobisk poeksploatacyjnych (stawów) wraz z próbkami osadów dennych, jako że są one niewątpliwie odzwierciedleniem kondycji wód zbiorników wodnych. Skład chemiczny osadów uwarunkowany jest czynnikami naturalnymi i antropogennymi, a nadmierna zawartość substancji szkodliwych stanowi potencjalne źródło zanieczyszczenia wód. Próbki gleb i roślinności trawiastej pobrano z sześciu wytypowanych punktów (3 punkty usytuowane wzdłuż składowiska - oznaczone numerami 4-6 oraz 3 punkty oddalone o kilkaset metrów od składowiska - oznaczone numerami 1-3). Próbki gleb pobierano z wierzchniej warstwy (0÷20 cm) i z tych samych miejsc ścinano roślinność tuż przy powierzchni gruntu (powierzchnia 1 x 1 m²). Roślinność i glebę suszono w temperaturze powietrza, a po wysuszeniu glebę przesiewano przez sito (o rozmiarze oczek 1 mm). Przed oznaczaniem metali ciężkich odważy roślinności i gleb poddano mineralizacji na mokro za pomocą mieszaniny kwasów: chlorowego(VII) i azotowego(V). W wyniku analizy określono całkowite stężenia wybranych metali ciężkich, takich jak: Cd, Cu, Pb, Zn. W próbkach gleb wyizolowano formy biodostępne metali ciężkich poprzez ekstrakcję 0,05 M roztworem EDTA [6] i określono ich stężenia po 1-godzinnym czasie ekstrakcji.

Analizie fizykochemicznej poddano 6 próbek wód powierzchniowych pobranych z dwóch stawów (3 próbki ze stawu 1 - bardziej oddalonego od składowiska, z piaszczystym dnem - oznaczone liczbami nieparzystymi 1-3 oraz 3 próbki ze stawu 2 - w pobliżu składowiska, z dnem bagnistym - oznaczone jako 2, 4, 6) oraz 2 próbki wód spływnych (pobrane w czasie trwania opadów). Próbkę 1 pobrano z kałuży, natomiast próbka 2 to woda bezpośrednio spływająca z powierzchni składowiska. W próbkach wód oznaczono podstawowe parametry fizykochemiczne, takie jak: pH, przewodność, zasadowość, indeks manganianowy(VII), aniony - Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, kationy - Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ oraz metale ciężkie. Próbki osadów pobrano z dwóch stawów 1, 2. W przypadku próbek osadów dennych oznaczono całkowite stężenia metali oraz przeprowadzono test wymywalności łatwo uruchamianych form metali z osadów dennych do fazy wodnej poprzez ekstrakcję za pomocą: wody destylowanej, EDTA oraz wód powierzchniowych ze stawów (1, 2), które pobrano do badań (z punktów, z których pochodziły osady). Odważy wysuszonych osadów zalewano określoną porcją ekstrahenta (przy zachowaniu proporcji 1:10) i wytrząsano w ciągu jednej godziny, a następnie po przesączeniu fazę stałą poddawano mineralizacji mokrej (HNO₃, HClO₄) i badano pozostałość metali ciężkich po ekstrakcji w stosunku do ich całkowitych stężeń oznaczonych przed ekstrakcją.

Wszystkie badania fizykochemiczne prowadzono za pomocą metod ogólnie przyjętych w badaniach gleb i wód, natomiast do oznaczeń metali ciężkich wykorzystano metodę absorpcji atomowej przy użyciu spektrofotometru.

Wyniki badań i ich omówienie

Całkowite stężenia metali ciężkich w próbkach gleb i roślinności trawiastej przedstawiono w tabeli 1, natomiast stężenia ich form biodostępnych oraz wartości współczynników bioakumulacji (wyrażone jako stosunek stężenia metalu w roślinności do jego stężenia w glebie) prezentuje tabela 2.

Tabela 1. Stężenia metali ciężkich w glebach i roślinności

Table 1. Heavy metal concentrations in soils and plant

Nr próbki	Gleba [mg/kg s.m.]				Roślinność [mg/kg s.m.]			
	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb
1	66,31	0,83	12,88	12,38	119,00	0,94	10,34	22,96
2	94,14	0,95	15,58	6,59	95,51	1,05	14,50	11,11
3	78,20	0,81	14,83	11,30	123,50	0,79	12,45	19,22
4	57,01	1,11	16,21	9,41	100,48	1,38	17,44	18,39
5	75,28	0,61	15,43	9,27	115,21	0,72	8,78	14,48
6	216,73	0,77	23,89	17,08	126,08	0,55	13,55	25,30
Wartość śr.	97,94	0,85	16,47	11,01	113,30	0,91	12,84	18,58

Stężenia cynku zmieniały się w przedziale od 57,01 do 216,73 mg/kg z wartością średnią 97,94 mg/kg. Tylko w przypadku jednej próbki (nr 6) zarejestrowano podwyższone stężenie cynku, przekraczające naturalny poziom, pozostałe klasyfikowały się jako gleby niezanieczyszczone [7]. Całkowite stężenia kadmu w glebach oscylowały w przedziale od 0,61 mg/kg do 1,11 mg/kg z wartością średnią wynoszącą 0,85 mg/kg, nie wskazując na zanieczyszczenia gleb tym pierwiastkiem śladowym. Poziom naturalny miedzi w glebach mieści się w przedziale od 15 do 40 mg/kg, natomiast ołowiu od 30 do 70 mg/kg. Z uzyskanych wyników badań widać, że zarówno zarejestrowane stężenia miedzi, jak i ołowiu nie przekroczyły wartości granicznych, typowych dla gleb niezanieczyszczonych. Na uwagę zasługuje fakt, że stężenia wszystkich analizowanych metali z wyjątkiem kadmu wykazywały największe wartości w próbce nr 6 (stanowisko zlokalizowane najbliżej składowiska), co może wskazywać na antropogenne oddziaływanie tego obiektu.

Naturalna zawartość cynku w roślinach może wahać się od 15 do 150 mg/kg s.m. W analizowanych próbkach roślinności stężenia cynku zmieniały się w zakresie 95,51÷126,08 mg/kg s.m. z wartością średnią 113,30 mg/kg s.m. i nie przekraczały wartości krytycznych dla wzrostu roślin. Stężenia kadmu osiągały wartości w przedziale 0,55÷1,38 mg/kg z wartością średnią 0,91 mg/kg i były na poziomie przeciętnych stężeń tego metalu w roślinności trawiastej. Zarejestrowane stężenia miedzi we wszystkich próbkach roślinności były na poziomie naturalnych wartości stężeń (z wyjątkiem jednej - nr 4), wahając się w przedziale

8,78÷17,44 mg/kg s.m. Zawartość krytyczna miedzi dla wzrostu roślin, wynosząca od 15 do 20 mg/kg s.m., w żadnym przypadku nie została przekroczona. Naturalna zawartość ołowiu w roślinach wynosi od 1 do 5 mg/kg s.m. We wszystkich badanych próbkach stężenia tego metalu znacznie przekroczyły podany zakres, wahając się w przedziale 11,11÷25,30 mg/kg s.m. z wartością średnią 18,58 mg/kg s.m. W przypadku próbek 1, 6 stężenia ołowiu były większe niż krytyczne dla wzrostu roślin [7].

Średnie stężenia form biodostępnych cynku, kadmu, miedzi i ołowiu (tab. 2) w glebach wynosiły odpowiednio: 20,49 mg/kg, 0,14 mg/kg, 3,35 mg/kg, 11,01 mg/kg, natomiast wartości współczynników bioakumulacji metali: 1,38, 1,06, 0,80, 1,71 i są one zdecydowanie większe od wartości uzyskanych wcześniej na terenie aglomeracji warszawskiej [8]. Należy podkreślić, że stężenia metali w roślinności w otoczeniu składowiska były na zbliżonym poziomie, natomiast odniesione do małych wartości stężeń metali w porównaniu z zanieczyszczonymi glebami terenu Warszawy (wyrażone jako współczynniki bioakumulacji) przyjmują odpowiednio większe wartości. Nie można wykluczyć udziału w zanieczyszczeniach roślin dodatkowego źródła liniowego, jakim jest droga szybkiego ruchu E7 (z uwagi na jej bliskie sąsiedztwo).

Wyniki analizy fizykochemicznej próbek wód powierzchniowych oraz wpływów powierzchniowych zestawiono w tabelach 3 i 4. Interpretacji uzyskanych wartości wskaźników jakości wód dokonano zgodnie z obowiązującymi regulacjami prawnymi [9]. Wszystkie analizowane próbki wód, niezależnie od punktu pobrania, wykazywały duże podobieństwo pod względem chemicznym. Z grupy wskaźników charakteryzujących stan fizyczny badanych wód wartość zawiesiny ogólnej wahała się w przedziale od 20 do 35 mg/dm³, z wartością średnią 26,8 mg/dm³, kwalifikując wody do II klasy czystości. O przyporządkowaniu badanej wody do tej samej klasy czystości zadecydowała również średnia wartość ChZT_(Mn), która przekroczyła 6 mg/dm³. Pod względem warunków tlenowych (tlen rozpuszczony) i stanu zakwaszenia (pH) woda spełnia wymagania odpowiadające I klasie czystości. W tej samej klasie znalazły się wartości pozostałych wskaźników z grupy charakteryzującej zasolenie (konduktywność (przewodność właściwa), Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺) oraz warunki biogenne (formy azotu i fosforu). Skład chemiczny badanych próbek wpływów powierzchniowych nie wskazuje na ich znaczne zanieczyszczenie i generalnie (zwłaszcza próbka 1) nie odbiega od przeciętnego składu wód opadowych [9]. Należy podkreślić, że w czasie pobierania próbek trwały ulewne opady deszczu, a czas kontaktu wody z podłożem był bardzo krótki. Na uwagę zasługuje duże zróżnicowanie badanych próbek pod względem chemicznym w ramach prowadzonej analizy. Próbka 2 wykazywała ponad 2-krotnie większą konduktywność właściwą, korespondującą do innych wskaźników z grupy charakteryzującej zasolenie oraz znacznie większe stężenia substancji biogennej, będące efektem wymywania rozpuszczalnych składników z podłoża.

Tabela 2. Stężenia form biodostępnych metali ciężkich w glebach oraz współczynniki bioakumulacji metali

Table 2. Concentrations of bioavailable forms of heavy metals in soils and bioaccumulation coefficients of the metals

Nr próbki	Stężenia form biodostępnych [mg/kg s.m.]				Współczynniki bioakumulacji			
	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb
1	21,35	0,08	5,18	12,38	1,79	1,14	0,80	1,85
2	17,46	0,18	5,08	6,59	1,01	1,10	0,93	1,68
3	11,05	0,11	3,20	11,30	1,58	0,97	0,84	1,70
4	30,03	0,25	1,54	9,41	1,76	1,24	1,08	1,95
5	13,93	>0,01	2,70	9,27	1,53	1,18	0,57	1,56
6	29,11	0,07	2,39	17,08	0,58	0,72	0,57	1,48
Wartość śr.	20,49	0,14	3,35	11,01	1,38	1,06	0,80	1,71

Tabela 3. Parametry fizykochemiczne próbek wód powierzchniowych

Table 3. Physicochemical parameters of surface water samples

Parametr	Jednostka	Nr próbki wody						Wartość średnia
		1	2	3	4	5	6	
Zawiesina og.	[mg/dm ³]	21	25	32	28	20	35	26,8
Odczyn pH	-	7,56	7,22	7,40	7,34	7,42	7,50	7,41
Konduktywność	[mS/cm]	435,0	281,5	427,3	263,0	325	371	350,5
Barwa	[mg Pt/dm ³]	30	35	20	35	33	37	31
Tlen rozp.	[mg O ₂ /dm ³]	7,6	7,0	7,8	9,4	7,9	9,2	8,2
ChZT _(Mn)	[mg O ₂ /dm ³]	4,4	6,0	8,0	10,2	5,8	9,8	7,37
Zasadowość	[mmol/dm ³]	3,2	1,2	3,6	1,3	2,8	3,8	2,7
Chlorki	[mg Cl ⁻ /dm ³]	20,3	24,0	22,0	21,0	21,4	25,3	22,30
Siarczany	[mg SO ₄ ²⁻ /dm ³]	23,0	25,0	19,0	32,0	24,0	21,0	24,0
Azot amonowy	[mg NH ₄ ⁺ /dm ³]	0,08	0,08	0,14	0,30	0,20	0,08	0,15
Azot azotynowy	[mg NO ₂ ⁻ /dm ³]	0,005	0,01	0,006	0,002	0,005	0,03	0,01
Azot azotanowy	[mg NO ₃ ⁻ /dm ³]	0,20	0,10	0,10	0,10	0,15	0,20	0,14
Fosforany	[mg PO ₄ ³⁻ /dm ³]	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04
Wapń	[mg Ca ²⁺ /dm ³]	68,0	36,0	60,0	40,8	64,0	39,0	51,3
Magnez	[mg Mg ²⁺ /dm ³]	21,6	4,8	16,8	3,4	19,4	4,4	11,70

Tabela 4. Parametry fizykochemiczne spływów powierzchniowych

Table 4. Physicochemical parameters of runoff samples

Parametr	Odczyn pH	Konduktywność	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Jednostka	-	[μS/cm]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]
Próbka 1	6,10	160,2	6,0	0,02	0,003	0,10	6,5	0,05	12,8	4,4
Próbka 2	6,96	362,0	20,0	0,03	0,01	0,20	22,5	0,50	22,4	4,8

Tabela 5. Stężenia metali w próbkach wód

Table 5. Heavy metals concentrations in water samples

Metal	Jednostka	Spływy		Woda powierzchniowa						
		1	2	1	2	3	4	5	6	
Cynk	[mg/dm ³]	0,270	0,245	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,012
Miedź	[mg/dm ³]	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Kadm	[mg/dm ³]	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ołów	[mg/dm ³]	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,013	0,038	< 0,001	0,018	

Tabela 6. Całkowite stężenia metali ciężkich oraz ich form biodostępnych w osadach dennych

Table 6. Total concentrations of heavy metals and their bioavailable forms in sediments

Nr próbki osadu	Całkowite stężenia metali [mg/kg s.m.]				Stężenie form biodostępnych [mg/kg s.m.]			
	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb
1	15,735	0,815	1,145	17,415	0,865	0,100	0,162	2,136
2	28,565	0,940	2,760	27,443	3,041	0,162	0,490	4,743

Badania próbek wód pod kątem występowania metali ciężkich (tab. 5) wykazały, że w zdecydowanej większości przypadków nie stwierdzono ich obecności (wartości podano jako <0,001 mg/dm³) z wyjątkiem kilku próbek, w których zarejestrowano niewielkie stężenia cynku oraz ołowiu, ale

w żadnym przypadku nie zostały przekroczone wartości graniczne [9].

Wartości całkowitych stężeń metali ciężkich w osadach oraz ich form biodostępnych przedstawia tabela 6. W Polsce nie istnieje jednolity system klasyfikacji osadów wodnych

w zrozumieniu klas czystości, jedynie w ramach monitoringu jakości śródlądowych wód powierzchniowych dokonuje się oceny jakości osadów w aspekcie zanieczyszczenia ich metalami ciężkimi na podstawie kryteriów geochemicznych [11]. Wartości graniczne dla tła w osadach dennych Polski wynoszą: 220 mg/kg s.m. dla Zn, 25 mg/kg s.m. dla Cu, 1,8 mg/kg s.m. dla Cd i 45 mg/kg s.m. dla Pb [12], natomiast poziom referencyjny dla poszczególnych metali na terenach zanieczyszczonych podawany jest odpowiednio na poziomie: 40 mg/kg s.m., 6 mg/kg s.m., 0,5 mg/kg s.m. i 10 mg/kg s.m. Zgodnie z obowiązującymi przepisami prawa można jedynie określić, czy urobek pochodzący z pogłębiania przyportowych akwenów morskich, śródlądowych zbiorników wodnych, stawów, cieków naturalnych, kanałów i rowów w związku z ich utrzymaniem i regulacją wód jest zanieczyszczony [13]. Z uzyskanych danych wynika, że żaden z badanych metali ciężkich nie przekroczył wartości granicznych stężeń dla tła, natomiast w odniesieniu do cytowanych poziomów referencyjnych zarejestrowane stężenia kadmu i ołowiu w badanych osadach były odpowiednio dwu- i trzykrotnie wyższe. Procent udziału form biodostępnych metali w badanych osadach 1, 2 układał się zgodnie z następującym szeregiem:

osad 1: Pb>Cu>Cd>Zn; osad 2: Zn>Cd>Cu>Pb.

Kierunek zmian w przypadku osadu 1 jest dokładnie odwrotny w stosunku do osadu 2, co świadczy o wpływie specyfiki osadu na proces mobilizacji metali w układzie: osad-woda. Dodatkowym czynnikiem warunkującym możliwości uwalniania się metali z osadów są formy chemiczne, w jakich występuje dany metal w osadzie. Podwyższona akumulacja metali w osadzie 2 może wskazywać na ich antropogenne źródło (oddziaływanie składowiska odpadów), które różnicuje ich mobilność w stosunku do metali występujących w ilościach naturalnych.

W tabeli 7 zestawiono wyniki eksperymentu (test wymywalności) prowadzonego w celu określenia stopnia wymywania mobilnych form metali poprzez 1-godzinną ekstrakcję osadów (1, 2) za pomocą wody destylowanej oraz próbek wód pobranych z wyrobisk, z których pochodziły osady (odpowiednio - 1, 2). Stężenia metali w fazie stałej oznaczono po mineralizacji próbek osadu po ekstrakcji i odniesiono ich wartości do całkowitych stężeń metali przed ekstrakcją. Stosunek tych stężeń wyrażony w procentach potraktowano jak procent pozostałości metali po ekstrakcji. Wyniki badań przedstawiono w sposób graficzny na rysunku 1.

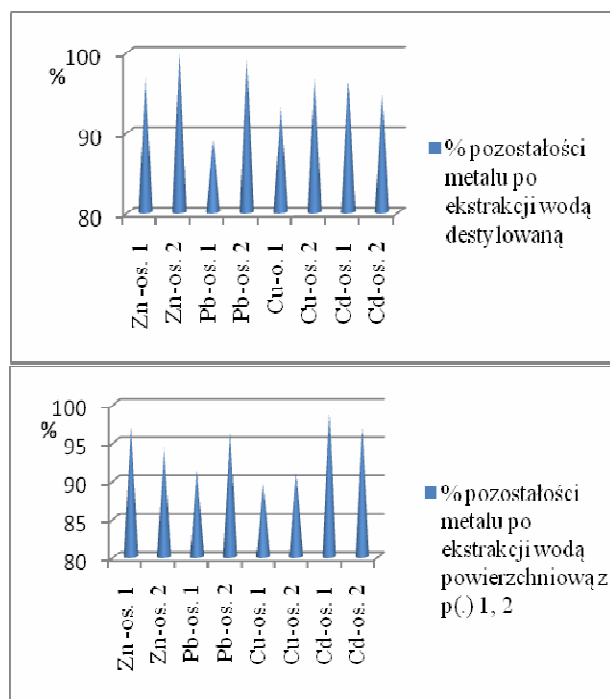
Tabela 7. Stężenia metali ciężkich w fazie stałej osadów po ekstrakcji

Table 7. Heavy metals concentrations in solid phase of sediments after extraction

Ekstrahent	Nr próbki osadu	Faza stała osadu dennego [mg/kg s.m.]			
		Zn	Cd	Cu	Pb
Woda destylowana	1	15,210	0,785	1,065	11,930
	2	28,520	0,890	2,665	18,801
Woda powierzchniowa z próbek 1, 2	1	15,290	0,805	1,025	14,300
	2	26,910	0,910	2,510	17,950

Kierunek zmian stężeń metali w osadach 1, 2, wyrażony na rysunku 1 jako procent pozostałości metalu po ekstrakcji za pomocą wody destylowanej układał się zgodnie z następującym schematem: osad 1: Pb > Cu > Cd > Zn; osad 2: Zn > Cu > Cd > Pb.

W ekstrakcji za pomocą wód powierzchniowych 1, 2 tendencja zmian stężeń metali w osadach miała nieco inny charakter. Procent pozostałości metali w osadach po tej ekstrakcji zmieniał się w następujący sposób: osad 1: Cu > Pb >> Zn > Cd; osad 2: Cd > Zn > Pb > Cu.



Rys. 1. Procent pozostałości metali w osadach po ekstrakcji wodą destylowaną i wodą powierzchniową (1, 2)

Fig. 1. Percent of metal rests after extraction with distilled water and surface water (1, 2)

Interesujący jest fakt, że kierunek zmian stężeń poszczególnych metali w osadach poddanych ekstrakcji przebiega w tej samej kolejności po zastosowaniu jako ekstrahenta roztworu EDTA oraz wody destylowanej. Jak wynika z uzyskanych wyników badań, najbardziej mobilnym metalem w warunkach prowadzonego eksperymentu jest cynk w przypadku osadu 1, natomiast w przypadku osadu 2 największy stopień wymywania zarejestrowano dla ołowiu. Inaczej zachowywały się metale podczas procesu wymywania osadów wodą powierzchniową, w którym kadm najłatwiej przechodził z fazy stałej osadu 1 do fazy ciekłej, a w przypadku osadu 2 największą mobilność wykazała miedź. Stopień wymywania metali z osadów przy użyciu naturalnej wody nadosadowej był wyraźnie większy dla cynku i miedzi w porównaniu z efektem wymywania za pomocą wody destylowanej. Można to wytłumaczyć obecnością w wodach powierzchniowych jonów decydujących o poziomie zasolenia, które wywierają wpływ na proces przechodzenia tych metali z osadów do fazy wodnej [14].

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania fizykochemiczne wód nie wykazały podwyższonych wartości parametrów, które sugerowałyby wzrost ładunku zanieczyszczeń, spowodowany oddziaływaniem blisko zlokalizowanego składowiska odpadów. Analizowane próbki wód można przyporządkować do II klasy czystości ze względu na wartości zawiesiny ogólnej $ChZT_{(Mn)}$. Pozostałe wskaźniki jakości wód kwalifikują ją do I klasy czystości. Uzyskane wyniki badań wód i spływów powierzchniowych pozwalają stwierdzić, iż zanieczyszczenia ługowane z odpadów przez wody opadowe nie wpływają w sposób znaczący na jakość tych wód, a naturalna glina zwałowa (bariera izolacyjna) chroni dno składowiska przed nadmiernym przesiąkaniem.

Zarejestrowane stężenia metali ciężkich w osadach dennych nie przekroczyły wartości granicznych stężeń dla tła, natomiast w odniesieniu do poziomów referencyjnych zarejestrowane stężenia kadmu i ołowiu w badanych osadach były odpowiednio dwu- i trzykrotnie większe.

Stężenia metali w glebach oscylowały na poziomie wartości granicznych typowych dla gleb niezanieczyszczonych, jednak największe ich wartości dla wszystkich analizowanych metali (z wyjątkiem kadmu) odnotowano w próbce pobranej ze stanowiska zlokalizowanego najbliżej składowiska, co może wskazywać na antropogenne oddziaływanie tego obiektu.

Stężenia Zn, Cd i Cu we wszystkich próbkach roślinności były na poziomie naturalnych wartości stężeń, nie przekraczając wartości krytycznych dla roślin. W przypadku ołowiu zaobserwowano znacznie podwyższoną akumulację tego pierwiastka, a w próbkach 1, 6 jego stężenia były większe niż krytyczne dla wzrostu roślin. Niewykluczone jest, że w nadmiernej akumulacji Pb w roślinności może mieć udział dodatkowe źródło zanieczyszczeń, tj. droga szybkiego ruchu (trasa E7).

Niezmiernie trudno jest w sposób jednoznaczny określić wpływ obiektu na środowisko, jeśli nie dysponuje się danymi na temat stanu tego środowiska przed eksploatacją składowiska. Na podstawie uzyskanych wyników badań nie można wykluczyć jego oddziaływania, jednak nie wpływa ono w sposób istotny na pogorszenie stanu jakości badanych elementów środowiska.

Literatura

- [1] Lay J.J., Li Y.Y. i Noike T.: *Dynamics of methanogenic activities in a landfill bioreaktor treating the organic fraction of MSW*. Water Sci. Technol., 1998, **38**, 177-184.
- [2] Kempa E.S.: *Gospodarka odpadami stałymi*. Arkady, Warszawa 1983.
- [3] Rosik-Dulewska C.: *Podstawy gospodarki odpadami*. WN PWN, Warszawa 2007.
- [4] *Plan Gospodarki Odpadami w Powiecie Płońskim*, Urząd Gminy Płońsk, Załącznik nr 2 do Uchwały Rady Powiatu Nr XX-117-2004
- [5] Olszewska K.: *Gazeta lokalna*, /www.plonszczak.pl/2009.09.23.
- [6] Ure A.M.: *Single extraction schemes for soil analysis and related applications*. Sci. Total Environ., 1996, **178**, 3-10.
- [7] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. WN PWN, Warszawa 1999.
- [8] Niesiobędzka K.: *Stężenia metali ciężkich w roślinności i glebach narażonych na antropopresję*. Chem. Inż. Ekol., 2005, **12**, 529-5377.
- [9] *Rozporządzenie Ministra Środowiska*. DzU 2008, Nr 162, poz. 1008.
- [10] Dojlido J.R.: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [11] Lis J. i Pasieczna A.: *Geochemical atlas of Szczecin agglomeration*. Atlas geochemiczny aglomeracji szczecińskiej 1:200 000. Cz. I. Gleby, osady wodne, gleby powierzchniowe. Państw. Inst. Geol., Warszawa 1998.
- [12] Lis J. i Pasieczna A.: *Atlas geochemiczny Polski*. Państw. Inst. Geol., Warszawa 1995.
- [13] *Rozporządzenie Ministra Środowiska*. DzU 2002, Nr 55, poz. 498.
- [14] Krajewska E. i Niesiobędzka K.: *Wpływ zasolenia spływów powierzchniowych na wymywanie metali z pyłów ulicznych do fazy wodnej*. Ochr. Środ. Zasob. Natural., 2009, **40**, 1337-1343.

Agnieszka Ociepa¹, Joanna Lach^{1*} i Łukasz Gałczyński¹

¹Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska

ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa

tel. 034 325 09 17 wew. 49

*email: jlach@is.pcz.czyst.pl

MOŻLIWOŚCI WYNIKAJĄCE Z ZAGOSPODAROWANIA GLEB ZANIECZYSZCZONYCH METALAMI CIĘŻKIMI POD UPRAWY ROŚLIN PRZEMYSŁOWO-ENERGETYCZNYCH

POSSIBILITY OF SOILS MANAGEMENT POLLUTED WITH HEAVY METALS UNDER THE INDUSTRIAL-ENERGETIC CROPS

Abstrakt: Wyniki badań gleb pokazują, że w Polsce ok. 3% użytków rolnych jest zanieczyszczone metalami ciężkimi. Ocenia się, że w regionie częstochowskim ok. 10% użytków rolnych ze względu na nadmierną zawartość Cd, Zn, i Pb kwalifikuje się pod uprawy przemysłowo-energetycznej. Mimo iż warunki glebowo-klimatyczne naszego kraju sprzyjają uprawie licznych gatunków wieloletnich roślin przemysłowo-energetycznych, zarówno rodzinnego pochodzenia, jak i obcych, przystosowanych do naszych warunków, plantacje tych roślin nie są obecnie rozpowszechnione. W artykule dokonano przeglądu wybranych roślin przemysłowo-energetycznych pod kątem możliwości i celowości ich uprawy na glebach średnio zanieczyszczonych metalami. Wskazano te gatunki, które charakteryzują się szybkim przyrostem biomasy i stosunkowo małymi wymaganiami, np. wierzby, trawy wieloletnie, ślaziowiec pensylwański itp. Ponadto niektóre z omówionych roślin charakteryzują się dobrymi właściwościami fitoremediacyjnymi i są szczególnie wskazane do zagospodarowania gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Przedstawiono szerokie możliwości wykorzystania biomasy roślin, wśród których do najważniejszych należą: produkcja energii, biopaliwa, celulozy, płyt drewnopodobnych, leków itp. Oprócz licznych korzyści wynikających z prowadzenia plantacji tych roślin istnieją obecnie poważne ograniczenia hamujące rozwój upraw. Do najpoważniejszych należą duże koszty założenia plantacji oraz brak odpowiednio rozwiniętego rynku biomasy.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, rośliny przemysłowo-energetyczne, fitoremediacja

Abstract: The results of research shows that in Poland 3% of arable lands are polluted by heavy metals. It is estimated that in the Częstochowa region about 10% of arable lands, because of the excessive content of Cd, Zn and Pb, qualifies under industrial-energetic crops. Moreover soil and climate conditions of our country are favourable to cultivate a lot of perennial species of industrial-energetic plants both of native origin and of foreign origin which are adapted to our conditions, our plantations of these plants are not spread nowadays. In the paper there was made a review of the chosen industrial-energetic plants as regards the possibilities and the purposes of their cultivation on soils which are polluted by heavy metals at the average. There was pointed out these species which characterize of fast increase in biomass and of relatively small requirements such as: willow, perennial grass and Pennsylvania mallow etc. What is more, some of the described plants characterize of good phytoremediation properties and are advisable especially to the development of soils polluted by heavy metals. There was presented the wide possibilities of usage plants biomass among which there are: energy production, biofuels, cellulose and wooden-like panels, medicines etc. Apart from numerous benefits arising from the carrying out of these plantations, there are serious limitations of the plants development. The most important are: high costs of the plantation establishment and the lack of a properly developed biomass market.

Keywords: heavy metals, industrial-energetic plants, phytoremediation

Średnia koncentracja metali ciężkich w glebach użytkowanych rolniczo w Polsce jest mniejsza niż w krajach Europy Zachodniej czy USA, co wynika głównie z niższego udziału w rolnictwie gospodarstw intensywnej produkcji oraz mniejszego nasilenia procesów przemysłowych.

Badania gleb wskazują, że ok. 90% użytków rolnych charakteryzuje się naturalnym poziomem zawartości toksycznych metali. Kilka procent gleb wykazuje podwyższoną zawartość (1^0) głównie kadmu i cynku, a ok. 3% użytków rolnych jest zanieczyszczone metalami na

poziomie ($\text{II}^0\text{-V}^0$). Największy procent zanieczyszczonych gleb jest zlokalizowany w województwach: śląskim, małopolskim i dolnośląskim.

Badania gleb regionu częstochowskiego wskazują, że około 10% użytków rolnych powinno być wyłączone z upraw przeznaczonych do spożycia lub na paszę ze względu na nadmierną zawartość kadmu, cynku i ołowiu [1, 2]. Na tych glebach zaleca się uprawę roślin przemysłowo-energetycznych. Mimo iż liczba roślin przemysłowo-energetycznych, które mogą rozwijać się w polskich warunkach glebowo-przyrodniczych, obejmuje kilkadziesiąt gatunków, większość z nich jest mało znana i rzadko uprawiana. Związane jest to z istniejącymi jeszcze licznymi barierami i ograniczeniami rozwoju tych upraw [3].

Z opracowanej „Strategii rozwoju energetyki odnawialnej” wynika, że podstawowym źródłem energii odnawialnej jest i pozostanie biomasa. Aby zapewnić realizację założonych celów, szacuje się, że co najmniej 136÷170 tys. ha użytków rolnych do 2010 r. i około 250÷300 tys. ha do 2020 r. należy przeznaczyć na uprawy energetyczne przy założeniu prowadzenia upraw na glebach dobrych i średnich (tab. 1).

Tabela 1. Szacowana powierzchnia upraw roślin energetycznych do 2020 r.

Table 1. Estimate of area cultivate energetic plants to 2020

Rok	2006	2008	2010	2020
Udział energii odnawialnej [%]	3,6	5,0	7,5	14,0
Powierzchnia min. [tys. ha]	65	90	136	253
Powierzchnia max [tys. ha]	81	113	170	317

Oznacza to, że w 2010 r. około 1,0÷1,2% gruntów ornych powinno w Polsce być objętych uprawami energetycznymi, a w 2020 r. około 1,7÷2,2% gruntów ornych. Wskazane byłoby, aby w pierwszej kolejności przeznaczyć pod te uprawy gleby lekko lub średnio zanieczyszczone metalami ciężkimi pod warunkiem, że należą one do gleb dobrych lub średnich pod względem rolniczym (rys. 1).

Należy ponadto podkreślić, że niektóre z gatunków charakteryzują się dobrymi właściwościami fitoremediacyjnymi i są szczególnie wskazane do zagospodarowania gleb o nadmiernej ilości metali ciężkich.

Charakterystyka wybranych roślin wysokoenergetycznych

Za rośliny wysokoenergetyczne uważa się takie, których uprawa pozwala uzyskać z jednego hektara ponadprzeciętną ilość biomasy, a tym samym dużą ilość energii. Do najbardziej rozpowszechnionych i najczęściej zalecanych do uprawy w polskich warunkach glebowo-klimatycznych należą: wierzby, topole, trawy z rodziny miskant, ślaziovec pensylwański i róża wielokwiatowa.

W tym artykule scharakteryzowano uprawianego miskanta olbrzymiego i ślaziowca pensylwańskiego na glebach o słabym zanieczyszczeniu metalami ciężkimi.

Miskant olbrzymi (*Miscanthus sinensi giganteus*)

Wieloletnie trawy z rodzaju *Miscanthus* należą do roślin o cyklu fotosyntezy C_4 , co pozwala im na lepsze wykorzystanie energii słonecznej i wody, a co za tym idzie - wyższe plony w porównaniu z większością uprawianych roślin. Również wartość energetyczna tych traw jest duża i wynosi ok. 17÷19 MJ/kg. Miskanty mogą być uprawiane na glebach klasy IV, a więc nie mają zbyt dużych wymagań glebowych pod warunkiem odpowiedniego nawodnienia. Doświadczenie wazonowe założone i prowadzone przez autorów artykułu na glebie zanieczyszczonej kadmem i cynkiem z terenu Huty Częstochowa wskazują, że na poziom plonów roślin wpływa przede wszystkim odpowiednie nawodnienie i nawożenie. Do nawożenia zastosowano osady ściekowe, komposty wykonane z osadów ściekowych lub zieleni miejskiej w dawkach 20÷40 Mg/ha.

Rozwój roślin i uzyskane plony miskanta pozwalają stwierdzić, że przy odpowiednim nawodnieniu zastosowane rodzaje nawożenia bardzo korzystnie wpływają na wysokość plonów w porównaniu z glebą nienawożoną.



Kombinacje nawożenia: O - gleba nienawożona, NPK - nawożenie mineralne, II oś - gleba nawożona osadem ściekowym 20 Mg/ha, D - gleba nawożona kompostem Dano 20 Mg/ha, K - gleba nawożona kompostem wykonanym z osadów ściekowych i odpadów leśnych 20 Mg/ha

Rys. 1. Rozwój miskanta pod wpływem zróżnicowanego nawożenia

Fig. 1. Development of *Miscanthus* under influence of different kind of fertilizing

Ślaziovec pensylwański (*Sida heranaphrodita*)

Ślaziovec pensylwański jest wieloletnią rośliną znaną w Polsce od niedawna. Może być rozmnażany zarówno generatywnie, jak i wegetatywnie przez sadzonki korzeniowe lub pędowe.

Badania dowodzą, że ślaziovec pensylwański nie ma dużych wymagań w stosunku do gleby i klimatu. Rośnie na wszystkich typach gleb, nawet na piaszczystych V klasy bonitacyjnej pod warunkiem dostatecznego nawodnienia. Doświadczenie wazonowe założone na glebie zanieczyszczonej metalami ciężkimi z terenu oddziaływania

Huty Częstochowa wskazuje, że nawożenie bardzo istotnie wpływa na wysokość plonów.

Na obiektach nawożonych osadami ściekowymi i kompostami ściekowymi wykonanych z osadów ściekowych i zieleni miejskiej w ilości 20 Mg/ha ilość biomasy była znacznie wyższa niż na obiektach nienawożonych.

Prowadzone doświadczenie z uprawą ślazuwca pensylwańskiego i miskanta olbrzymiego na glebach lekkich pod względem rolniczym i słabo zanieczyszczonych metalami ciężkimi wskazuje na możliwość dobrego rozwoju i wysokich plonów pod warunkiem odpowiedniego nawożenia i nawadniania roślin (rys. 2).



Kombinacje nawożenia: O - gleba nienawożona, NPK - nawożenie mineralne, II oś - gleba nawożona osadem ściekowym 20 Mg/ha, D - gleba nawożona kompostem Dano 20 Mg/ha, K - gleba nawożona kompostem wykonanym z osadów ściekowych i odpadów leśnych 20 Mg/ha

Rys. 2. Rozwój ślazuwca pensylwańskiego pod wpływem zróżnicowanego nawożenia

Fig. 2. Development of *Sida hermafrodita* under influence of different kind of fertilizing

Korzyści wynikające z zagospodarowania gleb pod uprawy roślin przemysłowo-energetycznych

Do najważniejszych korzyści wynikających z zagospodarowania gleb pod uprawy roślin przemysłowo-energetycznych należą:

- uprawa roślin przemysłowo-energetycznych pozwala zagospodarować "bezpiecznie" gleby o nadmiernej zawartości metali ciężkich, na których uprawa roślin do spożycia lub na pasze stwarza niebezpieczeństwo włączenia toksycznych metali w łańcuchy pokarmowe,
- z uwagi na zdolności fitoremediacyjne niektórych gatunków uprawa ich stwarza możliwości oczyszczania gleb z metali ciężkich,
- liczne gatunki roślin przemysłowo-energetycznych charakteryzują się szybkim przyrostem masy, co stwarza możliwości pozyskiwania dużej ilości biomasy w krótkim czasie,

- możliwości wykorzystania biomasy tych roślin są różnorodne. Do najważniejszych należą: produkcja energii, biopaliw, płyt drewnopodobnych, leków,
- prowadzenie plantacji roślin przemysłowo-energetycznych stanowi perspektywę dla rolnictwa w Polsce poprzez zagospodarowanie części gruntów rolnych i stworzenie nowych miejsc pracy dla ludności wiejskiej.

Ograniczenia rozwoju upraw przemysłowo-energetycznych

Uprawa roślin przemysłowo-energetycznych może przynieść znaczące korzyści, należy jednak podkreślić, że obecnie istnieje jeszcze szereg barier ograniczających zakładanie ich plantacji.

Do najważniejszych należą:

- założenie i prowadzenie plantacji upraw przemysłowo-energetycznych w pierwszych latach wiąże się z poniesieniem wysokich nakładów finansowych związanych z zakupem materiału roślinnego oraz kosztami utrzymania plantacji w okresie, w którym nie przynosi dochodów,
- brak odpowiednio rozwiniętej współpracy nauki z doradztwem rolniczym i praktyką rolną, co ogranicza wprowadzenie nowych gatunków roślin do uprawy. Zakładanie plantacji wymaga wiedzy na temat lokalnych warunków klimatyczno-glebowych oraz sprawności organizacyjnej,
- brak odpowiednio rozwiniętego rynku na produkty pochodzące z tych upraw,
- brak powszechnie dostępnego sprzętu umożliwiającego mechanizację cyklu produkcyjnego od rozpoczęcia uprawy roślin do ich zbioru.

Wielu autorów podkreśla, że powstawaniu plantacji roślin energetycznych sprzyjać będą wieloletnie umowy między rolnikami a przedsiębiorstwami energetycznymi na produkcję i odbiór biomasy [6, 7].

Podsumowanie

Oprócz szeregu korzyści wynikających z prowadzenia plantacji roślin przemysłowo-energetycznych istnieją jednak poważne ograniczenia ich rozwoju.

Mimo iż liczba roślin, które mogą być uprawiane w naszych warunkach glebowo-klimatycznych, obejmuje kilkadziesiąt gatunków, większość z nich jest mało znana mimo tego, że od lat są prowadzone doświadczenia przez jednostki naukowo-badawcze. Założenie plantacji wymaga ze strony rolnika pewnej wiedzy, zaangażowania oraz środków finansowych. Powyższe bariery powinny być stopniowo pokonywane, ponieważ istnieje szereg korzyści skłaniających do szerszego wprowadzenia tych roślin do uprawy. Dają one szansę na pozyskanie cennego surowca na potrzeby energetyki i przemysłu. Ponadto ze względu na właściwości fitoremediacyjne niektórych gatunków uprawa ich może być bardzo korzystna na gruntach o niskim lub średnim zanieczyszczeniu metalami ciężkimi.

Podziękowanie

Praca została napisana w ramach BW-401-208/2007.

Literatura

- [1] Terelak H., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach B. i Pietruch C.: Monitoring chemizmu gleb ornych Polski, Inspekcja Ochrony Środowiska. Program badań i wyniki za lata 1995 i 2000.
- [2] Pierwiastki śladowe (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) w glebach użytków rolnych Polski. Inspekcja Ochrony Środowiska. IUNG, Puławy 2000.
- [3] Ociepa E., Lach J. i Ociepa A.: *Wpływ plantacji roślin przemysłowo-energetycznych na środowisko*. Księga Konf. ECOpole'06, Opole 2006, 215-218.
- [4] Żmuda K.: *Rozwój produkcji biopaliw w świetle regulacji prawnych*. Wieś Jutra, 2004, (8-9), 6-9.
- [5] Terelak H., Krasowicz S. i Stuczyński T.: *Środowisko glebowe Polski i racjonalne użytkowanie rolniczej przestrzeni produkcyjnej*. Pamięt. Puław., 2000, **120**, 455-469.
- [6] Majtkowski W.: *Rośliny alternatywa na cele energetyczne - stan aktualny i perspektywy produkcji w Polsce*. Wczoraj, dziś i jutro naszego rolnictwa. II Kongres. Poznań 2004, 164-169.
- [7] Krasowicz S.: *Społeczno-ekonomiczne uwarunkowania uprawy roślin energetycznych w Polsce*. Wieś Jutra, 2005, **7**, 19-20.

Alicja Puzkarewicz

Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
email: apuzskar@prz.edu.pl

ANALIZA ADSORPCJI FENOLU NA SUROWYCH I MODYFIKOWANYCH DIATOMITACH KARPACKICH

ANALYSIS OF PHENOL ADSORPTION ON RAW AND MODIFIED CARPATHIAN DIATOMITE

Abstrakt: Dwa naturalne adsorbenty diatomitowe (surowy i modyfikowane powierzchniowo) zostały użyte do usuwania związków fenolu z roztworów wodnych. Właściwości adsorpcyjne diatomitów zostały określone metodą statyczną i dynamiczną. Badania przeprowadzono na modelowym roztworze fenolu o stężeniu początkowym $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ dla temp. 20°C . Przeprowadzona modyfikacja surowego diatomitu związkami manganu zwiększyła jego powierzchnię właściwą o 80% i zmieniła strukturę powierzchni. Dla obu testowanych diatomitów proces adsorpcji dobrze opisywały izotermy adsorpcji Freundlicha. Zdecydowanie lepszym adsorbentem (większą pojemnością adsorpcyjną) wykazał się diatomit modyfikowany D-Mn. W badaniach stwierdzono, że adsorpcja fenolu nieco lepiej zachodziła przy odczynie kwaśnym. Usuwanie fenolu w warunkach dynamicznych, w procesie filtracji na złożu D-Mn, z czasem kontaktu $t_k = 9 \text{ min}$, okazało się bardzo skuteczne. Pojemność adsorpcyjna w punkcie przebiccia złoża wyniosła $P_p = 12,6 \text{ mg/g}$. Diatomit D-Mn może być przydatny do oczyszczania wody lub ścieków zawierających fenol.

Słowa kluczowe: fenol, adsorpcja, filtracja, surowy i modyfikowany diatomit

Abstract: Two natural diatomite adsorbents (raw and surface-modified diatomite) were used for removing phenol compounds from water solutions. The adsorptive properties of diatomite have been determined using static and dynamic methods. The tests were performed with a model solution of phenol at initial concentration of $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$, at the temperature of 20°C . A modification of raw diatomite with manganese increased its specific surface area by 80% and changed its surface structure. For both tested diatomite grades the adsorption processes were described adequately by Freundlich adsorption isotherms. Modified diatomite, D-Mn, exhibited markedly better adsorbent properties (including higher adsorptive capacity). The tests showed that phenol adsorption proceeded slightly better in acid environment. Phenol removal in dynamic conditions, in a process of filtration on D-Mn bed, with contact time of $t_k = 9 \text{ min}$, appeared very effective. The adsorptive capacity at bed breakthrough point was $P_{Mn} = 12.6 \text{ mg/g}$. The test conducted within the project showed that the D-Mn diatomite could be useful for conditioning of water or wastewater containing phenol.

Keywords: phenol, adsorption, filtration, raw and surface-modified diatomite

W przyrodzie fenole są bardzo rozpowszechnione. W przemyśle chemicznym służą jako produkty pośrednie w przemysłowej syntezie różnorodnych produktów i są zaliczane do bardzo ważnych i często stosowanych substancji. Stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego, szczególnie wodnego [1, 2].

Fenole w wodach naturalnych mogą być pochodzenia:

- naturalnego - są syntezowane przez żywe organizmy, zwłaszcza roślinne, powstają również podczas naturalnego rozkładu związków humusowych i lignin w glebie. Znaczne ich ilości występują w żywicach naturalnych i ropie naftowej;
- antropogenne - mogą pochodzić ze ścieków miejskich (gdzie zawartość fenoli jest na ogół niewielka), a zwłaszcza przemysłowych, takich jak: gazownie, zakłady destylacji drewna, rafinerie, zakłady hutnicze,

chemiczne, zakłady produkujące środki owadobójcze i inne. Innym źródłem zanieczyszczenia wód naturalnych fenolami są również składowiska odpadów komunalnych [3-5].

Przy stężeniach w wodzie ponad 5 mg/dm^3 fenole są toksyczne dla fauny i flory wodnej. Dla ryb fenole są szkodliwe już w ilościach od kilku do kilkunastu mg/dm^3 , zaś hydrochinon (pochodna fenolu) jest toksyczny w dawkach $0,2 \div 0,5 \text{ mg/dm}^3$. Mają one zdolność do kumulowania się w mięsie ryb, nadając mu nieprzyjemny smak i zapach. Bardzo wrażliwe na fenole są procesy samooczyszczania zachodzące w rzekach. Szkodliwe stężenie fenolu w tym przypadku jest powyżej 5 g/m^3 . Fenole zawarte w ściekach mogą również zakłócać procesy ich biologicznego oczyszczania [6-8]. W wodach powierzchniowych fenole zostają zmineralizowane w ciągu

3-4 dni. Proces ten przebiega łatwiej i szybciej, gdy woda rzeczna zawiera inne zanieczyszczenia organiczne, a tym samym dostateczną pożywkę dla życia biologicznego. Proces ulega zahamowaniu przy temperaturze 10°C, a całkowicie ustaje poniżej temperatury 4°C. Stąd kłopoty ze związkami fenolu w ujmowanych wodach w okresie zimowym [9]. W ilościach normalnie spotykanych (ok. 0,005 g/m³) w wodach naturalnych nie są one szkodliwe dla zdrowia, taka woda poddawana chlorowaniu podczas dezynfekcji ma odrażający smak i zapach na skutek tworzenia się związków chloropochodnych. [2, 10]. Na podstawie wielu badań stwierdzono, że adsorpcja na węglach aktywnych [11, 12] i wielu innych adsorbentach w formie granulowanej, włóknistej lub pylistej jest najlepszą i najbardziej skuteczną metodą oczyszczania wody z fenoli [13-15].

W niniejszym artykule skoncentrowano się na określeniu skuteczności usuwania fenolu przy użyciu adsorbentów diatomitowych.

Metodyka badań

Materiały i przedmiot badań

Badania prowadzono na modelowym roztworze wodnym. Sporządzono go z wody destylowanej, do której dodawano związków fenolu. Stężenie początkowe fenolu w wodzie wynosiło $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$. Do badań wykorzystano granulaty diatomitowy o uziarnieniu 0,5÷1,0 mm, pochodzący z pola odkrywkowego Jawornik Ruski, znajdującego się w północnej części złoża Leszczawka (województwo podkarpackie) o zawartości SiO₂ 71% i gęstości właściwej 2,15 g/cm³ [16].

Proces adsorpcji przeprowadzono z zastosowaniem dwóch rodzajów diatomitu: diatomit suszony w temperaturze 105°C (zwany diatomitem surowym) i diatomit modyfikowany związkami manganu (zwany diatomitem - Mn). Modyfikacja diatomitu polegała na impregnacji jego powierzchni związkami manganu(II). Była to nieco zmieniona wersja modyfikacji wg Thirunavukkarasu [17]. Wykorzystano do tego celu 10% roztwór KMnO₄ i 10% roztwór MnSO₄ w stosunku 2:1. Zalany takim roztworem diatomit pozostawiono w temperaturze pokojowej 24 godziny, a następnie wysuszono w temperaturze 105°C. Po wysuszeniu dokładnie przemyto wodą destylowaną do uzyskania klarownych popłuczyn i ponownie wysuszono. Tak przygotowany diatomit poddano jeszcze 2 cyklom modyfikacji wg powyższej procedury.

Zawartość fenolu w roztworze oznaczono za pomocą spektrofotometru (Shimadzu UV-1601). Dla badanego zakresu stężeń fenolu i długości fali $\lambda = 254 \text{ nm}$ zależność absorbancji od stężenia analitu była liniowa.

Wpływ pH na proces sorpcji

Badania wykonano w warunkach statycznych dla wartości pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 9. Stężenie początkowe badanej wody wynosiło $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$. Do 200 cm³ adsorptywu (adsorbentu) dodano 1 g diatomitu, wstrząsano 12 godzin (stan równowagi adsorpcyjnej osiągnięto po 10 godzinach),

a po tym czasie wykonano oznaczenia fenolu w roztworze. Adsorpcję fenolu wyznaczono z zależności:

$$q_r = V \cdot (C_0 - C_r)/m \quad (1)$$

gdzie: V - objętość adsorptywu [dm³], C₀ i C_r - stężenie początkowe i równowagowe fenolu [mg/dm³], m - masa złoża [g].

Izotermy adsorpcji

W stanie równowagi istnieje określony rozdział adsorbentu między roztworem a adsorbentem. Ten rozdział, w określonych warunkach prowadzenia procesu, opisują izotermy adsorpcji, przedstawiające zależność między ilością substancji zaadsorbowanej a stężeniem równowagowym [18, 19]. Izotermy adsorpcji fenolu wyznaczono dla warunków nieprzepływowch. Badania realizowano w naczyniach o zawartości 0,2 dm³ adsorptywu, dla stężenia fenolu C₀ = 20 mg/dm³ i zmiennych dawk diatomitu od 0,1 do 150 mg/dm³. Zawartość adsorbentu w stanie równowagi q_r, po 12 godzinach wstrząsania, dla obu testowanych diatomitów, obliczono ze wzoru (1).

Izotermy adsorpcji fenolu na diatomitach wyznaczono dla temp. 20°C i przy pH 6,0.

Adsorpcja fenolu w warunkach przepływowych (filtracja)

Filtrację prowadzono w kolumnach laboratoryjnych o średnicy 0,02 m, wypełnionych złożem diatomitowym do wysokości ok. 0,7 m, z przepływem grawitacyjnym z góry do dołu. Masa diatomitów wypełniająca filtr wynosiła 250 g.

Wyznaczaną pojemność sorpcyjną w punkcie przebiccia i wyczerpania złoża wyznaczano z zależności:

$$P = V \cdot (C_0 - C_k)/m \quad (2)$$

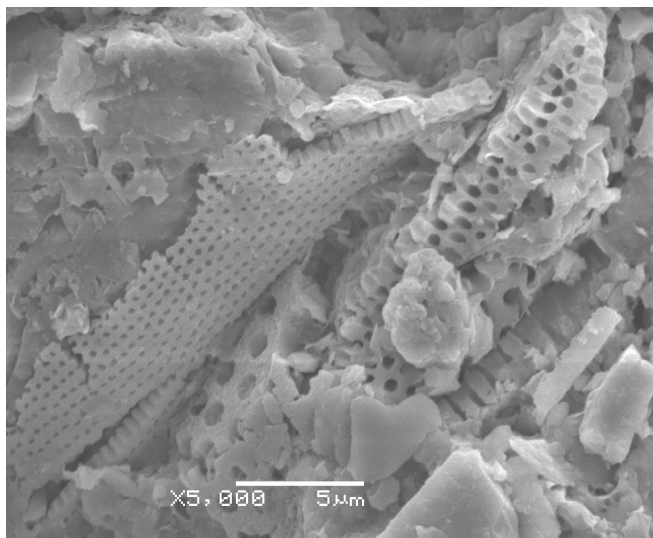
gdzie: P - pojemność sorpcyjna złoża [mg/g], V - objętość uzdatnionej wody [dm³], C₀ - stężenie początkowe adsorbentu [mg/dm³], C_k - stężenie fenolu w wycieku [mg/dm³], m - masa złoża [g].

Optymalną prędkość filtracji określono dla obu złoż diatomitowych. Wstępne filtracje przeprowadzono z prędkościami 2, 4, 6, m/h, co odpowiadało czasom kontaktu (t_k) 9; 4,5 i 3 minuty. Zawartość fenolu w wycieku dla każdej prędkości określano po przepuszczeniu 2 dm³ adsorptywu.

Wyniki i ich omówienie

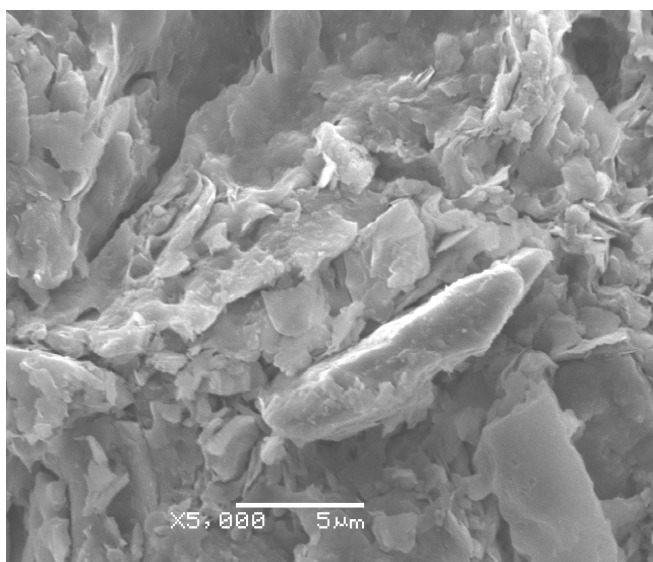
Charakterystyka powierzchni analizowanych diatomitów

W przedstawionych badaniach adsorpcję fenolu z wody przeprowadzono na diatomicie surowym i modyfikowanym (diatomit-Mn). W wyniku modyfikacji powierzchnia diatomitu została zaimpregnowana tlenkami manganu (MnO₂). Modyfikacja powierzchni ciał stałych zmienia w sposób kontrolowany właściwości ich warstw przypowierzchniowych, celem modyfikacji było polepszenia właściwości sorpcyjnych minerału [14].



Rys. 1. Diatomit surowy

Fig. 1. Raw diatomite



Rys. 2. Diatomit - Mn

Fig. 2. Diatomite - Mn

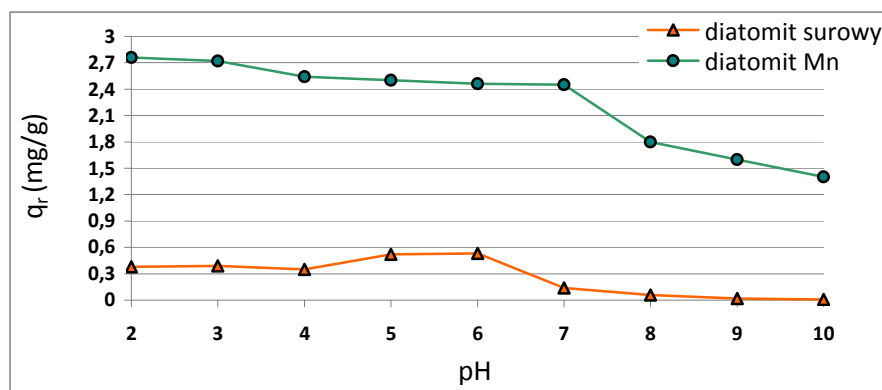
Powierzchnię właściwą diatomitu surowego i diatomitu-Mn określono metodą BET dla adsorpcji N_2 w temp. $20^\circ C$ w atmosferze ciekłego azotu. Powierzchnia właściwa diatomitu surowego wyniosła $S_R = 20 \text{ m}^2/\text{g}$, zaś po modyfikacji wzrosła prawie dwukrotnie do wartości $S_{Mn} = 36 \text{ m}^2/\text{g}$.

Modyfikacja, oprócz wzrostu powierzchni właściwej, spowodowała zmianę struktury powierzchni diatomitu. Wyraźnie to widać na zdjęciach, wykonanych mikroskopem skaningowym w powiększeniu 5000x (rys. rys. 1 i 2). Porowata, siatkowata, z wyraźnymi kanalikami powierzchnia diatomitu surowego pokryta została związkami manganu w formie nieregularnych wąskich płytek.

Wpływ pH

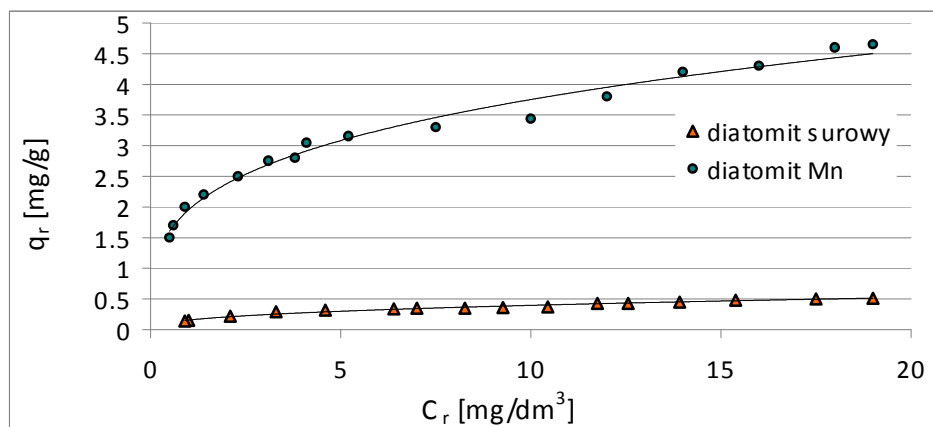
Wpływ odczynu roztworu na adsorpcję fenolu przedstawiono na rysunku 3. Dla diatomitu-Mn adsorpcja nieznacznie wzrastała wraz ze zmniejszeniem pH i malała wraz ze wzrostem pH roztworu. Dla diatomitu surowego utrzymywała się na podobnym poziomie od 2 do 6 pH i również malała przy odczynie zasadowym.

Odczyn roztworu ma wpływ na proces adsorpcji również z uwagi na zmianę właściwości powierzchniowych adsorbentu. Dla wielu ciał stałych jonami potencjałotwórczymi są jony H^+ i OH^- , z czego wynika, że na potencjał powierzchni można wpływać przez zmianę pH roztworu, w którym znajduje się dane ciało stałe. W przypadku bardzo silnej adsorpcji jonów potencjałotwórczych na powierzchni ciała stałego (szczególnie dotyczy to tlenków) może się zdarzyć, że ładunek elektryczny warstwy adsorpcyjnej zmieni swój znak. Oznacza to, że powierzchnia ciała stałego, z którą warstwa adsorpcyjna jest ściśle związana, również zmieni znak. W związku z tym, w zależności od pH roztworu, w którym znajduje się adsorbent, będzie on przyjmował dodatni lub ujemny ładunek elektryczny powierzchni [20]. Modyfikacja powierzchni diatomitu tlenkami manganowymi sprzyja (w środowisku kwaśnym) przyłączeniu się jonu H^+ do powierzchni diatomitu i przyczynia do utworzenia dodatniego ładunku na granicy faz diatomit Mn - woda, zwiększając adsorpcję związków fenolu.



Rys. 3. Wpływ pH na adsorpcję fenolu

Fig. 3. Effect of pH on adsorption of phenol



Rys. 4. Izotermy adsorpcji fenolu na diatomitach (pH = 6, temp. 20°C)

Fig. 4. Adsorption isotherms of phenol onto diatomites (pH = 6, temp. 20°C)

Dla testowanych diatomitów wzrost pojemności adsorpcyjnej dla pH poniżej 7 nie był na tyle znaczący, aby wprowadzać korektę odczynu wody. Dalsze badania prowadzono przy pH = 6.

Izotermy adsorpcji

Izotermy adsorpcji fenolu dla testowanych diatomitów przedstawia rysunek 4. Przebieg izoterm (wyznaczonych w warunkach statycznych) wskazuje, że dla diatomitu modyfikowanego (przy $C_0 = 20$ mg/dm³) maksymalna pojemność adsorpcyjna wyniosła $P = 4,65$ mg/g i była prawie 10-krotnie większa niż dla diatomitu surowego.

Adsorpcyjne właściwości diatomitów opisano, korzystając z modelu Freundlicha, który w formie wykładniczej ma postać [21]:

$$\frac{y}{m} = K \cdot C^n \quad (3)$$

gdzie: y - ilość substancji zaadsorbowanej [mg], m - masa adsorbenta [g], C - stężenie równowagowe [mg/dm³], K , n - stałe izotermu.

Stałe izoterm i stopień dopasowania zamieszczone są w tabeli 1.

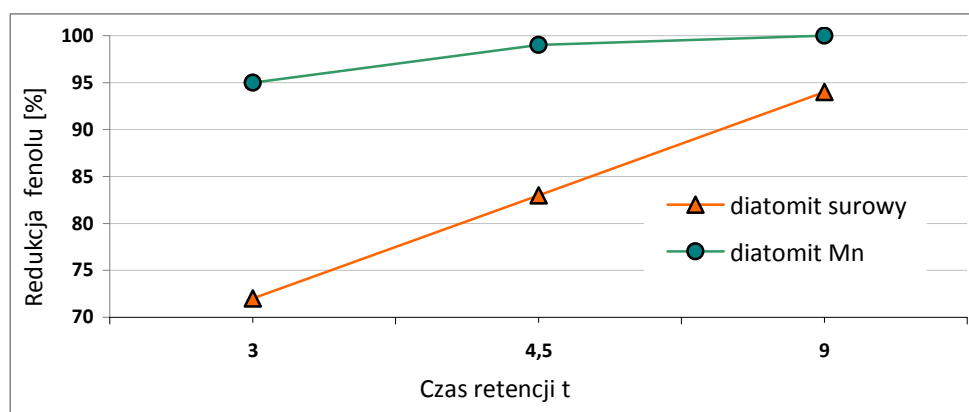
Współczynnik determinacji R^2 dla obu diatomitów był duży, a wartości stałych n i K potwierdzają wyraźnie, że adsorpcja fenolu przez diatomit - Mn jest lepsza i przy jego użyciu można uzyskiwać dużo większe pojemności adsorpcyjne.

Tabela 1. Parametry izoterm Freundlicha dla adsorpcji fenolu na diatomitach
Table 1. Parameters of Freundlich isotherms on adsorption of phenol onto diatomites

Adsorbent	Parametr		
	K	n	R ²
Diatomit surowy	0,16	2,48	0,977
Diatomit - Mn	1,95	3,53	0,986

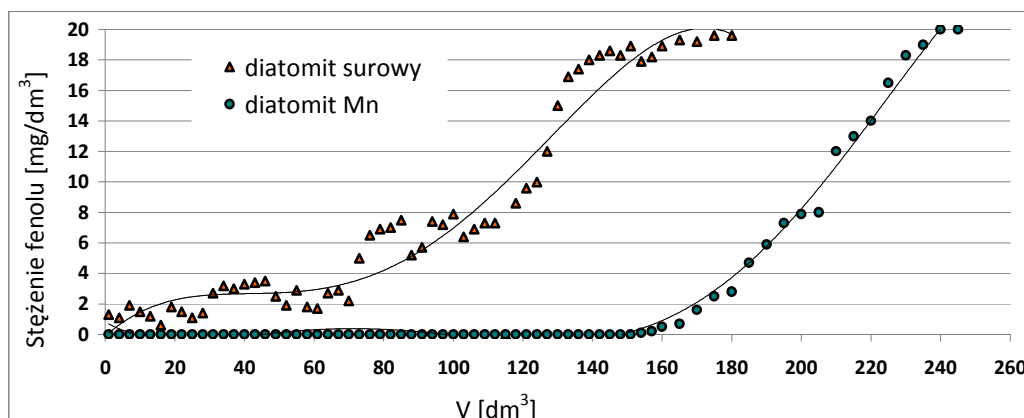
Dynamika adsorpcji fenolu na diatomitach

Zależność czasu retencji (kontaktu) t od ilości zaadsorbowanego fenolu w początkowej fazie filtracji przedstawiono na rysunku 5. Największe usunięcie, tj. 100% dla diatomitu Mn i 94% dla surowego, uzyskano przy czasie kontaktu $t_k = 9$ min, dlatego jako optymalną prędkość filtracji przyjęto w dalszych badaniach $v = 2$ m/h.



Rys. 5. Wpływ czasu retencji na stopień usuwania fenolu

Fig. 5. Effect of retention time on removal of phenol



Rys. 6. Izoplany usuwania fenolu na złożach diatomitowych, $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$

Fig. 6. Isoplans of phenol removing onto diatomite beds, $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$

Przebieg filtracji do punktu wyczerpania złóż obrazuje rysunek 6. Adsorpcja fenolu na testowanych złożach diatomitowych była zróżnicowana. Słabo usuwany był fenol na w kolumnie filtracyjnej z diatomitem surowym. Czas filtracji był krótki i tylko w początkowej fazie uzyskano małe stężenia fenolu w wycieku (ok. 2 mg/dm^3). Pojemność adsorpcyjna w punkcie przebicia złoża (przyjętego po przefiltrowaniu 70 dm^3 roztworu) wyniosła $P_s = 5,1 \text{ mg/g}$. Dużo efektywniej pracowało złożo z diatomitu modyfikowanego. Cykl filtracyjny trwał znacznie dłużej, a związki fenolu w początkowej fazie pracy kolumny usuwane były w całości. W punkcie przebicia złoża, przyjętego po przefiltrowaniu 158 litrów adsorbentu, uzyskano pojemność adsorpcyjną $P_{Mn} = 12,6 \text{ mg/g}$.

Odnosząc te wartości do rezultatów otrzymanych w warunkach statycznych, okazało się, że dynamiczne pojemności adsorpcyjne są dużo większe. Potwierdzają tę zależność również badania adsorpcji fenolu na innych adsorbentach [13].

Podsumowanie

Przeprowadzony proces adsorpcji na diatomitach karpaccich pokazał, że lepszą przydatnością do usuwania fenolu z wody miały diatomity modyfikowane. Modyfikacja powierzchni związkami manganu w znaczący sposób przyczyniła się do polepszenia właściwości adsorpcyjnych minerału. Prawie dwukrotnie zwiększyła się powierzchnia właściwa diatomitu, a pokrycie powierzchni tlenkami manganu sprzyjało tworzeniu dodatniego ładunku na granicy faz diatomit-woda.

Na stopień redukcji fenolu miał wpływ odczyn roztworu. Najkorzystniejszy dla obu diatomitów był odczyn poniżej pH 7. Dla diatomitu-Mn adsorpcja była skuteczniejsza wraz ze wzrostem kwasowości roztworu.

Równowagę adsorpcyjną analizowano, korzystając z modelu Freundlicha, którego dopasowanie do warunków eksperymentalnych, w odniesieniu do diatomitu - Mn, było bardzo dobre, a uzyskane stałe K i n porównywalne z wieloma innymi adsorbentami (bentonit, węgle aktywne i inne [22, 23]).

Usuwanie fenolu w warunkach dynamicznych, w procesie filtracji na złożu D-Mn z czasem kontaktu $t = 9 \text{ min}$, okazało się bardzo skuteczne. Pojemność adsorpcyjna w punkcie przebicia złoża wyniosła $P_{Mn} = 12,6 \text{ mg/g}$. Badania wykazały, że diatomit D-Mn o granulacji $0,5 \div 1,0 \text{ mm}$, zastosowany jako złożo adsorpcyjne, bardzo skutecznie (praktycznie całkowicie) usuwał fenol i mógłby być przydatny do oczyszczania wody lub ścieków zawierających związki fenolu.

Literatura

- [1] Dojlido J.R.: Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [2] Mc Murry J.: Chemia organiczna. WN PWN, Warszawa 2000.
- [3] Bartkiewicz B.: Ścieki przemysłowe. Oficyna Wyd. Polit. Warszawskiej, Warszawa 2000.
- [4] Szperliński Z.: Chemia w ochronie i inżynierii środowiska. Oficyna Wyd. Polit. Warszawskiej, Warszawa 2002.
- [5] Szymański K.: Wpływ odcieków wysypiskowych na wody podziemne. ZN AGH, Sozologia i Sozotechnika, 1991, **31**, 171-184.
- [6] Anielak A.M.: Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. WN PWN, Warszawa 2000.
- [7] Kaleta J.: Proces sorpcji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. Zesz. Nauk. P.Rz., Budow. Inż. Środow., 2007, **4**((241)), 17-31.
- [8] Świdzka-Bróż M.: Mikroczyszczenia w środowisku wodnym. Wyd. Polit. Wrocław., Wrocław 1993.
- [9] Kaleta J.: Proces koagulacji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. Zesz. Nauk. P.Rz. Budow. Inż. Środow., 2007, **42**(240), 41-52.
- [10] Gomółka E.S.: Chemia wód i powietrza. Wyd. Polit. Wrocław., Wrocław 1997.
- [11] Liu Q-S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P. i Li N.: Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. Chem. Eng. J., 2010, **157**(2-3), 348-356.
- [12] Mohd Din A.T., Hameed B.H. i Ahmad A.L.: Batch adsorption of phenol onto physicochemical-activated coconut shell. J. Hazard. Mater., 2009, **161**(2-3), 1522-1529.
- [13] An F., Gao B. i Feng X.: Adsorption mechanism and property of novel composite material PMAA/SiO₂ towards phenol. Chem. Eng. J., 2009, **153**(1-3), 108-113.
- [14] Khraisheh M.A.M., Al-Degs Y.S. i Mcminn W.A.M.: Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. Chem. Eng. J., 2004, **99**, 177-184.
- [15] Subramanyam B. i Das A.: Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses. Desalination, 2009, **249**(3), 914-921.

- [16] Wyroby diatomitowe, Specjalistyczne Przedsiębiorstwo Górnicze „Górtech” Sp. z o.o., Kraków, 2004.
- [17] Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T. i Subramanian K.S.: *Arsenic removal from drinking water using iron-coated sand*. Water, Air and Soil Pollut., 2003, **142**, 95-111.
- [18] Leszczyńska M.: Proces adsorpcji we współczesnych technologiach uzdatniania wody. VII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód. PZITS, Poznań 2006, 607-620.
- [19] Paderewski M.L.: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1999.
- [20] Janusz W.: *The electrical double layer parameters for the group 4 metal oxide/electrolyte system*. Adsorpt. Sci. Technol., 2000, **18**(2), 117-134.
- [21] Kowal A.L. i Świdorska-Bróz M.: Oczyszczanie wody, podstawy teoretyczne i technologiczne. Procesy i urządzenia, WN PWN, Warszawa 2007.
- [22] Banat F.A., Al-Bashir B., Al-Asheh S. i Hayajneh O.: *Adsorption of phenol by bentonite*. Environ. Pollut., 2000, **107**(3), 391-398.
- [23] Dursun G., Handan Çiçek H. i Dursun A.Y.: *Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp*. J. Hazard. Mater., 2005, **125**(1-3), 175-182.

Dydaktyka

Didactics

Mirosław Szyłak-Szydłowski

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

SZTUKA PREZENTACJI, CZYLI ZASTOSOWANIE MULTIMEDIÓW W DYDAKTYCE

ART OF PRESENTATION, ALIAS USING MULTIMEDIA IN TEACHING

Abstrakt: Przedstawiono przegląd technik, mających za zadanie zwiększenie efektywności prezentowanego pokazu slajdów. Opisano, jak powinno wyglądać planowanie prezentacji, oraz scharakteryzowano podstawowe błędy popełniane przez prelegentów. Pokazano, jak należy przygotować prezentację, aby audytorium skupiło się na przekazie, a nie rozpraszało „ozdobnikami”.

Słowa kluczowe: audytorium, multimedia, prelegent, prezentacje, slajdy, tło

Abstract: In the paper the scope of techniques which improve effectiveness of slideshow was presented. It was described, how the presentation planning should be, as well as main mistakes made by the lecturers were characterized. The article shows, how to make a presentation in order to listeners were focused on a message, not distracted by “embellishments”.

Keywords: lecturer, listeners, multimedia, presentations, slides

Wstęp

W VII Księdze „Państwa” Platona ukazany jest obraz jednej z pierwszych prezentacji, które dziś moglibyśmy nazwać multimedialnymi, czyli łączącymi obraz z przekazem, angażując większą liczbę zmysłów i funkcji mózgu niż zwykła prelekcja. Oto w jaskini uwięzieni są ludzie, których wzrok skierowany jest na jedną ze ścian. Pojawiają się na niej cienie spacerujących ścieżką pomiędzy ogniskiem a obserwatorami. Ci ostatni, po pewnym czasie, zaczynają traktować ten pokaz jak rzeczywistość, świat iluzoryczny nazywając realnym.

Od tego czasu minęło wiele lat, podczas których kolejni mówcy wzbijali się na szczyty retoryki, usiłując przekonać decydentów o swoich pomysłach. Krzysztof Kolumb ukazał królowej Izabeli Kastylijskiej korzyści z odnalezienia zachodniej drogi do Indii, zaś Diego Velazquez, dzięki umiejętnościom skutecznego prezentowania swoich pomysłów, przekonał hiszpańskiego króla o sensowności eksploracji wybrzeża nowo odkrytego lądu (co przyniosło chwałę konkwestadorom i zgnęb Aztekom).

Kiedy nadeszły czasy obrazu nieuchronnie wypierającego słowo pisane, prezentacje stawały się „multimedialne” w pełnym tego słowa znaczeniu, zdobywając kolejne dziedziny życia. Wyszędłszy z biur, gdzie były narzędziem pomagającym zademonstrować członkom zarządu dziesiątki zestawień, mających dowiedzieć,

że firma trzyma się mocno, przebojem trafiły na sale wykładowe. Archetyp profesora, dzierżącego w dłoni krede i zapisującego kolejne tablice tajemniczymi symbolami, zastępowany był przez obraz wykładowcy uzbrojonego w nową, efektywną broń - laptop i rzutnik. W pierwszych latach pojęcie efektywności mylono nierządkiem z efektywnością (co, niestety, nadal się zdarza), w wyniku czego, zachłystując się możliwościami oferowanymi przez programy do prezentacji multimedialnych, tworzone dzieła równie piękne i olśniewające, co zupełnie bezużyteczne. Obecnie, na szczęście, coraz mocniej ugruntowuje się pogląd, że pokaz slajdów nie musi skrzyć się feerią barw, efektów i niesamowitych animacji, by być dobrym i trafić do świadomości odbiorcy. Wręcz przeciwnie - im jest on bardziej sterylny, oszczędny i pozbawiony „wodotrysków”, tym łatwiej uwypuklić przekaz, czyli to, co w prezentacji jest najistotniejsze.

Przekaz i szum

Podstawą efektywnej prezentacji jest skupienie się na przekazie. Pojęcie to łączy się z odpowiedzią na pytanie, dlaczego chcemy przekazać audytorium informacje, będące esencją naszej prezentacji. Jaki jest nasz cel? Co chcemy osiągnąć? Dlaczego poświęcamy czas zarówno słuchaczy,

jak i swój? Niezmiernie ważne jest, by ów przekaz maksymalizować, doprowadzając do tego, by nikt na sali nie miał wątpliwości, po co się tam znalazł i, co istotniejsze, z jakiego powodu jest tam prelegent.

Maksymalizacja ta może być niezmiernie skutecznie przytłumiona przez szum, pojawiający się pomiędzy prelegentem a audytorium. Myślę, że wszyscy jesteśmy w stanie bez dłuższego zastanowienia wymienić przyczyny szumu docierającego do prelegenta, nie pozwalając skupić się na przekazie. Są to wszelkiego rodzaju niepożądane szepty, bardziej lub mniej głośnie rozmowy, hałas za oknem, spóźnialscy wpadający z łoskotem do sali w samym środku prezentacji i wszelkie te czynniki przeszkadzające, na które mówca ma niewielki wpływ. O wiele bardziej niebezpieczny jest jednak szum zgoła mniej oczywisty - ten generowany przez samego prelegenta. Mówca potrafi zepsuć dobrze zapowiadającą się prezentację daleko skuteczniej niż wszystkie wymienione powyżej czynniki razem wzięte. Na tę porażkę składają się zarówno nieprawidłowa mowa ciała (mająca największy wpływ na wiarygodność prezentera), ton głosu - wszak ludzie najlepiej zapamiętują nie to, co mówimy, ale jak mówimy - oraz niewłaściwie przygotowany pokaz slajdów. Stąd też opracowanie całej misternej strategii przed samą prelekcją jest nie mniej ważne niż próba dotarcia do słuchaczy podczas wystąpienia. Strategia ta powinna polegać przede wszystkim na wierze w siebie i w swój sukces, wszak o sukcesie lub porażce decyduje nie tylko to, co o nas myślą inni ludzie, ale może bardziej to, jak sami myślimy o sobie. Wiara w osiągnięcie celu lub jej brak znacząco wpływa na naszą wydajność [1].

Planowanie

Zanim prelegent zasiądzie do przygotowywania pokazu slajdów, powinien odpowiedzieć sobie na podstawowe pytania:

- *Dlaczego?* - co jest celem prezentacji? Nie tyle „co mam powiedzieć?”, ale „co chcę osiągnąć?”
- *Dla kogo?* - kim są słuchacze?
- *Co?* - jaka będzie zawartość pokazu slajdów?
- *Gdzie?* - jakie są ograniczenia miejsca?
- *Ile czasu?* - jakie są ograniczenia czasowe?

Wszystkie te pytania są niezmiernie ważne, jednak najczęściej powtarzonym - i niewybaczalnym - błędem jest niedostosowanie się do ograniczeń czasowych prezentacji. Ponadto należy pamiętać, że po 15 minutach zainteresowanych jest mniej niż 35% słuchaczy, stąd też, przy 45-60-minutowym wykładzie, należy sobie precyzyjnie rozplanować prezentację, by jak najdłużej utrzymać uwagę audytorium. Pomocny może tu być wykres zależności czasu prezentacji od stopnia ważności przekazywanych treści (rys. 1).

Pokaz slajdów

Dokładnie zaplanowawszy zawartość prezentacji oraz wzięwszy pod uwagę czynniki, od miejsca prelekcji po ograniczenia czasowe, można przystąpić do przygotowania pokazu slajdów. Istotne jest, by pamiętać, że jest on jedynie narzędziem, które może pomóc w dotarciu do słuchaczy, najważniejszy jest jednak wciąż prelegent - to my powinniśmy być w centrum uwagi. Innymi słowy, stanowi tylko uzupełnienie i/lub streszczenie wypowiedzi mówcy [3], a nie jest celem samym w sobie.

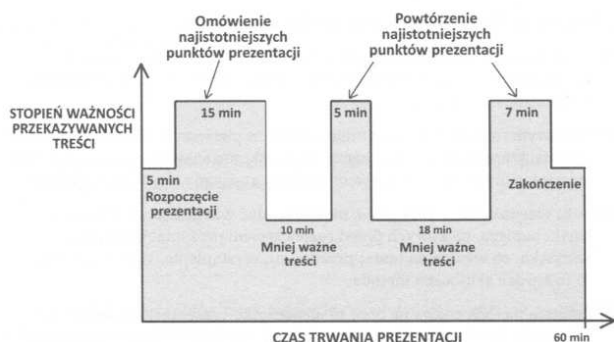
Kolor tła, pełniącego zarówno funkcję estetyczną, jak i motywacyjną, jest zasadniczą kwestią zależną od charakteru prezentacji. Najczęściej stosowane są kolory jasne - od bieli poprzez szarości i beże, w prezentacjach akademickich dobrze sprawdzają się również odcienie barwy niebieskiej, kojarzącej się ze spokojem, wiarygodnością i bezpieczeństwem.

Jedynym zagrożeniem, jakie niesie zastosowanie tła białego, wiąże się z przypadkiem, gdy sala będzie praktycznie zupełnie zaciemniona - prezentacja razi wówczas w oczy słuchaczy, powodując szybkie ich zmęczenie. Wystrzegajmy się również wklejania zdjęć w tło. Nie dość, że dekoncentruje to odbiorców, to jeszcze trudno jest dobrać dostatecznie kontrastową czcionkę.

Dobór czcionki zapewnia właściwą czytelność pokazu slajdów. Kolor powinien kontrastować z tłem, z tym, że ów kontrast nie może być zbyt silny (unikajmy łączenia kolorów o zbyt dużej intensywności), bowiem spowoduje zmęczenie oczu odbiorców. Najczęściej stosowane są do prezentacji multimedialnych czcionki bezszeryfowe (np. Arial, Calibri, Tahoma, Verdana), ich rozmiar nie sposób odgórnie narzucić - powinny one być tak duże, by osoba siedząca w ostatnim rzędzie nie miała problemu z przeczytaniem tekstu na slajdach.

Nasz krąg kulturowy każe rozpoczynać proces postrzegania od lewego górnego narożnika ekranu - jest to nawyk wynikający z procesu czytania [2]. Wzięwszy pod uwagę, że większość z nas skanuje obszar slajdu bardzo schematycznie, warto zadbać, by rozmieszczenie poszczególnych elementów na slajdach było podporządkowane hierarchii skupiania uwagi audytorium (rys. 2).

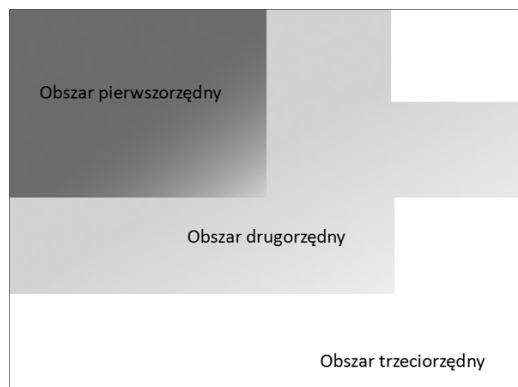
Obszarem pierwszorzędnym jest ten w lewym, górnym rogu slajdu - tutaj umieszczamy najważniejsze treści, na które słuchacze będą szczególnie zwracać uwagę. Elementy najmniej znaczące powinny się znaleźć w prawym, dolnym



Rys. 1. Zależność pomiędzy czasem trwania prezentacji a stopniem ważności przekazywanych treści [2]

Fig. 1. Dependence between time of presentation and degree of message importance [2]

rogu - obszarze trzeciorzędnym, na którym uwaga audytorium jest skupiona w małym stopniu.



Rys. 2. Hierarchia skupiania uwagi audytorium

Fig. 2. Hierarchy of listener's paying attention

Najczęstsze błędy

Do najczęstszych błędów prelegenta podczas przygotowywania pokazu slajdów należą:

- *Przytłaczanie przekazu informacjami* - powinno się dążyć do zachowania relacji jeden-do-jednego: jeden slajd ↔ jeden przekaz, najwyżej 3-5 linijek tekstu zebranego w skomasowany blok. Idealnym rozwiązaniem są krótkie nagłówki zagadnień, które poruszamy w swojej prelekcji. Często poszczególne slajdy przypominają wypracowania, eseje, z których wyłonienie idei przyświecającej twórcy zajmuje więcej czasu niż wyświetlenie obrazu na ekranie.
- *Przedkładanie tabel nad wykresy* - należy unikać tabel w prezentacjach multimedialnych. O ile znajdują one zastosowanie w publikacjach drukowanych, kiedy odbiorca ma czas na przeanalizowanie zestawionego materiału, o tyle tabele umieszczone w pokazie slajdów są najczęściej nieczytelne i zacierające przekaz. Zastanawiając się nad zasadnością wstawienia tabeli, warto przypomnieć sobie maksymę Ludwika Hirszfelda: „Gdy chcemy pokazać piękno krajobrazu, nie zmuszamy do pamiętania wysokości szczytu”. Stąd też, w miarę możliwości, wyniki powinno się przedstawiać przede wszystkim w formie wykresów, a nie tabel. Wykresy liniowe służą do przedstawiania zmian wielkości w czasie (stosujemy nie więcej niż **cztery linie**), słupkowe do niewielkich serii danych, zaś kołowe - przedstawienia proporcji [3].
- *Slajdy wykonane pośpiesznie, metodą kopiuj/wklej* - lepszy jest brak slajdu niż slajd niechlujny, przygotowany naprędce. Jeśli prelegent nie był w stanie poświęcić chwili czasu, by dopracować swoją prezentację, dlaczego ja miałbym poświęcić swój czas, by jej wysłuchać? Przeklepanie z edytorów tekstu do programu do tworzenia prezentacji niesie za sobą jeszcze jedno ryzyko - otóż zdarza się, że niektóre

polskie znaki zachowują pierwotne formatowanie. W wyniku tego, nawet, jeśli tekst na prezentacji napisany jest czcionką Calibri, część polskich liter pozostaje jako Arial (co widać bardzo wyraźnie) i należy żmudnie poprawiać je ręcznie.

- *Przytłoczenie przekazu fajerkami* - im prościej, tym lepiej. Niejednokrotnie widziałem prezentacje przypominające bańki mydlane: piękne, efektowne, kolorowe, mieniące się feerią barw... i, niestety, równie puste. Początkowo, zachłystując się możliwościami programów do tworzenia prezentacji, tworzyliśmy slajdy, w których najistotniejszą rzeczą było to, w jaki sposób dane zdjęcie wskoczy na ekran. Niestety, firmy branży komputerowej wyszły naprzeciw tym potrzebom, kolejne wersje swoich produktów obdarzając jeszcze „wspanialszymi” możliwościami upiększenia naszych prezentacji. Słuchacz pragnie ujrzeć na slajdach informacje, przekaz, a nie fajerwerki - stawiamy na efektywność, a nie na efekciarstwo.

Podsumowanie

Na zakończenie chciałbym przywołać przykład kampanii reklamowej pewnego środka do odrdzewiania śrub, który podbił rynek, pełniąc funkcję napoju gazowanego. Owa kampania nie ma na celu pokazać, jak wspaniały jest produkt, nie koncentruje się na zachwalaniu jego cech. Jedynym celem przekazu jest powiązanie emocji: radości, zabawy, nastroju oczekiwania na święta, odpoczynku i relaksu [2]. Odbiorcy, tęskniąc za tymi nastrojami, podświadomie wiążą je z tą marką i - w poszukiwaniu sielanki dnia powszedniego - zaopatrują się w kolejne zgrzewki pełne rozpuszczonego karmelu, kwasu fosforowego, kofeiny i olbrzymiej ilości cukru z dodatkiem ditlenku węgla. Życzę Państwu, żeby Państwa prezentacje również budziły u odbiorców jedynie pozytywne, ciepłe skojarzenia i aby nie mogli się oni doczekać kolejnych Państwa prelekcji. Zig Zigar, specjalista od technik motywacyjnych, powiedział kiedyś: „ludzi nie interesuje, co wiesz, ale na ile się tym przejmujesz”. O ile jako słuchacze obojętniejemy na przechwałki w tytułach i nazwach, nigdy jednak nie zubożniejemy na ludzi z pasją [4]. I tej pasji również serdecznie życzę, bowiem, kiedy sztuka tworzenia prezentacji stanie się pasją, a nie obowiązkiem i koniecznością, będą Państwo na dobrej drodze do takiego dotarcia do słuchaczy, by przekaz był jasny, klarowny i w pełni zrozumiały.

Literatura

- [1] Wolf C.C.: *W matni uprzedzeń*. Charaktery, 2010, **8**(163), 48-57.
- [2] Lenar P.: *Sekrety skutecznych prezentacji multimedialnych*. Helion, Gliwice 2008.
- [3] Sadowski M.P.: *Doskonała prezentacja. Sztuka skutecznego przekazu*. Helion, Gliwice 2008.
- [4] Rzędowska A. i Rzędowski J.: *Wystąpienia publiczne w biznesie*. ONE Press, Gliwice 2007.

Witold Bekas¹, Beata Just-Brochocka^{1*} i Ewa Rostkowska-Demner¹

¹Katedra Chemii
Wydział Nauk o Żywności
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
ul. Nowoursynowska 159 c, 02-787 Warszawa
*email: beata_just_brochocka@sggw.pl

PRZYGOTOWANIE MATURZYSTÓW DO STUDIÓW NA PODSTAWIE WYNIKÓW TESTU WSTĘPNEGO Z CHEMII W SZKOLE GŁÓWNEJ GOSPODARSTWA WIEJSKIEGO

PREPERATION OF HIGH SCHOOL GRADUATES TO STUDY AT WARSAW UNIVERSITY OF LIFE SCIENCES

Abstrakt: Z 572 studentów I roku, którzy przystąpili do testu wstępnego z chemii przed rozpoczęciem zajęć, jedynie 14,5% uzyskało powyżej 50% punktów możliwych do zdobycia. Test obejmował podstawowe zagadnienia materiału realizowanego w czasie nauczania chemii w liceum. Jedną z przyczyn tej sytuacji jest mała znajomość przedmiotu pokrewnego, jakim jest matematyka. Wraz z wprowadzeniem matematyki jako obowiązkowego przedmiotu maturalnego należy spodziewać się lepszych wyników również z chemii.

Słowa kluczowe: test wstępny, chemia w liceum

Abstract: Among 572 first-year-students who had participated in the preliminary test before the chemistry classes started, only 14.5% got over 50% of available points. The test covered only the basic elements of the chemistry curriculum taught in high schools. One of the key reasons of this situation is the lack of mathematical skills. Implementation of an obligatory exam in mathematics at High School Diploma examination should result in better scores from chemistry exams.

Keywords: the preliminary test, chemistry in high school

Nowa matura obowiązuje od 2005 roku. Od chwili jej wprowadzenia budzi wiele kontrowersji. Niezaprzeczalny pozostaje fakt, że stanowi ona podstawę kwalifikacji kandydatów na studia wyższe.

W roku akademickim 2009/2010 na kilku kierunkach studiów w Szkole Główniej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie wśród studentów I roku przeprowadzono test wstępny z chemii. Do jego rozwiązania przystąpiły łącznie

572 osoby. Test zawierał 10 otwartych pytań dotyczących zagadnień programowych realizowanych w liceum ogólnokształcącym, a więc budowy atomu, stechiometrii reakcji chemicznych, procesów utleniania i redukcji, nazewnictwa związków nieorganicznych i organicznych oraz prostych obliczeń chemicznych. Łącznie za poprawnie udzielone odpowiedzi można było uzyskać 50 punktów. Tabela 1 zawiera pytania jednej z dwóch wersji testu.

Tabela 1. Test wstępny

Table 1. The preliminary test

Lp.	Treść pytania
1	Określ liczbę cząstek elementarnych w przedstawionym jonie: ${}^{56}_{26}\text{Fe}^{3+}$ protony _____, neutrony _____, elektrony _____.
2	Pierwiastek chemiczny o konfiguracji elektronowej: $\text{K}^2\text{L}^8\text{M}^{18}\text{N}^5$, czyli $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$ należy do _____ okresu i _____ grupy; jego maksymalny stopień utlenienia to _____.
3	Narysuj strukturalny wzór elektronowy kwasu azotowego(V).
4	Napisz wzory sumaryczne substancji chemicznych o podanych nazwach: kwas chlorowy(III) _____ azotan(V) amonu _____ siarczan(IV) żelaza(III) _____ ortofosforan(V) magnezu _____

5	Dokończ równania reakcji chemicznych, dobierz współczynniki, nazwij otrzymaną sól: $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ $\text{SO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
6	Podaj równanie/a reakcji zachodzącej/ych po wprowadzeniu do wody siarczku potasu – uwzględnij moc elektrolitów. Jaki odczyn będzie miał roztwór tej soli?
7	Oblicz, ile cm^3 roztworu zasady sodowej NaOH o stężeniu molowym $c_m = 0,12 \text{ mol/dm}^3$ całkowicie zobojętni 20 cm^3 roztworu H_3PO_4 o $c_m = 0,50 \text{ mol/dm}^3$. Masy cząsteczkowe: NaOH – 40 u, H_3PO_4 – 98 u. <p style="text-align: right;">Odp. _____ cm^3</p>
8	Dokończ równanie reakcji chemicznej, sporządź bilans elektronowy, dobierz współczynniki, określ utleniacz i reduktor: $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
9	Oblicz, ile cm^3 21% roztworu HNO_3 o gęstości $1,12 \text{ g/cm}^3$ trzeba wlać do 300 cm^3 wody, aby otrzymać roztwór kwasu o stężeniu 3,0%? <p style="text-align: right;">Odp. _____ cm^3</p>
10	Napisz wzory półstrukturalne (grupowe) związków organicznych o podanych nazwach: 3-etylo-2,3-dimetyloheks-1-en 2,4-dimetylopentan-3-ol alanina propanian (propionian) etylu glukoza

Tabela 2. Wyniki testu wstępnego

Table 2. Results of preliminary test

Kierunek studiów	Liczba studentów	% osób, które uzyskały punktację w poszczególnych zakresach					
		0-10 pkt.	11-20 pkt.	21-30 pkt.	31-40 pkt.	41-50 pkt.	Powyżej 25 pkt.
Technologia Żywności i Żywnie Człowieka ^{*/}	143	28,0	40,5	23,8	7,0	0,7	14,1
Dietetyka	52	23,1	19,2	42,3	13,5	1,9	36,5
Biologia	151	45,7	37,1	13,2	4,0	0,0	9,3
Technologia Żywności i Żywnie Człowieka ^{**/}	164	30,5	42,1	20,1	7,3	0,0	17,7
Towaroznawstwo	62	61,3	29	8,1	1,6	0,0	1,6

*/ Wydział Nauk o Żywnieniu Człowieka i Konsumpcji

**/ Wydział Nauk o Żywności

Tabela 3. Wyniki szczegółowej analizy testu

Table 3. Results of detailed test analysis

Nr pyt.	Temat	Max liczba pkt.	Uzyskana punktacja										
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Budowa atomu	3	88 15,4%	73 12,8%	119 20,8%	292 51,0%	-	-	-	-	-	-	-
2	Konfiguracja elektronowa	3	104 18,2%	95 16,6%	151 26,4%	222 38,8%	-	-	-	-	-	-	-
3	Elektronowe wzory strukturalne	4	348 60,8%	59 10,3%	91 15,9%	42 7,3%	32 5,6%	-	-	-	-	-	-
4	Nazewnictwo związków nieorganicznych	4	134 23,4%	82 14,3%	113 19,7%	171 29,9%	72 12,6%	-	-	-	-	-	-
5	Równania reakcji chemicznych	6	235 41,1%	36 6,3%	47 8,2%	163 28,5%	29 5,1%	13 2,3%	49 8,6%	-	-	-	-
6	Reakcje w roztworach elektrolitów	5	284 49,6%	138 24,1%	61 10,7%	39 6,8%	24 4,2%	26 4,5%	-	-	-	-	-
7	Obliczenia stechiometryczne	5	304 53,1%	120 20,9%	24 4,2%	13 2,3%	31 5,4%	80 14%	-	-	-	-	-
8	Dobór współczynników reakcji redoks	5	430 75,2%	75 13,1%	22 3,8%	17 3,0%	11 1,9%	17 3,0%	-	-	-	-	-

9	Stężenia - zadanie rachunkowe	5	506 88,5%	44 7,7%	4 0,7%	4 0,7%	3 0,5%	11 1,9%	-	-	-	-	-
10	Wzory struktur. związków organicznych	10	163 28,5%	4 0,7%	83 14,5%	20 3,5%	170 29,7%	5 0,9%	79 13,8%	4 0,7%	38 6,6%	-	6 1,0%

Wyniki testu zamieszczono w tabeli 2.

Z analizy tabeli 2 wynika, że na żadnym z badanych kierunków prace ocenione pozytywnie, czyli powyżej 51% punktów możliwych do zdobycia, nie stanowiły nawet połowy. Najwięcej prac (73,4%) zostało ocenionych w zakresie 0-20 punktów. Najlepsze wyniki uzyskali studenci kierunku Dietetyka - 36,5% prac zostało ocenionych pozytywnie. Kierunek ten miał najwyższy próg punktacji kwalifikującej do podjęcia studiów, a jednocześnie ponad 50% osób przyjętych zdawało maturę z chemii. Najniższy próg przyjęć ustalony był na kierunku Towaroznawstwo. Tutaj mimo że ponad połowa przyjętych zdawała chemię na maturze, to zaliczenie testu wstępnego osiągnęło jedynie 1,6% piszących test.

W tej sytuacji przeprowadzono szczegółową analizę odpowiedzi udzielanych na poszczególne pytania testowe. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Z analizy wyników zamieszczonych w tabeli 3 wynika, że:

- najlepsze wyniki studenci uzyskali za pytanie dotyczące budowy atomu,
- najgorzej opanowana została umiejętność rozwiązywania zadań ze stężeń procentowych roztworów (88,5% studentów uzyskało 0 punktów na 5 możliwych do otrzymania) oraz doboru współczynników stechiometrycznych procesów utleniania i redukcji (75,2% studentów uzyskało 0 punktów na 5 możliwych do otrzymania),
- nieco lepsze wyniki uzyskano za rozwiązanie zadania rachunkowego dotyczącego reakcji zobojętniania (53,1% studentów uzyskało 0 punktów, a 20,9% 1 punkt na 5 możliwych do otrzymania, co wynika ze sposobu oceniania tego pytania, bowiem 1 punkt był przyznawany za napisanie równania przebiegającej reakcji chemicznej),
- systematyzując uzyskane wyniki, poczynawszy od zagadnień opanowanych najlepiej (najniższy % ocen minimalnych, tzn. 0 punktów), a skończywszy na tych, które sprawiły najwięcej kłopotu (najwyższy % ocen minimalnych, tzn. 0 punktów), ustalono następującą kolejność:
 - budowa atomu,
 - konfiguracja elektronowa,
 - nazewnictwo związków nieorganicznych,
 - wzory strukturalne związków organicznych,
 - równania reakcji chemicznych,
 - reakcje w roztworach elektrolitów,
 - obliczenia stechiometryczne,

- elektronowe wzory strukturalne,
- dobór współczynników reakcji redoks,
- obliczenia dotyczące stężeń roztworów.

Wnioski

Jedynie 14,5% spośród 572 studentów SGGW przed rozpoczęciem nauki na I roku studiów w SGGW znało materiał z chemii z zakresu liceum w stopniu zadowalającym. Przyczyn takiej sytuacji jest zapewne kilka. Oto niektóre z nich:

- zagadnienia, które sprawiły najwięcej kłopotu studentom, wiążą się z koniecznością wykonania podstawowych obliczeń matematycznych. Studenci piszący ten test w większości nie zdawali matematyki na maturze. Nieznajomość podstaw matematyki rzutuje w sposób istotny na stopień opanowania innych przedmiotów ścisłych. Należy mieć nadzieję, że studenci z następnych roczników, którzy będą już zobligowani do zdania matematyki na egzaminie maturalnym, lepiej poradzą sobie z obliczeniami chemicznymi;
- zaliczenie matury zapewnia uzyskanie jedynie 30% punktów możliwych do zdobycia, podczas gdy na uczelni wymagane jest minimum 51%;
- wiedza zdobyta w szkole nie została utrwalona, być może na skutek zbyt małej liczby godzin nauczania chemii w liceum - test wstępny został przeprowadzony bez uprzedzenia na pierwszych zajęciach w semestrze;
- kwalifikacja na wybrane kierunki studiów daje kandydatom możliwość wyboru zwykle między chemią, biologią i matematyką, a to oznacza, że naukę na wybranym kierunku studiów można podjąć bez zadowalającej znajomości chemii na poziomie maturalnym;
- istnieje ewidentna zależność między progiem punktowym kwalifikującym do podjęcia studiów na wybranym kierunku a wiadomościami z chemii studentów rozpoczynających naukę.

W tej sytuacji rozsądne wydawałoby się poszukiwanie rozwiązań, które dałyby studentom możliwość uzupełnienia braków wiedzy zarówno z chemii, jak i zapewne z innych przedmiotów do poziomu wymaganego w momencie rozpoczynania nauki w szkole wyższej. Jednym z takich rozwiązań mogłoby być wprowadzenie tzw. semestru zerowego.

Maria Marko-Worłowska^{1*} i Ryszard Kozik¹

¹Institut Biologii
Uniwersytet Pedagogiczny
ul. Podbrzezie 3, 31-054 Kraków
*email: mmw241@gmail.com

PROPOZYCJE ĆWICZEŃ STUDENCKICH NA TEMAT METOD POMIARU IMISJI ZWIĄZKÓW ZAKWASZAJĄCYCH ORAZ ICH WPŁYWU NA STAN ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO

SUGGESTIONS OF STUDENT EXERCISES ON METHODS OF MEASURING IMMISSION
OF ACIDIFYING COMPOUNDS AND THEIR EFFECTS ON THE NATURAL ENVIRONMENT

Abstrakt: Celem opracowanych ćwiczeń jest zapoznanie studentów z metodami stosowanymi w monitoringu środowiska przyrodniczego z wykorzystaniem wskaźników biologicznych. Łączą one wiadomości na temat emisji i imisji związków zakwaszających, ich szkodliwości oraz prostych metod ilościowego i jakościowego ich wyznaczenia. Zaproponowano również porównanie wyników dotyczących wartości liczbowych badanych związków uzyskanych w miejscach o silnej antropopresji z miejscami o zdecydowanie mniejszym wpływie człowieka.

Słowa kluczowe: ćwiczenia studenckie, edukacja prośrodowiskowa, biomonitoring, kora drzew, zewnętrzna warstwa gleby, wyznaczanie odczynu (pH)

Abstract: The purpose of exercises is designed to acquaint students with the methods used in environmental monitoring using biological indicators. The exercises combine information about the emission and immission of acidifying compounds, their harmfulness and simple qualitative and quantitative methods for their determination. It was also suggested to compare the results of the numerical values of tested compounds obtained in areas with strong anthropopressure and the sites with much less human impact.

Keywords: student exercises, environmental education, biomonitoring, tree bark, topsoil, determination of pH reaction

Mając na uwadze fakt, że badania eksperymentalne samodzielnie wykonywane przez studentów zaangażowanych emocjonalnie w swoją pracę są najskuteczniejszym sposobem przyswajania wiedzy, opracowano ćwiczenia studenckie łączące w sobie wiadomości na temat szkodliwości zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego związkami zakwaszającymi oraz proste metody ilościowego i jakościowego ich wyznaczenia.

Zanieczyszczenie atmosfery, a także pozostałych geosfer można oceniać na podstawie zarówno bezpośrednich pomiarów stężeń gazów, pyłów i cieczy, jak również pośrednio, wykorzystując wskaźniki biologiczne.

Ćwiczenie nr 1, 2, 3. Temat: Metody oceny zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego gazami zakwaszającymi.

Uwagi wstępne

Dobroczynny wpływ drzew na klimat i jakość powietrza atmosferycznego jest ogromny i dlatego ważne są badania

dotyczące emisji i imisji zwłaszcza tych zanieczyszczeń, które przyczyniają się do ograniczenia bytowania roślin zielnych i drzew na określonych obszarach aglomeracji miejskich i pozamiejskich. Należą do nich przede wszystkim pyły i związki zakwaszające, które są jednymi z głównych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego [1]. Do metod oceny poziomu imisji tych polutantów w wybranym środowisku przyrodniczym, które nie wymagają skomplikowanej aparatury pomiarowej i mogą być przeprowadzone przez studentów, proponujemy użycie jako indykatorów kory sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) oraz gleby, na której rosną badane sosny.

Kora drzew, ze względu m.in. na jej czułość i występowanie w stałym, niezmiennym miejscu, narażonym na ustawiczne oddziaływanie otoczenia przez wiele lat, jest często używana jako bioindykator tych zanieczyszczeń. W jej właściwościach fizykochemicznych zachodzą wyraźne zmiany pod wpływem skażonego powietrza. Metoda wodnych wyciągów z kory drzew jest metodą dobrą, prostą, tanią i często stosowaną w ocenie

zanieczyszczenia powietrza [2, 3]. Dzięki niej można wyznaczyć odczyn kory, który jest miarą zakwaszenia środowiska przyrodniczego i obniża się pod wpływem występujących w powietrzu tlenków siarki i tlenków azotu, a także przewodnictwo jonowe (elektrolityczne), stężenie siarczanów w ekstrakcie kory oraz zdolność absorbowania pewnych pierwiastków chemicznych - np. metali ciężkich [3-5]. Odczyn kory jest również zależny od gatunku, wieku i zdrowotności drzew, a także gleby, na której rosną, czasu składowania próbek, techniki, terminu zbioru oraz stopnia porowatości kory. Do badań tego typu najczęściej wykorzystuje się wodne wyciągi z kory takich drzew, jak: *Quercus robur* L., *Fraxinus excelsior* L., *Tilia cordata* Mill., *Alnus incana* L., a wśród drzew iglastych - *Pinus sylvestris* L. Kora drzew liściastych jest z natury mniej zakwaszona niż kora drzew szpilkowych. Do tego typu ćwiczeń ze studentami proponujemy przede wszystkim sosnę zwyczajną jako najbardziej rozpowszechnione drzewo w Polsce (około 70% powierzchni drzewostanów w Polsce), z którego łatwo pozyskuje się korę [6]. Dla porównania można również przeprowadzić badania odczynu (pH) porostów, np. *Hypogymnia physodes* L. [7], jeśli w badanym siedlisku występują na korze.

Również gleba, na której rosną drzewa, ma duży wpływ na ich bytowanie w środowisku. Ma ona też dużą wartość wskaźnikową w ocenie zarówno skażenia, jak i sprawności geosystemu, a przez posiadanie cech, które oddają ilościowe i jakościowe zmiany zachodzące w poszczególnych podsystemach środowiska, jest jednym z najbardziej dynamicznych komponentów środowiska geograficznego. Dlatego gleboznawcy określają ją jako „zwierciadło” stanu środowiska [8]. Procesy zachodzące w glebie mają podstawowe znaczenie dla zachowania trwałości i produktywności ekosystemów lądowych, w tym również ekosystemów leśnych, ponieważ ściółka leśna pokrywająca glebę jest źródłem większości składników pokarmowych pobieranych corocznie przez rośliny. W badaniach często bierze się pod uwagę odczyn gleb (wartość pH), dlatego że mała wartość pH jest jednym z głównych determinantów przebiegu wielu procesów glebowych [9, 10]. Odczyn gleby bezpośrednio wpływa na warunki życiowe organizmów glebowych, dostępność makro- i mikroelementów (tempo rozkładu martwej materii organicznej) potrzebnych do rozwoju roślin oraz na procesy mineralizacji związków organicznych ze szczególnym podkreśleniem procesów nityfikacyjnych i występowanie toksycznie działających metali ciężkich, w tym Pb, Cd, Zn i Cu [6]. W przypadku lasów kumulacja zanieczyszczeń gazowych i pyłowych ma miejsce głównie na ich obrzeżach, czyli w strefie ekotonowej [11].

Opracowane ćwiczenia składają się z kilku części:

- badania literaturowe (literatura podana przez prowadzącego) prowadzone przez studentów na temat przyczyn emisji związków zakwaszających, ich toksyczności oraz możliwości ograniczania emisji,
- pobranie próbek kory martwicowej, a następnie ocena odczynu gleby w terenie przez oznaczenie pH,

- przygotowanie próbek kory martwicowej do oceny jej zakwaszenia lub alkalizacji (wysuszenie próbek, następnie ich zmielenie, wypełnienie probówek wodą destylowaną, dodanie do nich zmielonej kory),
- wykonanie pomiarów,
- analiza wyników, którą można wzbogacić o analizę wariancji i testy istotności w odniesieniu do wyników z różnych stron świata, a także przy porównaniu odczynu kory martwicowej i gleby, na której rosną badane drzewa.
Ćwiczenie może być zrealizowane w formie trzech dwugodzinnych zajęć.

Niezbędna dla wykonania ćwiczeń aparatura, szkło i odczynniki laboratoryjne

Pehametr do pomiaru odczynu gleby (np. WTW-330), termostat lub suszarka elektryczna, woda destylowana, młynek elektryczny, probówki o pojemności 10 cm³ lub większe, najlepiej z podziałką (lub bez podziałki i wówczas niezbędna jest miarowa pipeta), kilka ostrych noży lub skalpeli czy scyzoryków, waga analityczna, duża suwmiarka - średnicomierz (klupa) lub centymetr krawiecki czy taśma miernicza, lupy ręczne.

Przykłady terenu badań

1. Drzewa i gleba spod drzew rosnących wzdłuż ciągów komunikacyjnych i dla porównania w terenach zieleni miejskiej.
2. Drzewa i gleba spod drzew rosnących w pobliżu budynku uczelni i dla porównania w terenach zieleni miejskiej lub lasu.
3. Drzewa i gleba spod drzew rosnących w lesie - w strefie ekotonowej i dla porównania wewnątrz lasu itp.

Oznaczanie parametrów podstawowych świadczących o zakwaszeniu lub alkalizacji gleby i kory - część eksperymentalna

Jako materiał do badań należy w wybranym terenie pobrać glebę i korę martwicową sosny w kilku wyznaczonych wcześniej miejscach (np. obrzeże lasu lub parku i wewnątrz lasu lub parku itp.).

Wybiera się po trzy mniej więcej jednowiekowe sosny w każdym z badanych stanowisk (metoda określania wieku drzew przedstawiona w tabeli 1) i po wyznaczeniu kompasem stron świata należy pobrać z każdego drzewa po 3 próbki ze strony nawietrznej i zawietrznej (w Polsce najczęściej wieją wiatry zachodnie i południowo-zachodnie). Razem pobiera się 18 próbek kory na jednym stanowisku. Ewentualnie (w przypadku gdy jesteśmy w terenie z większą niż jedna liczbą grup studenckich) można pobrać próbki zgodnie z różą wiatrów, czyli z czterech stron świata - wówczas uzyskamy 36 próbek.

Wiek drzew określa się metodą szacunkową zgodnie z dendrochronologiczną tabelą wiekową drzew opracowaną przez prof. dra Longina Majdeckiego (1980-1986).

Wykonanie

Pierśnica drzewa to jego średnica na wysokości piersi, to jest na wysokości 1,3 m od ziemi.

Średnicomierz przykładamy prostopadle do osi podłużnej drzewa na ww. wysokości. Pomiar przeprowadza się z dwóch stron, prostopadle na krzyż, a ostateczny wynik stanowi średnia arytmetyczna obu pomiarów.

Można też zmierzyć obwód drzewa taśmą mierniczą i obliczyć jego średnicę, korzystając ze wzoru na obwód koła:

$$O = 2\pi r, \text{ to } 2r = O/\pi$$

$$\text{Średnica drzewa} = \text{obwód drzewa} / 3,1416$$

Można także określić wiek sosny metodą okółkową - określanie wieku sosny na podstawie liczenia okółków.

Niektóre gatunki drzew (np. sosna) po zakończeniu w danym roku wzrostu na wysokość wytwarzają pączek wierzchołkowy otoczony u nasady przez okółek pączków bocznych.

W następnym roku, pączek wierzchołkowy, rosnąc, przedłuża pęd główny, a pączki boczne tworzą gałęzie boczne ułożone w okółek.

Korzystając z powyższych metod, uzyskuje się jedynie wartość przybliżoną.

Tabela. 1. Tabela wiekowa drzew. Opracowana przez prof. dra Longina Majdeckiego

Table 1. Table of the trees age.

Gatunek		Średnica drzewa [cm]				
		20	40	70	100	120
		Wiek drzewa [lata]				
Topola biała	<i>Populus alba</i>	35	70	100	125	145
Topola czarna	<i>Populus nigra</i>					
Lipa drobnolistna	<i>Tilia cordata</i>	17	35	57	78	92
Lipa szerokolistna	<i>Tilia platyphyllos</i>					
Grab zwyczajny	<i>Carpinus betulus</i>	7	15	35	50	60
Głóg	<i>Crataegus</i>					
Buk zwyczajny	<i>Fagus sylvatica</i>					
Robinia akacja	<i>Robinia pseudoacacia</i>	13	26	45	62	75
Sosna zwyczajna	<i>Pinus sylvestris</i>	12	25	50	68	80
Klon zwyczajny	<i>Acer platanoides</i>	12	25	40	55	67
Klon jawor	<i>Acer pseudoplatanus</i>					
Platan klonolistny	<i>Platanus acerifolia</i>					
Jesion wyniosły	<i>Fraxinus excelsior</i>	12	26	45	60	72
Kasztanowiec zwyczajny	<i>Aesculus hippocastanum</i>	20	38	65	87	105
Dąb szypułkowy	<i>Quercus robur</i>	9	18	35	47	55
Dąb bezszypułkowy	<i>Quercus petraea</i>					
Świerk pospolity	<i>Picea abies</i>	12	25	50	70	82
Świerk klujący	<i>Picea pungens</i>					
Modrzew europejski	<i>Larix decidua</i>	17	35	52	67	79
Klon polny	<i>Acer campestre</i>	27	54	85	-	-
Wierzba biała	<i>Salix alba</i>					
Brzoza brodawkowata	<i>Betula verrucosa</i>	22	34	57	79	-
Brzoza omszona	<i>Betula pubescens</i>					
Wiąz szypułkowy	<i>Ulmus laevis</i>	15	30	51	73	90
Tuja - żywotnik	<i>Thuja occidentalis</i>	5	10	20	35	-
Olsza czarna	<i>Alnus glutinosa</i>	17	30	50	70	-
Czeremcha zwyczajna	<i>Prunus padus</i>					

Sposób pobierania próbek

Każdorazowo pobiera się za pomocą ostrego noża lub skalpela (rys. 1) po trzy próbki kory martwicowej z dwóch

stron pnia - wschodniej i zachodniej na wysokości 1,3 m od gruntu.

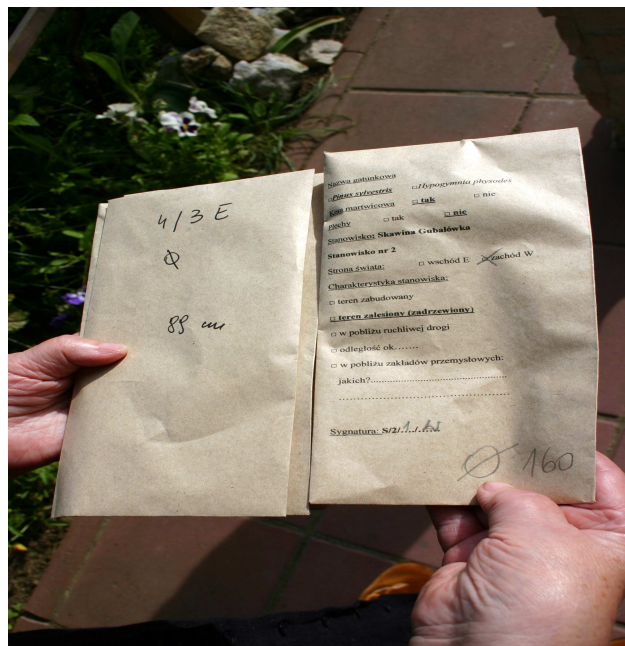
Grubość kory martwicowej nie powinna być większa niż ok. 3 mm, a każda próbka powinna zawierać mniej więcej tyle kory, ile mieści się w dłoni. Unikać należy powierzchni pokrytych porostami i żywicą. Pobiera się je do wcześniej przygotowanych i opisanych 18 lub 36 kopert (rys. 2).

Następnie pod drzewami, z których pozyskiwano korę, wykonuje się bezpośredni pomiar pH gleby za pomocą pehametru, np. WTW-330 (rys. 3). IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) wprowadziła następującą definicję pH obecnie obowiązującą: „pH roztworu to odczyt ze skali pehametru, którego elektrody zanurzone są w badanym roztworze”.



Rys. 1. Sposób pobierania kory martwicowej sosny (*Pinus sylvestris*), fot. R. Kozik

Fig. 1. Method of collection of necrotic pine bark (*Pinus sylvestris*)



Rys. 2. Opisane koperty z pobraną korą martwicową wewnątrz, fot. R. Kozik

Fig. 2. The envelopes with necrotic pine bark



Rys. 3. Pomiar pH gleby (pH-metr WTW-330), fot. R. Kozik

Fig. 3. pH measurement of the soil

Należy wykonać po trzy pomiary pH gleby od strony wschodniej i po trzy od zachodniej (ilość niezbędna do obliczeń statystycznych) lub, tak jak w przypadku kory i większej ilości grup, z każdej strony świata i pod każdym drzewem. Można także pobrać za pomocą pobieraka glebowego, wbijając go do głębokości około 5 cm, po trzy próbki powierzchniowej warstwy gleby, każdą ważącą około 1 dag, w celu wyznaczenia pH gleby w czasie ćwiczeń laboratoryjnych.

Pomiary w laboratorium: przygotowanie i wykonanie

Analizy chemiczne dotyczące określenia wartości pH przeprowadza się, susząc próbki kory w kopertach w temperaturze 65°C w ciągu 3 godzin, po czym rozdrabnia się je i mieli na pylisty proszek w młynku elektrycznym np. do kawy. Przed rozdrabnianiem pojemnik młynka myje się wodą destylowaną, a następnie suszy. Z każdej próbki odważa się po 1 g sproszkowanej kory, którą wsypuje się do probówek napełnionych 5 cm³ wody destylowanej (dla łatwiejszego uzyskania roztworu próbki najpierw wypełnia się wodą). Zamyka się je korkiem i przez kilka minut ręcznie wytrząsa. Można zastosować większe rozcieńczenia, np.: 1 g i 15 cm³ wody destylowanej, ponieważ parametr pH charakteryzuje się tym, że jego wartość zmienia się nieznacznie nawet przy dużych zmianach stężenia. Podczas dziesięciokrotnej zmiany stężenia wartość pH zmienia się tylko o jednostkę. Można wówczas mierzyć odczyn kory bez jej mielenia, lecz takie próby należy wytrząsać przez 24 godziny. Jeśli pobrano

próbki gleby, można dla porównania z wynikami uzyskanymi bezpośrednio w terenie wykonać pomiary pH roztworu gleby, postępując w sposób podobny jak z korą.

Po wyznaczeniu pH kory i gleby:

- uśrednia się wyniki,
- porównuje średni odczyn z poszczególnych stron świata na jednym stanowisku osobno odczyn kory i gleby, a następnie
- na drugim z porównywanych stanowisk osobno odczyn kory i gleby,
- powinno też porównać się odczyn kory i przyległej do drzew gleby z różnych badanych stron świata,
- przeprowadza się też analizę statystyczną uzyskanych danych pomiarowych.

Następnie dokonuje się całościowej analizy uzyskanych danych pomiarowych oraz zależności między nimi i zapisuje się wnioski z niej wynikające.

Literatura

- [1] Dobrzańska B., Dobrzański G. i Kielczewski D.: Ochrona środowiska przyrodniczego. WN PWN, Warszawa 2009.
- [2] Szczepanowicz B. i Gawroński S.: *Wodne wyciągi kory sosny jako wskaźnik zanieczyszczenia atmosfery*. Sylwan, 2000, **144**(2), 107-118.
- [3] Szczepanowicz B. i Gawroński S.: *Wyciągi z kory sosny jako wskaźnik zanieczyszczenia atmosfery*. Aura, 1999, **1**, 27-28.
- [4] Medwecka-Kornaś A., Kozłowska H., Gawroński S. i Matysiak E.: *Właściwości wyciągów z kory sosny (Pinus sylvestris L.) jako wskaźnik zanieczyszczeń w Ojcowskim Parku Narodowym*. Fragm. Florist. Bot., 1998, **34**, 425-444.
- [5] Grodzińska K.: *Mchy i kora drzew jako czułe wskaźniki skażeń środowiska gazami i pyłami przemysłowymi*, [w:] Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych, J. Fabiszewski (red.). PAN, Wrocław 1983, 67-86.
- [6] Marko-Worłowska M., Chrzan A. i Łaciak T.: *Wpływ zanieczyszczeń komunikacyjnych na odczyn i zawartość metali ciężkich w glebie i korze sosny zwyczajnej (Pinus sylvestris L.)*, [w:] Zagrożenia biotopów przekształconych przez człowieka. Biotop 2009, 193-200.
- [7] Kłós A., Rajfur M., Waclawek M. i Waclawek W.: *Biomonitoring Borów Stobrawskich*. Chem. Dydak. Ekol. Metrol., 2008, **13**(1-2), 95-99.
- [8] Degórski M.: *Gleba jako indyktor zmian w środowisku przyrodniczym*. Przegl. Geograf., 2005, **77**(1), 37-55.
- [9] Dziadek K. i Waclawek W.: *Metale w środowisku. Cz. I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym*. Chem. Dydak. Ekol. Metrol., 2005, **10**(1-2), 33-44.
- [10] Kowalkowski A.: *Wskaźniki ekochemicznego stanu gleb zagrożonych przez zakwaszenie*. Regionalny Monitoring Środowiska Przyrodniczego, 2002, **3**, 31-43.
- [11] Sporek K. i Sporek M.: *Bioakumulacja siarki i wapnia w korze sosny zwyczajnej (Pinus sylvestris L.) w Załęczańskim Parku Krajobrazowym*. Proc. ECOpole, 2007, **1**(1-2), 245-248.

Varia

Invitation for ECOPOLE'11 Conference

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 20th annual Central European Conference ECOpole'11, which will be held in **13-15 X 2011** (Thursday-Saturday) at the Conference Center „Rzemieslnik” in Zakopane, 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 in Chemistry**
- **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 Inzynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.) ser. A or S.

Additional information one could find on Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15.07.2011** and for the Extended Abstracts: **1.10.2011**. The actualised list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from 15.07.2011) on the Conference website.

The papers must be prepared according to the Guide for Authors on Submission of Manuscripts to the Journals.

At the Reception Desk each participant will obtain a CD-ROM with abstracts of the Conference contributions as well as Conference Programme (the Programme will be also published on the Conference website).

Further information is available from:

Prof. dr hab. Maria Waclawek
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'11 Conference

University of Opole

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
19. 2010 CEC ECOpole'10 Piechowice

ZAPRASZAMY



do udziału
w Środkowoeuropejskiej Konferencji
ECOPOLE'11
w dniach 13-15 X 2011

SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM

Będzie to **dwudziesta z rzędu** konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Odbędzie się ona w Ośrodku Konferencyjno-Wypoczynkowym „Rzemieślnik” w Zakopanem. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady Konferencji ECOpole'11 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

2011 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 15 lipca 2011 r. na stronie internetowej

ecopole.uni.opole.pl

Aby praca (dotyczy to także rozszerzonego streszczenia, które powinno mieć tytuł w językach polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopismach *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które jest dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i zagranicą. Są one takie same dla prac drukowanych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*. Zalecenia te są również umieszczone na stronie internetowej konferencji.

Po konferencji zostaną wydane 4-6-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2011 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. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'11

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 ECOpole '98 Kędzierzyn-Koźle
8. 1999 ŚEK ECOpole '99 Duszniki Zdrój
9. 2000 ŚEK ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 ŚEK ECOpole '01 Duszniki Zdrój
11. 2002 ŚEK ECOpole '02 Duszniki Zdrój
12. 2003 ŚEK ECOpole '03 Duszniki Zdrój
13. 2004 ŚEK ECOpole '04 Duszniki Zdrój
14. 2005 ŚEK ECOpole '05 Duszniki Zdrój
15. 2006 ŚEK ECOpole '06 Duszniki Zdrój
16. 2007 ŚEK ECOpole '07 Duszniki Zdrój
17. 2008 ŚEK ECOpole '08 Piechowice
18. 2009 ŚEK ECOpole '09 Piechowice
19. 2010 ŚEK ECOpole '10 Piechowice

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the manuscript should be sent by email to the Editorial Office Secretariat - mrajfur@o2.pl
The manuscripts should be sent *via* mail to:

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.

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

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

Dr hab. Maria Waclawek prof. UO
Redaktor naczelna czasopisma
Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole
Tel. +48 77 455 91 49, +48 77 401 60 42
fax +48 77 401 60 51

a także w postaci cyfrowej w formacie Microsoft Word (ver. XP dla Windows) emailem (mrajfur@o2.pl) lub na dyskietce.

Redakcja przyjmuje, że, 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 postaci artykułów w możliwie 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 stosownej 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 +48 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.

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**, for 2009, **its IF is 0.615**
- 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'11, which will be held at the Conference Center "Rzemieslnik" in Zakopane in 13-15.10.2010 (Thursday-Saturday)

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 abstracts 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. 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 or mrjafur@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: mrjafur@o2.pl

Editors

Ważne informacje

Zapraszamy do publikowania w naszych czasopismach naukowych:

- *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*, które na liście ogłoszonej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego **uzyskało 6 punktów**. **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. **Jest on na LIŚCIE FILADELFIJSKIEJ**. W roku 2009 jego współczynnik **IF** wyniósł **0,615**. **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 9 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 **6 punktów**. 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'11 do Ośrodka Konferencyjno-Wypoczynkowego „Rzemieślnik” w Zakopanem w dniach 13-15 X 2011.**

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

email: maria.waclawek@o2.pl oraz 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