

Chemia
Dydaktyka
Ekologia
Metrologia

R. 16, NR 1-2

Opole 2011

KOMITET REDAKCYJNY

Maria Wacławek (Uniwersytet Opolski, Opole) - Redaktor Naczelna
Karel Kolař (Uniwersytet w Hradec Králové, CZ) - chemia
Milan Kraitr (Uniwersytet Zachodnioczeski, Plzeň, CZ) - dydaktyka
Alicja Machnicka (Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biała) - mikrobiologia
Wanda Śliwa (Akademia im. Jana Długosza, Częstochowa)
Witold Wacławek (Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole)
Agnieszka Dothańczuk-Śródka (Uniwersytet Opolski, Opole) - Sekretarz

REDAKTOR STATYSTYCZNY

Jerzy Skrzypski (Politechnika Łódzka)

REDAKTOR JĘZYKOWY

Bogusław Wyderka (Uniwersytet Opolski)

SEKRETARIAT REDAKCJI

Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6
tel. 77 455 91 49 lub 77 401 60 42
fax 77 401 60 51
email: Maria.Waclawek@o2.pl lub mrajfur@o2.pl

RECENZENCI

Lidmila Hyšplerová (Uniwersytet w Hradec Králové, Hradec Králové, CZ), *Karel Kolař*
(Uniwersytet w Hradec Králové, CZ), *Milan Kraitr* (Uniwersytet Zachodnioczeski, Plzeň, CZ),
Alicja Machnicka (Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biała), *Czesław Puchała*
(Akademia im. Jana Długosza, Częstochowa), *Andrew Szydło* (Highgate School, London, UK),
Wanda Śliwa (Akademia im. Jana Długosza, Częstochowa), *Witold Wacławek*
(Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole)

REDAKCJA

Zdzisława Tasarz
Lucyna Żyła

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marian Wojewoda

Copyright © by
Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej

ISSN 1640-9019

SPIS TREŚCI

<p>Maria WACŁAWEK i Witold WACŁAWEK Maria Skłodowska-Curie - jej wkład do radioaktywności, chemii i nauki</p>	7
<p>Volodymyr G. ZINKOVSKYY, Olga V. ZHUK, Grzegorz OLOŚ, Maksym ZHUK i Robert JABŁECKI Opracowanie regresyjnych metod obliczania zasadniczych parametrów alternatywnych toksycznych efektów ksenobiotyków</p>	29
<p>Joanna SZUMIGAJ-TARNOŃSKA, Zofia ŻAKOWSKA, Leszek KLIMEK i Justyna KACZMAREK-ROSICKA Ocena zmian właściwości fizycznych folii polietylenowych po degradacji biologicznej</p>	35
<p>Katarzyna KOCHANOWSKA i Grzegorz KUSZA Wpływ środków chemicznych stosowanych do odśnieżania na właściwości sorpcyjne rędzin właściwych w mieście Opole</p>	41
<p>Ewa OCIEPA Sposoby ograniczenia niekorzystnego wpływu zrzutu ścieków opadowych</p>	47
<p>Teresa KRZYŃSKO-ŁUPICKA Wykorzystanie antagonistycznych właściwości bakterii do zwalczania fuzariozy pszenicy</p>	51
<p>Joanna CIEŚLEWICZ i Agnieszka GRZELAKOWSKA Porównanie metod oznaczania zawartości witaminy C w materiale biologicznym na przykładzie papryki słodkiej (<i>Capsicum annuum</i> L.)</p>	57
<p>Ewa KLUGMANN-RADZIEMSKA, Krzysztof CIUNEL, Piotr MELER i Michał RYMS Przegląd metod zagospodarowania odcieku glicerynowego z procesu produkcji biopaliwa rzepakowego</p>	61
<p>Anna KORCZ Wpływ zastosowania nowoczesnych ściernic na zmniejszenie ilości odpadów poszlifierskich</p>	65
<p>Nurbibi MASHANOVA Technologia funkcjonalnych wyrobów mięsnych z użyciem dodatków białek</p>	71
<p>Izabela PIETKUN-GREBER i Ryszard M. JANKA Analiza skutków oddziaływania wodoru na metale i stopy</p>	75

DYDAKTYKA

<p>Marzena DOWNAR-ZAPOLSKA, Anna BUCIOR i Gorzysław POLESZCZUK Treści z zakresu chemii w nowym programie przedmiotowym przyrody w szkole podstawowej - jakie są i jak mogą być realizowane aktywizująco?</p>	81
<p>Elżbieta KRÓLAK, Małgorzata KORYCIŃSKA, Izabela MAZUREK i Olga SZYNKARCZYK Wykorzystanie prostej metody bioindykacyjnej do oceny jakości wody rzecznej w warunkach szkolnych</p>	93
<p>Andrzej ŁACH Demineralizacja wody naturalnej za pomocą wymiennicy jonowych</p>	97
<p>Wiktor PASKAL, Elżbieta MALENDOWICZ i Jan PACZESNY Wpływ detergentów na rozwój roślin uprawnych</p>	103

VARIA

<p>Invitation for ECOpole'12 Conference</p>	113
<p>Guide for Authors on submission of manuscripts</p>	114
<p>Zaproszenie na Konferencję ECOpole'12</p>	115
<p>Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów</p>	116
<p>Important information</p>	117
<p>Ważne informacje</p>	118

CONTENTS

<p>Maria WACŁAWEK and Witold WACŁAWEK Marie Sklodowska-Curie and her contribution to radioactivity, chemistry and science</p> <p>Volodymyr G. ZINKOVSKYY, Olga V. ZHUK, Grzegorz Ołoś, Maksym ZHUK and Robert JABŁECKI Development of the regression methods for calculating the essential characteristics of alternative toxic effects of xenobiotics</p> <p>Joanna SZUMIGAJ-TARNOŃSKA, Zofia ŻAKOWSKA, Leszek KLIMEK and Justyna KACZMAREK-ROSICKA Assessment of physical properties of polyethylene foils after biological degradation</p> <p>Katarzyna KOCHANOWSKA and Grzegorz KUSZA Influence of snow removal with chemicals on sorption properties of rendzinas in the town of Opole</p> <p>Ewa OCIEPA Ways of restricting the harmful influence of run-off wastewater</p> <p>Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA Some aspects of antagonistic bacteria strains application to control of wheat fusariosis</p> <p>Joanna CIEŚLEWICZ and Agnieszka GRZELAKOWSKA A comparison of the methods of vitamin C content determination in biological material on the example of sweet pepper (<i>Capsicum annuum</i> L.)</p> <p>Ewa KLUGMANN-RADZIEMSKA, Krzysztof CIUNEL, Piotr MELER and Michał RYMS A review of methods of utilizing crude glycerine phase from biodiesel production</p> <p>Anna KORCZ Effect of application of modern grinding wheels to decrease the quantity of waste after grinding process</p> <p>Nurbibi MASHANOVA Technology of functional meat products with protein additives</p> <p>Izabela PIETKUN-GREBER and Ryszard M. JANKA Analysis of hydrogen interaction on metals and alloys</p>	<p>7</p> <p>29</p> <p>35</p> <p>41</p> <p>47</p> <p>51</p> <p>57</p> <p>61</p> <p>65</p> <p>71</p> <p>75</p>
--	--

DIDACTICS

<p>Marzena DOWNAR-ZAPOLSKA, Anna BUCIOR and Gorzysław POLESZCZUK Curriculum in chemistry in the new subject program of nature in the primary school - what are they and how can be accomplished activating?</p> <p>Elżbieta KRÓLAK, Małgorzata KORYCIŃSKA, Izabela MAZUREK and Olga SZYNKARCZYK Using of a simple bioindication method in the assessment of rivers water quality in school conditions</p> <p>Andrzej ŁACH Demineralization of natural water with use of ions exchangers</p> <p>Wiktor PASKAL, Elżbieta MALENDOWICZ and Jan PACZESNY Influence of detergents on development of domesticated plants</p>	<p>81</p> <p>93</p> <p>97</p> <p>103</p>
--	--

VARIA

<p>Invitation for ECOpole'12 Conference</p> <p>Guide for Authors on submission of manuscripts</p> <p>Zaproszenie na Konferencję ECOpole'12</p> <p>Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów</p> <p>Important information</p> <p>Ważne informacje</p>	<p>113</p> <p>114</p> <p>115</p> <p>116</p> <p>117</p> <p>118</p>
---	---

Maria Waclawek and Witold Waclawek

Opole University
ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, Poland
email: waclawek@uni.opole.pl; maria.waclawek@o2.pl

MARIE SKŁODOWSKA-CURIE AND HER CONTRIBUTION TO RADIOACTIVITY, CHEMISTRY AND SCIENCE

MARIA SKŁODOWSKA-CURIE - JEJ WKŁAD DO RADIOAKTYWNOŚCI, CHEMII I NAUKI

Abstract: Scientific life of Marie Skłodowska-Curie, physicist and chemist of Polish origin, is presented. Together with her husband Pierre Curie and thanks to the quantitative approach to their study, they **discovered** two new radioactive elements: polonium (July 1898) and radium (December 1898) - it was the beginning of radiochemistry. She assumed that the radioactivity is the result of a decay of atoms (1898-1900). This assumption was proved in 1902 by E. Rutherford and F. Soddy. She found that the radiation of the radioactive substances causes chemical reactions. That was **the beginning of the radiation chemistry**. She established (1929) that the half-life of a particular kind of atomic nuclei does not depend on the external conditions, *ie* it is impossible to affect the radioactive decay in any way. Marie Skłodowska-Curie is the founder of **radiochemistry** as well as **medical radiology**.

She won the Nobel Prize two times: in 1903 **in physics** (1/2 together with her husband; H.A. Becquerel won the other half) for the discovery of radioactivity and in 1911 **in chemistry** (being employed at the Sorbonne) for advancement of chemistry by the discovery of the elements radium and polonium, by isolation of radium and the study on the nature and compounds of this remarkable element.

Keywords: Marie Skłodowska-Curie, polonium, radium, radioactivity, radiochemistry

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 (lipiec 1898) i rad (grudzień 1898), co dało początek **radiochemii**. Ona przyjęła, że promieniotwórczość jest wynikiem rozpadu atomów (1898/1900). Założenie to zostało potwierdzone w 1902 roku przez E. Rutherforda i F. Soddy'ego. Małżonkowie Curie jako pierwsi wykorzystywali **radioaktywność** do odkrycia i wyizolowania nowych pierwiastków chemicznych. Maria stwierdziła, że promieniowanie substancji radioaktywnych powoduje reakcje chemiczne, co zapoczątkowało **chemię radiacyjną**. Maria Skłodowska-Curie jest również współtwórcą **radioterapii**, 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, polon, rad, radioaktywność, radiochemia

Maria Waclawek and Witold Waclawek
Opole University, Poland

Marie Sklodowska-Curie
and her Contribution
to Radioactivity, Chemistry and Science

Worldwide poll

In 2009, the American scientific magazine

New Scientist carried out a worldwide poll **on the most inspirational woman in science. Mme Curie** received nearly as many as twice the votes cast for the candidate in second place.



Marie Sklodowska-Curie

(7th November 1867 - 4th July 1934)

was a physicist and chemist of Polish origin and upbringing and, subsequently, French citizen.

She was the **first woman** who has got a PhD in physics and subsequently was **professor at the University of Paris.**

She was a pioneer in the field of radioactivity, the **first person honored twice with Nobel Prize**, receiving one in physics and later on, one in chemistry.

The International Year of Chemistry

In the year 2010 the **IUPAC** (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) and **UNESCO** (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*) put forward a proposal to the **UNO** (*United Nations Organization*) to declare the year **2011 as THE INTERNATIONAL YEAR OF CHEMISTRY (IYC 2011)**.

The United Nations Organization supported fully the idea. In the year **2011** is a centenary of the **second** Nobel Prize awarded to **Marie Skłodowska-Curie** by the Nobel Committee (**MSC100**).



Marie loved the quarter very much

Birthplace

Marie Skłodowska-Curie, née **Maria Skłodowska**, was born on **7th November 1867**, in **Warsaw, Poland**.

Her parents, Bronislawa and Władysław Skłodowski, **were teachers**; they had 5 children.



Marie and her sisters would often play a **game imagining a genius doctor** who finds a miracle cure. Marie's dream of science and medicine used for humanitarian purposes would last for her entire lifetime, and would eventually **come true**.

Schooldays

Marie attended a gymnasium for girls, from which she graduated on the 12th June 1883, when **she was just under 16 years old**. She was the best student and was awarded a **gold medal as the valedictorian of her class**. She had acquired proficiency at a few foreign languages: Russian and French (taught at the school), as well as German and English.



University studies in Warsaw

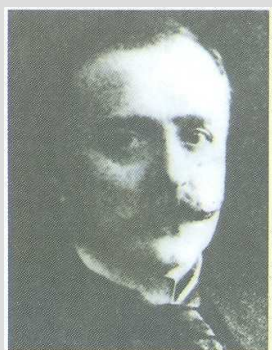
She commenced her (informal) higher studies (1890) in Warsaw at the so-called **Flying University**.



Father with daughters (from the left) Marie, Bronislawa and Helena

University studies in Warsaw

Marie acquired her qualification in chemistry (knowledge and skills) at the **Chemical Laboratory of the Museum of Industry and Agriculture**, a Polish business institution. The laboratory was headed by **Prof. N. Milicer** [1842-1905], who was a student of the famous German chemist **Prof. R. W. Bunsen** [1811-1899], while another staff member was **Dr L. Kossakowski**.



Napoleon Milicer

University studies in Warsaw

At this Warsaw laboratory, Marie was taught a systematic course on chemical analysis, both qualitative and quantitative, which included the analysis of **minerals**.



University studies in Warsaw

Therefore, in this laboratory, Marie came to **master the chemical laboratory techniques** that would later be needed to isolate polonium and radium from uranium ore. She stressed this explicitly during a lecture delivered in Warsaw (1913):

If Professor N. Milicer and Dr L. Kossakowski had not taught me chemical analysis properly, I would not have been able to isolate polonium and radium.

University studies in Paris



Then, upon moving to the University of Paris, she studied **physics** (1891-1893), she was the **best** student of that year and **mathematics** (1891-1894), she was **the second best**.

To become acquainted with Pierre Curie

At a small party, organized by Professor J. Wierusz-Kowalski [1866-1927] from the Freiburg University, CH, Marie met

Dr Pierre Curie, who worked at the Technical College of Physics and Chemistry (ESPCI).

After a short time, he wanted to be as close to her as possible.



The marriage



But Marie was a Polish patriot, as the majority of the young Polish intelligentsia were in those times, so she wanted to work in Poland. However, after a few months and some hesitation, Marie realized that she and Pierre were made one for another.

The marriage

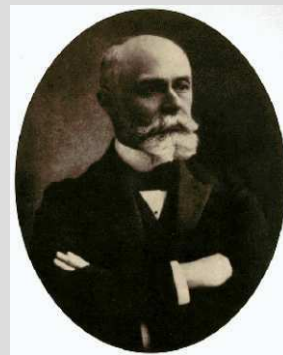
They were married in a simple ceremony on 26th July 1895.



Becquerel rays

At the time (on 1st March 1896), Professor H. Becquerel, discovered - **by chance** - that uranium salts emitted rays which resembled X-rays. He showed that this radiation, **seemed to arise spontaneously from uranium itself.**

Becquerel had in fact discovered radiation, which was known for a while as "Becquerel rays."



Discovery of radioactivity

In 1897, Marie decided to begin the research work that she intended to present as her Ph.D. She considered the Becquerel rays as a possible field of study. She began by repeating Becquerel's experiment with the uranium compounds, measuring their ionization efficiencies.



Discovery of radioactivity

From the beginning of her investigations, Marie used an advanced tool of measurements: the Curie piezoelectric quartz electrometer. Using the electrometer, she discovered that the ionization efficiency of uranium rays **depended only on the quantity of uranium present** in the sample.





Discovery of radioactivity

She also found that the radiation was not due to an interaction between or within the molecules, but came from the uranium atoms themselves.

This was a very important conclusion, because at the time (around the year 1900), many scientists - **even outstanding ones** - were not convinced that atoms really exist.



Discovery of radioactivity

In her next research step, Marie decided to examine all other available chemical elements, compounds or minerals to check whether any of them emitted these rays too. She did indeed find that another element and its compounds - **thorium** - emitted the rays too, but in this case the radioactivity had a different intensity from that seen for the uranium samples.



Discovery of radioactivity

Actually, similar results had already been obtained independently by Dr G.C. Schmidt [1865-1949] from Erlangen, and he had published them a bit earlier, than Marie.

In both cases, they found that the **uranium and thorium atoms emitted different radiations**, but the nature of the chemical compounds containing the atoms had **no influence on the radiation**.

Discovery of radioactivity

The next step in Marie's systematic studies included three uranium minerals (pitchblende, chalcocite and autunite). Her electrometer showed that **pitchblende was four times as active as metallic uranium** itself, and **chalcocite was twice as active.**



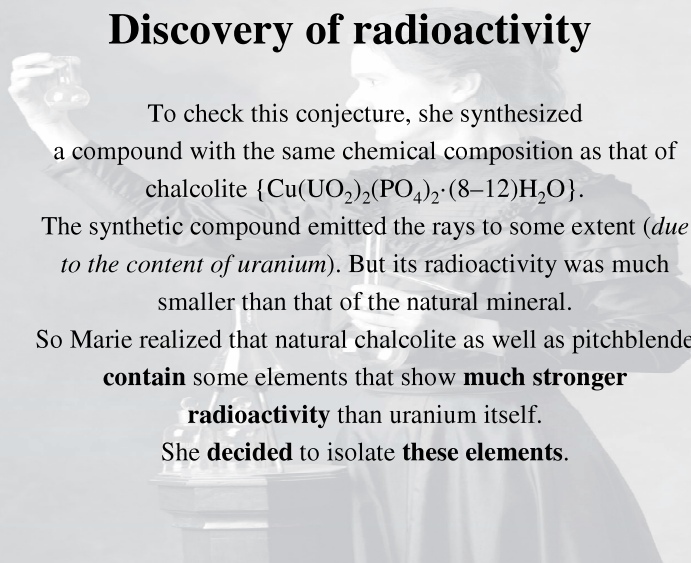
Discovery of radioactivity

She concluded that, if her earlier results relating the quantity of uranium to its radioactivity were correct, then these **two minerals must contain some quantities of other elements** that were **far more active** than uranium itself.



Discovery of radioactivity

To check this conjecture, she synthesized a compound with the same chemical composition as that of chalcocite $\{\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}\}$. The synthetic compound emitted the rays to some extent (*due to the content of uranium*). But its radioactivity was much smaller than that of the natural mineral. So Marie realized that natural chalcocite as well as pitchblende **contain** some elements that show **much stronger radioactivity** than uranium itself. She **decided** to isolate **these elements**.



Discovery of radioactivity

Pierre Curie was also sure that what she had discovered was not a spurious effect. He was so intrigued that he decided to postpone (for a while) his own work on crystals to help her.



On 14th April 1898 they - optimistically - weighed out a 100 g sample of pitchblende and ground it with a pestle and mortar.

Discovery of radioactivity

They did not realize at the time that what they were searching for was present in **very small** quantities that they would eventually have to process tonnes of the ore. Here Marie assumed the role of a **chemist**, extracting and purifying the fraction containing the elements searched for, while Pierre focused on **the physical** (mainly electrical) measurements. So the Curies undertook the arduous task of separating out radioactive salts by **differential crystallization**.

Discovery of radioactivity

Pitchblende is a complex mineral; the chemical separation of its constituents was a task that required hard work. On 18th July 1898, the Curies obtained a sample which displayed emission that was **400 times bigger** than that of **uranium**.



Discovery of radioactivity

They published a paper together that announced the existence of an element which they named **polonium** in honor of Marie's native country. In this communication, the term "**radioactivity**" was introduced.



Discovery of radioactivity

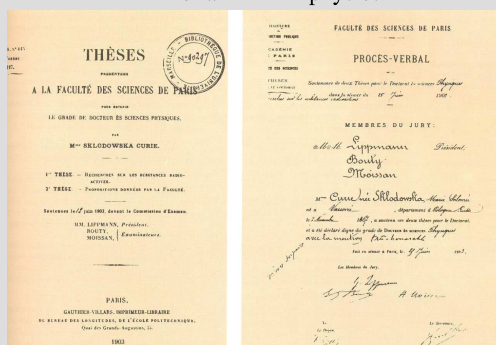
On 26th December 1898, the Curies (helped by G. Bémont [1857-1932]) announced the existence of a second element, which they named **radium** (from the Latin word "radius", which means a ray) due to its intense radioactivity.

A sample that contained only a very small quantity of **radium chloride** provided by the Curies was investigated using emission spectroscopy by E. Demarçay [1852-1904] from Paris University, he detected a new line at $\lambda = 381.48$ nm, thus confirming the existence of a new chemical element.



Discovery of radioactivity

Marie presented the research data (gathered in 1897-1902) in her **Ph.D. thesis**. On 12th June 1903, the University of Paris awarded her a Ph.D. in physics.



Discovery of radioactivity

From the beginning, there was some debate over the source of the radiation observed. Marie was rather inclined to assume that the radioactivity was the result of the decay of atoms (1898-1900), but Pierre was not convinced of this idea at all.

Eventually, the atomic decay was demonstrated in 1902 by E. Rutherford [1871-1937] and F. Soddy [1877-1956].

Discovery of radioactivity

The Curies decided **not to patent** their extraction process, but to provide details of it for radium chemical extraction **for free**.



Radiochemistry and radiation chemistry

Thus, Marie was the founder of **radiochemistry** - the chemistry of radioactive elements, although this term was actually introduced in 1911 by F. Soddy. She also discovered that the **radiation causes chemical reactions**, which marked the **beginning of radiation chemistry**.



Atomic mass of radium

In 1902, from a ton of pitchblende, she obtained 0.1 g of **radium chloride** (*its radioactivity was **109 times more intense than the same amount of uranium***), and determined its chemical and physical properties, including a rough estimate of its atomic mass (**225 ± 1**).

This determination made it possible to establish **its position** in the periodic table of the elements.

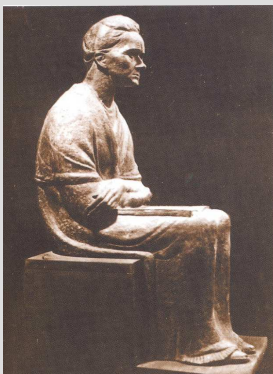
Isolation of pure polonium

After obtaining a greater amount of RaCl_2 , Marie was able to determine the **radium atomic mass** more precisely. In 1907, she found that it was equal to **226.45 ± 0.50** ; (now 226.025).

In 1910, together with A. Debierne [1874-1949], she obtained **metallic radium** through the electrolysis.

She worked out a method to determine small amounts of radium by measurement of radon concentration. Marie also isolated **pure polonium** and subsequently determined its chemical and physical properties.

Primary standard of radium



Following the decision of the Second International Radiological Congress in Brussels (1910), **Marie prepared the primary standard of radium** in 1911, and delivered it to *Bureau International des Poids et Mesures* in **Sèvres**.

She founded a world center for studies in nuclear chemistry and physics.

First Nobel Prize

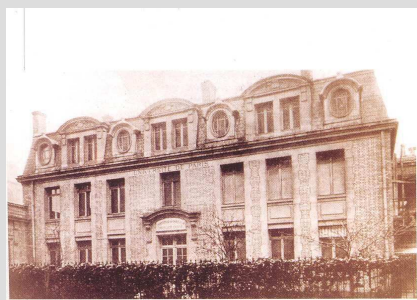
In 1903, the **Nobel Prize in Physics** was awarded to **Henri Becquerel, Pierre Curie** and **Marie Skłodowska-Curie** in recognition of the extraordinary services they have rendered by their joint researches on *the radiation phenomena* discovered by Professor Henri Becquerel.



First Nobel Prize

Marie was, the first woman to receive the Nobel Prize.

The Sorbonne gave (1904) **Pierre a professorship** and **Marie became the Director of Research** of his laboratory.



Three years later (on 19th April 1906), Pierre was killed in a street accident. The Physics Faculty of Sorbonne decided to retain the Chair of General Physics and Radioactivity, and **passed it to Marie**. She was the **first woman** working as **professor** at the **Sorbonne** and in the whole **France**.



Second Nobel Prize

In 1911, Marie was awarded with a **second Nobel Prize** - this time in **Chemistry**: *in recognition of her services to the advancement of chemistry by the discovery of the elements radium and polonium, by the isolation of radium and the study of the nature and compounds of this remarkable element.*

This made Marie Skłodowska-Curie **the first person to win two Nobel Prizes** in two different fields of natural sciences.

Second Nobel Prize



Nobel Prizes for Irene and Frédéric Joliot-Curie

Furthermore, her daughter **Irene Joliot-Curie** [1897-1956] and her son-in-law, **Frédéric Joliot-Curie** [1900-1958] would later also share a Nobel Prize - which they obtained in **1935** for the discovery of **artificial radioactivity** in 1934.

This is the only case of a mother and daughter attaining this great honor.



Radium Institute

Marie Skłodowska-Curie's second Nobel Prize made it possible for her to request funding for the construction of her growing laboratory (which was attracting many researchers, including those from abroad).



Radium Institute

Following this request, the University of Paris and the Institut Pasteur decided to build the Radium Institute (*Institut du radium, now the Institut Curie*), which was eventually constructed in 1914 and was a focus for research in chemistry, physics, and medicine. She was the Head of the Physico-Chemical Department there, while Dr. C. Regaud [1870-1941] ran the Department of Life Sciences.

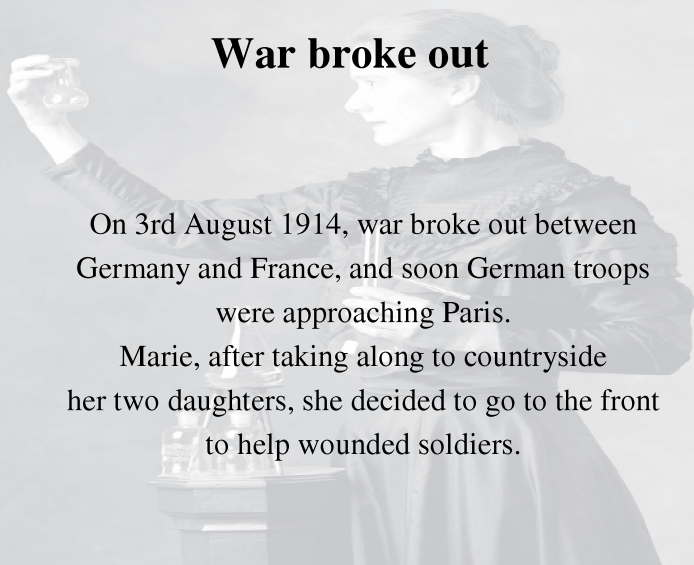
Both departments worked closely together.



War broke out

On 3rd August 1914, war broke out between Germany and France, and soon German troops were approaching Paris.

Marie, after taking along to countryside her two daughters, she decided to go to the front to help wounded soldiers.



Les petites Curies

At the front, she organized a mobile X-ray service, eg she obtained 20 privately owned automobiles which were then fitted with X-ray equipments and taken to the front line. These ambulances were nicknamed *les petites Curies*.



Mobile radiological service run by Marie Skłodowska-Curie. The trucks were used to carry X-ray equipments that was employed (among other purposes) to search for shrapnel in the bodies of wounded soldiers (1914-18).

At the front-line

Working at the front-line, Marie very often served as an apparatus operator or ambulance driver, sometimes even performing car repairs - changing a wheel while standing in the mud! The soldiers at the front quickly got to know this elderly woman with a few gray hairs, but they found it difficult to believe that such a great scientist had come to help preserve their lives and health. Marie was also helped in this work for a year by her 17-year-old daughter, Irene.

Fund-raising in America

In 1921, Marie was given a triumphant welcome when she toured the United States to raise funds for research on radium. She obtained the 1 g of radium *needed for the Radium Institute in Paris*.



M. Skłodowska-Curie in the White House with Warren G. Harding [1865-1923],
President of the United States

Fund-raising in America

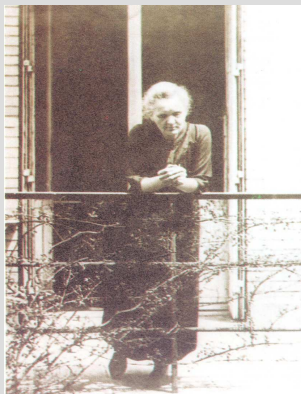
Her second American tour in 1929 enabled her to equip the Radium Institute in Warsaw (*founded in 1925, and currently known as the Maria Skłodowska-Curie Memorial Cancer Center and Institute of Oncology*) also with 1 g of radium.



M. Skłodowska-Curie in the White House with Herbert C. Hoover [1874-1964],
President of the United States

Contacts with Polish scientists

Marie was in contact with other Polish scientists throughout her whole period of scientific activity. She also published her doctoral dissertation (*Badanie ciał radioaktywnych*, Warszawa 1904) in her native language. Her paper in *Roczniki Chemii* (1926, **6**, 355-361) entitled *The present state of polonium chemistry* was printed in Polish.

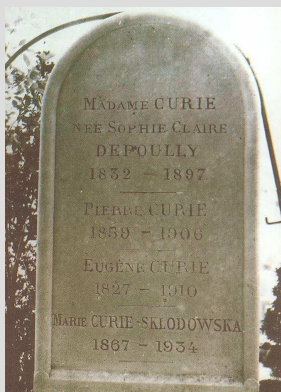


Contacts with Polish scientists

Many Poles have worked in the Curie's laboratory in Paris, including J. K. Danysz [1884-1914], one of the inventors of β -spectroscopy, and L. Wertenstein [1887-1945]. In **1913**, the **Radiological Laboratory of the Warsaw Scientific Society** (WTN) was founded in Warsaw. Marie was asked to be the Head of this laboratory, and she accepted the invitation. However, because she could not leave Paris, the laboratory was actually managed by a deputy director - initially J. K. Danysz, and later L. Wertenstein.

Finally, in 1926, she became the Honorary Head of this institute.

Last days and resting-place



Being ill, Marie Skłodowska-Curie went to the **Sancellemoz** Sanatorium in Passy, in the Sabaudian Alps for recovery. She died there on **4th July 1934** due to aplastic anemia (leukemia) that was almost certainly contracted as a result of her exposure to the radiation from the radioactive sources that she investigated. She was initially interred at the cemetery in **Sceaux**, alongside her husband Pierre.

Last days and resting-place

Sixty years later (on **20th April 1995**), in honor of their achievements, the remains of both of the Curies were transferred to the **Pantheon in Paris**. She became the **first - and so far the only - woman to be honored in this way.**



In summary

- Marie Skłodowska-Curie, along with her husband Pierre, discovered two new radioactive chemical elements: **polonium and radium**.
- The Curies qualitatively isolated both of these elements, while Marie later obtained them in their pure states.
- They were the first to show that **chemical element** could be **transmuted** into another one.
- The Curies were the first **to use radioactivity as a tool for isolating new chemical elements** from a complex matrix.

In summary

- **Marie was the founder of radiochemistry and radiation chemistry.**
- She provided the information on isolating radium and polonium **free of charge**.
- Much of her research was directed towards the **use of radioactive substances in medicine** - mainly in diagnostics and for curing cancer (**so her childhood dream came true**).

In summary

Without their pioneering work, the history of atomic and nuclear research would be very different *eg* in **1909**, Ernest Rutherford with his co-workers (*H. Geiger* [1882-1945] and *E.G. Marsden* [1889-1970]) **used a sample of radium to bombard a thin gold foil with alpha particles**. In **1911**, the data he obtained from this experiment led him to **formulate the planetary model of the atom** - a model that is still valid (with some refinements) today.

In summary

In **1919**, by bombarding nitrogen atoms
with alpha particles



**Rutherford carried out the first
artificial nuclear reaction: *he split the atom.***

References

- Becquerel H.: C. R. Acad. Sci. Paris, 1896, 122, 559-564.
- Curie P. and Curie M.: C. R. Acad. Sci. Paris, 1898, 127, 175-178.
- Curie P., Curie M. and Bémont G.: C. R. Acad. Sci. Paris, 1898, 127, 1215-1217.
- Curie M.: C. R. Acad. Sci. Paris, 1907, 145, 422-425.
- Demarçay E.: C. R. Acad. Sci. Paris, 1898, 127, 1218.
- Goldsmith B.: Obsessive Genius: the Inner World of Marie Curie. W.W. Norton, New York 2005.

References

- Hurwic J.: Maria Skłodowska-Curie i promieniotwórczość. Wyd. Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warsaw 2001 (in Polish).
- Krajewska H.: Setna rocznica odkrycia polonu i radu (100th anniversary of the discovery of polonium and radium). Oficyna Wyd. Polit. Warszawskiej, Warsaw 1998.
- Plutynski M.: Maria Skłodowska-Curie Museum (website). 2011, <http://muzeum.if.pw.edu.pl/>
- Skłodowska-Curie M.: C. R. Acad. Sci. Paris, 1898, 126, 1101-1103.



Acknowledgement

We would like to thank Mrs. Malgorzata Sobieszczak-Marciniak, the **Director of the Maria Skłodowska-Curie Museum in Warsaw**, for giving us permission to publish the photographs.

Volodymyr G. Zinkovskyy, Olga V. Zhuk, Grzegorz Ołoś, Maksym Zhuk i Robert Jabłecki

Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6
45-035 Opole
tel./fax 77 401 60 48
emial: olga_zhuk@uni.opole.pl

OPRACOWANIE REGRESYJNYCH METOD OBLICZANIA ZASADNICZYCH PARAMETRÓW ALTERNATYWNYCH TOKSYCZNYCH EFEKTÓW KSENOBIOTYKÓW

DEVELOPMENT OF THE REGRESSION METHODS FOR CALCULATING THE ESSENTIAL CHARACTERISTICS OF ALTERNATIVE TOXIC EFFECTS OF XENOBIOTICS

Abstrakt: Na podstawie wykorzystania aparatu matematycznego modelu molekularnego dynamiki alternatywnych efektów ksenobiotyków zaproponowano szereg metod regresyjnych do analizy danych doświadczalnych. Dla grup zwierząt doświadczalnych *Cypris pubera*, *Brachidanio rerio* i *Pseudorasbora parva* dla obecnych w wodzie różnych, stałych w czasie stężeń jonów miedzi, niklu i amonu określone zostały: graniczny (T_g) i charakterystyczny (τ) czas efektu, stężenia graniczne (minimalne toksyczne) toksykantów (C_g), wewnętrzne aktywności tworzących się kompleksów „ksenobiotyk - makromolekuły organizmu” (α) i pozorne stałe szybkości równowagi procesu ich rozpadu (K_{app}). Zaproponowano szereg metod wykrywania wpływu efektów podostrych na całokształt dynamiki toksycznego działania ksenobiotyków przy ich małych stężeniach w środowisku wodnym.

Słowa kluczowe: efekt toksyczny, metody regresyjne, jony miedzi, niklu, amonu, efekt podostry

Abstract: On the basis of the use of mathematical model of the molecular dynamics of alternative effects of xenobiotics, a number of regression methods to analyze experimental data has been proposed. Three groups of experimental animals were used: *Cypris pubera*, *Brachidanio rerio* and *Pseudorasbora parva*. All of them were examined for various, fixed in time concentrations of ions of copper, nickel and ammonium in aquatic environment. Values of: threshold (T_g) and characteristic (τ) times of the effect, the concentration limits (minimum toxic) of toxicants (C_g), internal activity of the “xenobiotic - macromolecule of organisms” formed complexes (α) and apparent constants rates of the balance of their decay (K_{app}) were set out. Several methods of detecting the influence of subacute effects on the overall dynamics of toxic effect of xenobiotics at its low concentrations in the aquatic environment were proposed.

Keywords: toxic effect, regression methods, copper, nickel, ammonium ions, subacute effect

Zasadnicze wielkości, które są wykorzystywane we współczesnej toksykologii do oceny alternatywnego toksycznego oddziaływania ksenobiotyków, to ich półefektywne (medialne) dawki ($DE_{0,5}$) i/albo stężenia w środowisku ($CE_{0,5}$) oraz minimalne efektywne i maksymalne nieefektywne dawki (stężenia) [1-3]. Kinetyczne modelowanie efektów tego typu, biorące pod uwagę mechanizmy oddziaływania ksenobiotyków na poziomie molekularnym (kinetyczne, molekularne modele), rozwinięte jest słabo na skutek trudności opisanego transportu masy toksykantu przez biosystem i jednoczesnym współdziałaniu jego molekuł z makromolekułami organizmu. Prostsze schematy badawcze dopuszczają szybkie osiągnięcie równowagi stężeń ksenobiotyku pomiędzy środowiskiem (nieskończonej objętości) i biofazą

oddziaływania toksykantu w biosystemie [3-5]. W niniejszym artykule na podstawie matematycznego modelu molekularnego, opublikowanego wcześniej [6], przedstawiono opracowane metody regresyjne ilościowej oceny parametrów toksycznego oddziaływania ksenobiotyków obecnych w wodzie w stałych stężeniach na organizmy hydrobiontów.

Materiał i metody

W badaniach toksyczności jonów miedzi były wykorzystane hodowle genetycznie jednorodnych, zsynchronizowanych kultur *Cypris pubera*, jonów niklu - danio pręgowanego (*Brachidanio rerio*), jonów amonowych - narybku czebaczka amurskiego (*Pseudorasbora parva*).

Do oceny efektu letalnego wykorzystano model statyczny - stałe stężenia związków w roztworach w czasie badań [7]. Obserwację doświadczalnych osobników *Cypris pubera* prowadzono w stężeniach jonów miedzi od 0,1 do 0,00625 mg/dm³, po 50÷150 osobników w grupie. Stężenie jonów niklu wynosiło od 2 do 12 g/dm³, ilość osobników w grupie 17÷25 szt. Stężenie jonów amonu w pojemnikach wynosiło od 0,185 do 1 g/dm³, po 52÷60 osobników.

Podczas badań rejestrowany był czas zgonów poszczególnych osobników w obserwowanych stężeniach.

Uzasadnienie podejść do modelowania badanych procesów

Alternatywny (letalny) efekt, przy oddziaływaniu na grupę zwierząt badawczych stałej (*i*-tej) koncentracji ksenobiotyku (C_i), ma następujące ilościowe charakterystyki: początkowy ($T_{p,i}$), średni (MLT_i), medialny ($TE_{0,5,i}$) i terminalny ($T_{T,i}$) czas doświadczenia.

W klasycznych badaniach toksykologicznych (Habber [8]) przypuszczano, że wielkość $TE_{0,5,i}$ jest funkcją (hiperbolą *n*-tego stopnia) stężenia (C_i) toksykantu:

$$TE_{0,5,i} = \frac{A}{C_i^n} \quad (1)$$

gdzie *A* - wielkość stała.

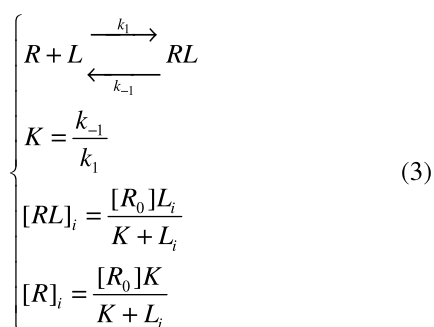
W modelu Blooma i Drakiri [9] wprowadzona była także stała wielkość latentnego (granicznego) czasu (T_g). Przy $C_i \rightarrow \infty$, $TE_{0,5} \rightarrow T_g$.

Wcześniej została zbadana i opisana przez model funkcjonalny kinetyka zmian wielkości MLT dla hydrobiontów w zależności od stężenia toksykantu w wodzie [4, 10]. Funkcjonalny model opisujący rozwój toksycznego efektu przypuszcza istnienie nie tylko granicznego czasu (T_g), ale i granicznego stężenia (C_g) (przy: $C_i \leq C_g$, $MLT_i \rightarrow \infty$). Wynika z tego, że zwierzęta nie umrą na skutek zatrucia przy ich dowolnej trwałości ekspozycji w środowisku zawierającym stężenie toksykantu $C_i \leq C_g$:

$$MLT = T_g + \frac{B}{C_i + C_g} \quad (2)$$

gdzie *B* - wielkość stała.

Opracowany wcześniej model molekularny [6] opisuje nieodwracalne (alternatywne) zmiany właściwości biosystemu na skutek odwracalnego współdziałania molekuł ksenobiotyku (*L*) z makromolekułami organizmu (*R*) z utworzeniem kompleksów (*RL*):



gdzie: k_1 i k_{-1} - stałe szybkości (II i I rzędu) utworzenia i rozpadu kompleksu *RL*; *K* - stała równoważna rozpadu *RL*; $[R_0]$ - wyjściowe stężenie makromolekuł, na skutek współdziałania których z ksenobiotykami realizuje się efekt; $[R]_i$ i $[RL]_i$ - stężenia makromolekuł i ich kompleksów z ksenobiotykiem w warunkach jego obecności w środowisku wewnętrznym organizmu (biofazy oddziaływania); L_i - stężenie ksenobiotyku.

Przypuszczamy, że zawartość ksenobiotyku w biofazy jego oddziaływania jest wprost proporcjonalna do jego stężenia w środowisku ($L_i = bC_i$). Model opisuje jednoznaczny stosunek między wielkościami T_p , T_T , MLT , $TE_{0,5}$ a stężeniem toksykantu (*C*). W niniejszym badaniu wykorzystano następujące równania modelu przedstawionego w [6]:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{p,i} = \frac{\tau}{\alpha - [R]_0/[RL]_i} = \frac{\tau L_i}{(\alpha - 1)L_i - K} = \\ \frac{T_g C_i}{C_i - C_g} \\ T_{T,i} = \frac{\tau}{\alpha [RL]_i/[R]_0 - 1} = \frac{\tau(K + L_i)}{(\alpha - 1)L_i - K} = \\ \frac{T_g [C_i + (\alpha - 1)C_g]}{C_i - C_g} \\ T_g = \frac{\tau}{\alpha - 1} \\ C_g = \frac{K}{b(\alpha - 1)} = \frac{K_{app}}{\alpha - 1} \end{array} \right. \quad (4)$$

gdzie: τ - charakterystyczny czas realizacji toksycznego efektu; α - „wewnętrzna toksyczność” tworzących się w organizmie kompleksów *RL*, K_{app} - pozorna (*apparent*) wielkość stałej rozpadu *RL*, $K_{app} = K/b$.

Przy $\alpha \leq 1$ ksenobiotyk nie wywołuje rozwoju letalnych efektów przy dowolnych wielkościach *C*. Więc T_p , T_T , MLT , $TE_{0,5}$ są rzeczywistymi dodatnimi wielkościami przy: $L_i > K/(\alpha - 1)$; $C_i > K_{app}/(\alpha - 1)$.

Uzasadnienie metod regresyjnej analizy danych badawczych

Wielkości *K* i *b* z danych doświadczalnych przedstawionych w pracy są niemożliwe do oszacowania. Na podstawie analizy regresyjnej danych badawczych można obliczyć wielkości K_{app} , α , τ , oraz pochodne od nich T_g i C_g .

Z systemu równań (4) wyprowadzamy:

$$\frac{T_{p,i}}{T_{T,i} - T_{p,i}} = \frac{[RL]_i}{[R]_i} = \frac{L_i}{K} = \frac{C_i}{K_{app}} \quad (5)$$

W związku z powyższym wykres we współrzędnych $[T_{p,i}/(T_{T,i} - T_{p,i}), C_i]$ jest liniowy, ma tangens kąta nachylenia równy K_{app}^{-1} i przechodzi przez początek układu osi współrzędnych.

Z tego samego systemu równań wyprowadzamy:

$$\frac{1}{T_{T,i} - T_{p,i}} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{(\alpha - 1)[RL]_i}{[R]_i} - 1 \right) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{(\alpha - 1)[L]_i}{K} - 1 \right) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{C_i}{C_g} - 1 \right) \quad (6)$$

Wykres we współrzędnych $[1/(T_{T,i} - T_{p,i}), C_i]$ jest również liniowy i przecina oś odciętych w punkcie: $C_i = C_g$, a rzędnych przy $1/(T_{T,i} - T_{p,i}) = -1/\tau$

Po obliczeniu wskazanych wielkości możemy również oszacować:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{K_{app}}{C_g} + 1 \\ T_g = \frac{\tau C_g}{K_{app}} \end{cases} \quad (7)$$

W stosowanych toksykologicznych, a w szczególności ekotoksykologicznych [1, 7] badaniach istotnym zagadnieniem jest oszacowanie granicy strefy stężeń toksykantu bezpiecznej dla istnienia organizmu (C_g). Dlatego niżej zaproponowano trzy dodatkowe metody analizy regresyjnej danych badawczych wyprowadzonych z matematycznego aparatu wymienionego wcześniej modelu molekularnego. Pozwalają one, przywołując do obliczeń wielkości MLT_i i $TE_{0,5,i}$, obliczyć wartości C_g :

$$\begin{cases} \frac{1}{T_{T,i} - TE_{0,5,i}} = \frac{0,5\alpha}{\tau} \left(\frac{C_i}{C_g} - 1 \right) \\ \frac{1}{MLT_{T,i} - T_{p,i}} = \frac{\alpha + 1}{\tau} \left(\frac{C_i}{C_g} - 1 \right) \\ \frac{1}{T_{T,i} - MLT_{T,i}} = \frac{1 + \frac{1}{\alpha}}{\tau} \left(\frac{C_i}{C_g} - 1 \right) \end{cases} \quad (8)$$

gdzie a - wielkość stała.

Tabela 1. Podstawowe parametry efektów toksycznych jonów miedzi, niklu i amonu u hydrobiontów

Table 1. Basic parameters of toxic effects of cuprum, nickel and ammonium ions on hydrobionts

Gatunek	Toksyna	C	MLT	T_p	$TE_{0,5}$	T_T
<i>Cypris pubera</i>	Cu ²⁺	0,1	82,1	44	80	114
		0,05	152,5	45	146	307
		0,025	208,2	51	224	320
		0,0125	452,8	87	314	1336
		0,00625	667,6	88	300	3233
<i>Pseudorasbora parva</i>	NH ₄ ⁺	1	37,4	15	30	93
		0,75	65,4	21	52	171
		0,5	113,9	22	100	295
		0,375	406,2	31	313	1162
		0,25	914,1	33	672	3957
	0,185	5154,7	37	6369	10499	
<i>Brachiodanio rerio</i>	Ni ²⁺	12	52,0	39	52	69
		8	121,1	87	110	165
		6	155,1	80	140	287
		4	230,7	143	216	334
		3	284,3	112	262	565
	2	963,9	262	585	3720	

Wielkość „ a ” można obliczyć na podstawie badań kinetyki zgonów osobników w grupach doświadczalnych [5].

Wykresy równań regresji, podane w systemie równań (8), są liniowe i przecinają oś odciętych w punkcie: $C_i = C_g$. Dlatego podane metody mogą być wykorzystane do obliczenia wielkości C_g bez poprzedniego oszacowania znaczenia a .

Równoległe oszacowanie wielkości C_g z zastosowaniem proponowanych regresyjnych metod analizy danych badawczych pozwala na bardziej precyzyjną ocenę granic bezpiecznych stężeń ksenobiotyków w środowisku.

Przykład zastosowania opracowanych metod do analizy danych doświadczalnych

W tabeli 1 przedstawiono wyżej wymienione parametry efektów toksycznych jonów miedzi, niklu i amonu obliczone w grupach doświadczalnych: *Cypris pubera*, *Pseudorasbora parva* i *Brachiodanio rerio*. Rezultaty analizy regresyjnej danych badawczych oraz obliczenia parametrów dynamiki efektów toksycznych pokazano w tabeli 2.

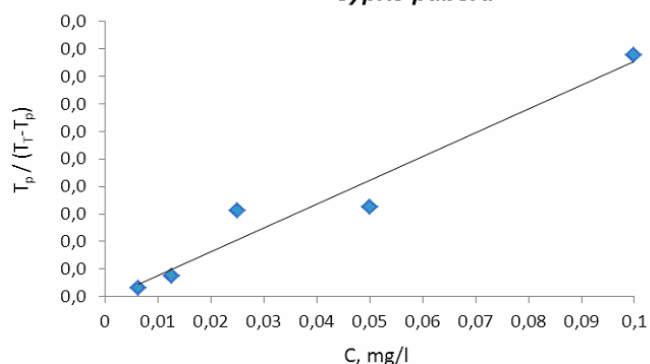
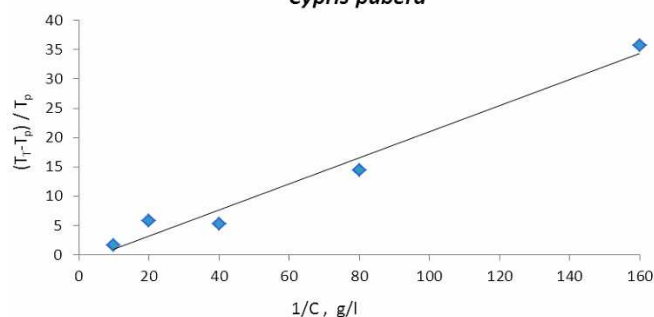
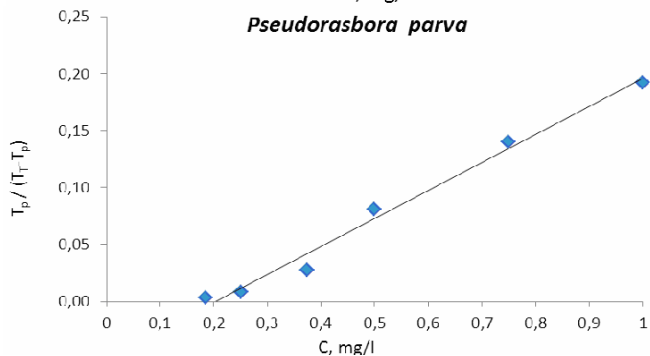
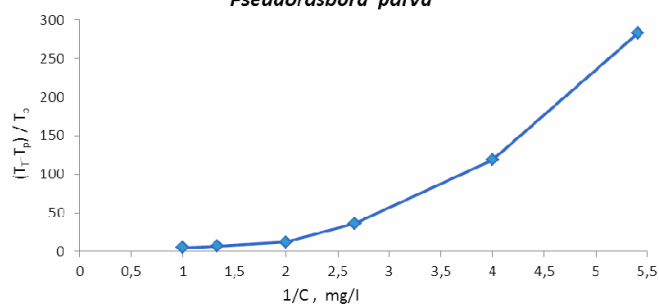
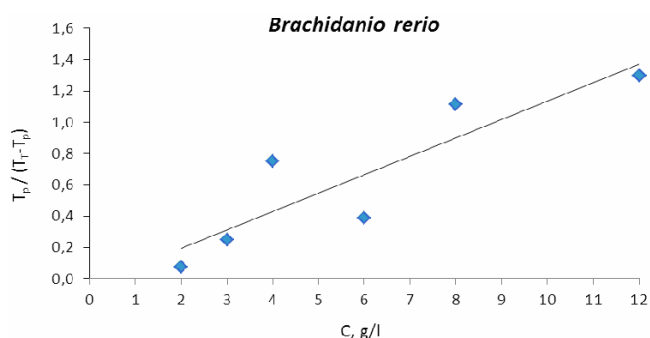
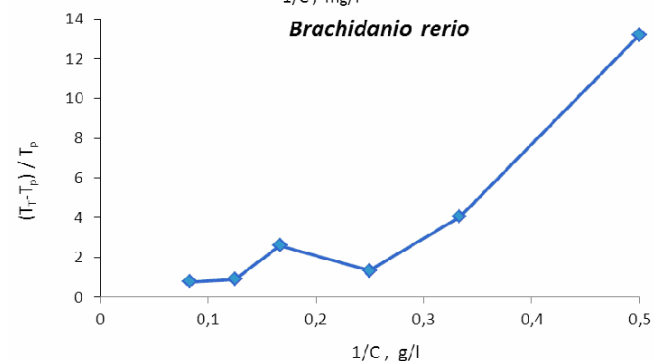
Obliczenie progowych stężeń toksykantów wykazują zbliżone rezultaty (tabela 1 i 2), co mówi o precyzji przedstawionych metod regresyjnych analizy danych badawczych. Interesujące jest to, że we wszystkich seriach doświadczalnych zależności $T_p/(T_T - T_p), C$ mają formę wyraźnej linii (rys. 1). Sugeruje to istnienie jednego (dominującego) procesu tworzenia kompleksów ksenobiotyków z makromolekułami, skutkiem którego jest efekt ostry, letalny. Żeby upewnić się, czy jest tak w rzeczywistości, zaproponowana została metoda analizy porównawczej tych samych parametrów na podstawie obliczenia danych badawczych w podwójnie odwrotnych współrzędnych:

$$\frac{T_T - T_p}{T_p} = \frac{1}{C_i} K_{app} \quad (9)$$

Tabela 2. Kinetyczne parametry obliczone na podstawie analizy regresyjnej danych badawczych według zaproponowanych metod

Table 2. Kinetic parameters calculated on the basis of regression analysis of experimental data according to proposed methods

Gatunek	Toksyna	Zależność	a	b	K_w	C_g	A	T_g	τ
<i>Cypris pubera</i>	Cu^{2+}	$T_p/(T_T - T_p)$	6,04	-0,0164	0,166	-	24,7	42,00	995
		$1/(T_T - T_p)$	0,14	-0,001	-	0,007	-	-	-
		$1/(T_T - TE_{0,5})$	0,29	-0,0018	-	0,006	-	-	-
		$1/(T_T - MLT)$	0,31	-0,0025	-	0,0079	-	-	-
		$1/(MLT - T_p)$	0,26	-0,0007	-	0,0027	-	-	-
<i>Pseudorasbora parva</i>	NH_4^+	$T_p/(T_T - T_p)$	0,24	-0,0497	4,08	-	17,32	15,72	256
		$1/(T_T - T_p)$	0,016	-0,0039	-	0,25	-	-	-
		$1/(T_T - TE_{0,5})$	0,019	-0,0046	-	0,2383	-	-	-
		$1/(T_T - MLT)$	0,022	-0,0056	-	0,2465	-	-	-
		$1/(MLT - T_p)$	0,054	-0,0139	-	0,257	-	-	-
<i>Brachydanio rerio</i>	Ni^{2+}	$T_p/(T_T - T_p)$	0,12	-0,0437	8,46	-	4,14	25	75
		$1/(T_T - T_p)$	0,003	-0,0086	-	2,69	-	-	-
		$1/(T_T - TE_{0,5})$	0,005	-0,016	-	2,9091	-	-	-
		$1/(T_T - MLT)$	0,006	-0,0154	-	2,75	-	-	-
		$1/(MLT - T_p)$	0,007	-0,0191	-	2,65	-	-	-

Cypris pubera*Cypris pubera**Pseudorasbora parva**Pseudorasbora parva**Brachidanio rerio**Brachidanio rerio*

Rys. 1. Analiza regresyjna danych badawczych z zastosowaniem równania (5)

Fig. 1. Regression analysis of research data using equation (5)

Rys. 2. Analiza regresyjna danych badawczych z zastosowaniem równania (6)

Fig. 2. Regression analysis of research data using equation (6)

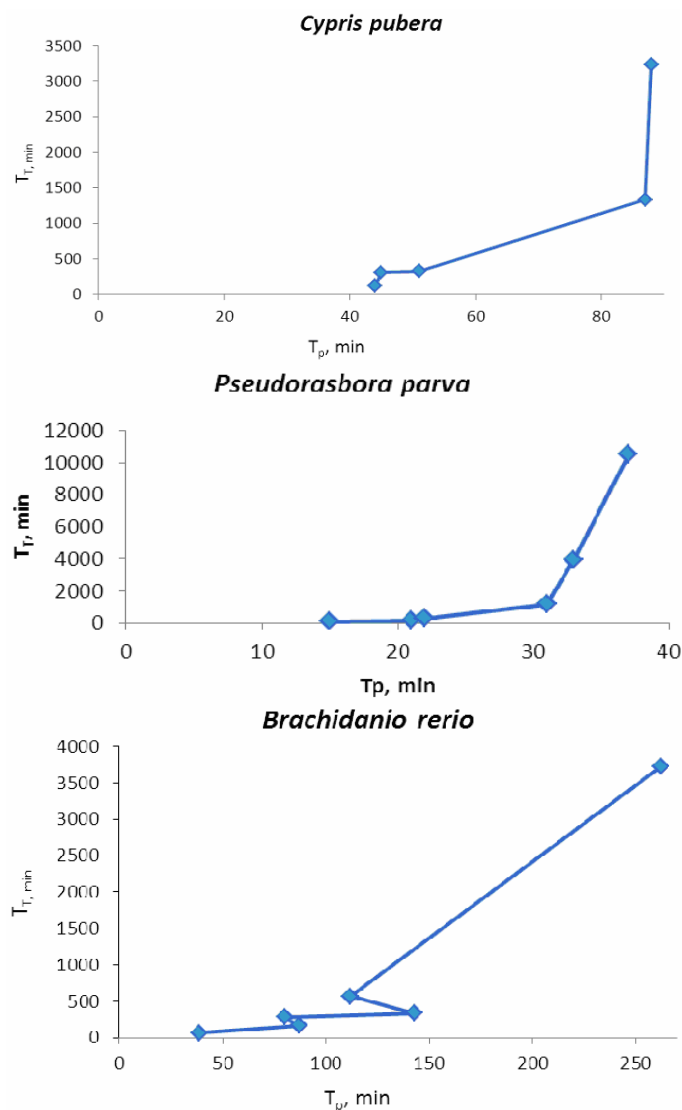
Jak widać ze skutków analizy regresyjnej danych badawczych, w podwójnie odwrotnych współrzędnych (rys. 2) liniowa forma zależności zachowuje się tylko przy oddziaływaniu jonów miedzi na organizmy *Cypris pubera*. Przy zmniejszeniu stężenia toksykantu (jonów amonu i niklu) kąt nachylenia krzywych zależności wzrasta. To wskazuje na istnienie kilku równoległych procesów tworzenia kompleksów toksykantów z makromolekułami organizmu, które kształtują toksyczne efekty.

wymienionych wyżej wielkości w równaniach niezależnych od parametru K_{app} :

$$T_T = T_p \alpha - \tau$$

$$\frac{T_T}{T_p} = \alpha - \frac{\tau}{T_p} \quad (10)$$

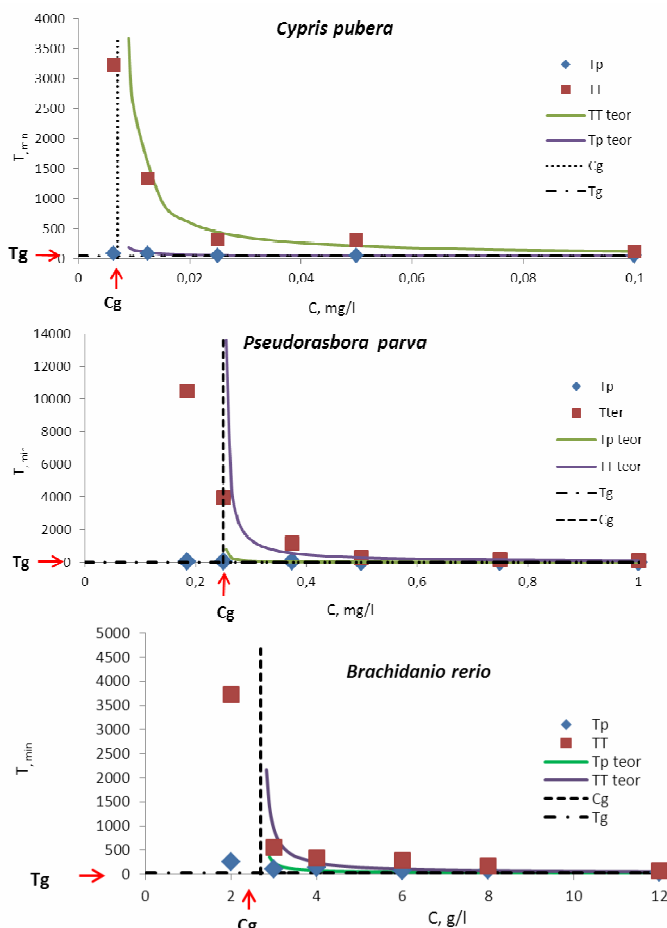
$$\frac{1}{T_T} = \frac{T_p}{T_T} \frac{\alpha}{\tau} - \frac{1}{\tau}$$



Rys. 3. Zależność pomiędzy czasem początku efektu toksycznego badanych związków (T_p) a czasem końca efektu (T_T) dla hydrobiontów

Fig. 3. The relationship between the beginning (T_p) and terminal (T_T) time of the toxic effects of tested compounds on hydrobionts

Podostre efekty toksyczne musiałyby odznaczać się, co najmniej, kilkakrotnie większymi wielkościami czasu charakterystycznego (τ) i ewentualnie większymi wartościami wielkości α (bo przejawiają się przy mniejszych stężeniach niż efekty ostre). Dla bardziej szczegółowej analizy tej kwestii zaproponowano metodę obliczenia



Rys. 4. Zależność pomiędzy eksperymentalnym (T_T , T_p) i teoretycznym ($T_{T\text{teor}}$, $T_{p\text{teor}}$) czasem początkowym i terminalnym efektu toksycznego a stężeniem (C) badanych związków dla hydrobiontów

Fig. 4. The relationship between the experimental (T_T , T_p) and theoretical ($T_{T\text{teor}}$, $T_{p\text{teor}}$) initial and terminal toxic effect time to concentration (C) of tested compounds on hydrobionts

Regresja wykreślona według pierwszego równania systemu (10) ma tangens kąta nachylenia równy α , przecina się z osią rzędnych przy: $T_T = \tau$ i przecina się z dwusieczną przy: $T_p = T_T = T_g = \tau/(\alpha-1)$.

Jak widać na rysunku 3, we wszystkich trzech przykładach, ilustrujących dynamikę efektu toksycznego, zauważalne jest odchylenie od liniowości przy dużych wartościach T_T i T_p , czyli niskich wartościach C . Sugeruje to wpływ podostrego efektu na całokształt przebiegu dynamiki zgonów badanych osobników w warunkach

obecności ksenobiotyków w środowisku. Dlatego modelowanie czasowego przebiegu efektów toksycznych na zasadzie równań (5)-(8), według parametrów podanych w tabeli 2, sprawdza się tylko w strefie realizacji efektu ostrego (rys. 4). Jak widać na wykresie 4, skutki modelowania przebiegu efektów toksycznych odpowiadają wynikom badań (wielkościom T_T i T_p) przy dużych stężeniach ksenobiotyków. A zatem podane w tabeli 2 i zaznaczone na rysunku 4 wielkości C_g dotyczą wyłącznie efektu ostrego i nie charakteryzują całokształtu toksycznego oddziaływania ksenobiotyków na organizmy.

Literatura

- [1] Newman M.C.: Fundamentals of Ecotoxicology. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, Florida 2009.
- [2] Piotrowski J.K.: Podstawy toksykologii. WNT, Warszawa 2006.
- [3] Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M. i Peakall D.B.: Principles of Ecotoxicology. 3rd ed. CRC Press, New York 2005.
- [4] Potrohov S., Zinkovsky O.G., Zinkovsky V.G., Oloś G. i Zhuk O.V.: *Dynamika efektów toksycznych różnych stężeń jonów amonu u ryb*. Chem. Dydakt. Ekol. Metrol., 2010, **15**(1), 29-39.
- [5] Zinkovsky V.G., Zhuk O.V., Oloś G. i Zhuk M.: *Dynamic modelling of xenobiotic action on organism using parameters of lethal toxic effect*. Proc. XVI Natl. Conf. Appl. Math. Biol. Med. Krynica, AGH Kraków, September, 14-16, 2010, 111-116.
- [6] Oloś G., Zinkovsky V.G., Zhuk O.V. i Stankevich E.: *The analysis of variable distribution functions of alternative toxic effects xenobiotics on hydrobionts*. Proc. Thirteenth Natl. Conf. Appl. Math. Biol. Med. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 2007, 74-78.
- [7] OECD, Paris, 1981, Test Guideline 203, Decision of the Council C(81) 30 final and updates.
- [8] Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M. i Peakall D.B.: Podstawy ekotoksykologii. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
- [9] Metody biologii matematycznej. T. 2. Wyższa Szkoła, Kijów 1981.
- [10] Biological Concepts and Techniques in Toxicology. An Integrated Approach, Ed. J.E. Riviere. Informa Healthcare, London, UK 2006.
- [11] Oloś G., Zinkovsky V.G., Zhuk M. i Zhuk O.V.: *A molecular model and a method of isodynamic analysis of combined effects of constant xenobiotic concentrations*. Proc. XVI Natl. Conf. Appl. Math. Biol. Med. Krynica, September, 14-16, 2010, 82-87.

Joanna Szumigaj-Tarnowska^{*,}, Zofia Żakowska^{*}, Leszek Klimek^{***,****}
i Justyna Kaczmarek-Rosicka^{*****}**

^{*}Institut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Politechnika Łódzka
ul. Wólczańska 171/173, 90-924 Łódź
email: joanna.szumigaj@gmail.com

^{**}Samodzielna Pracownia Grzybów Uprawnych, Instytut Warzywnictwa im. E. Chroboczka
ul. S. Rybickiego 15/17, 96-100 Skierniewice

^{***}Institut Technologii Materiałowej, Politechnika Łódzka
ul. B. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź

^{****}Zakład Biofizyki, Uniwersytet Medyczny
pl. J. Hallera 1, 90-647 Łódź

^{*****}Institut Technologii Podstaw Chemii Żywności, Politechnika Łódzka
ul. B. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

OCENA ZMIAN WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH FOLII POLIETYLENOWYCH PO DEGRADACJI BIOLOGICZNEJ

ASSESSMENT OF PHYSICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE FOILS AFTER BIOLOGICAL DEGRADATION

Abstrakt: Powszechność stosowania materiałów opakowaniowych z tworzyw sztucznych przyczyniła się do powstania problemu ekologicznego. Zmniejszenie ilości odpadów z tych tworzyw jest możliwe poprzez stosowanie modyfikowanych materiałów polimerowych podatnych na proces biodegradacji. Celem prezentowanej pracy była ocena wpływu mikroflory środowiska gleby kompostowej na zmiany strukturalne materiałów polietylenowych modyfikowanych związkami mineralnymi, mianowicie kalcytem i dolomitem. Analiza SEM nie wykazała zmian strukturalnych folii, natomiast metodą DSC stwierdzono, że zwiększenie ilości substancji mineralnych w folii polietylenowej wpłynęło korzystnie na proces rozkładu tego materiału. Ponadto zaobserwowano, że degradacja folii opakowaniowych w warunkach kontrolowanych, z udziałem mikroflory termofilnej, która wykazała większą adhezję do powierzchni folii, może przebiegać efektywnie.

Słowa kluczowe: folie polietylenowe, rozkład biologiczny, DSC, SEM, degradacja

Abstract: Polymers are frequently used as packaging materials. The accumulation of plastics waste in the environment is one of a reason of increase ecological problems. The modification of polymeric materials is one of the approaches to enhance its susceptibility to the biodegradation. The aim of this work was to determine the influence of compost soil environment on the structural changes of polyethylene materials modified with mineral compounds, ie dolomite and calcite. Analysis was examined with using of the SEM and DSC methods. Increased of mineral compounds proportion had favorable impact on the degradation of polyethylene material. Moreover, packaging foil degradation in the controlled conditions with participation of thermal microorganisms, which were characterized by enhanced adhesion to foil surface, can proceed effectively.

Keywords: polyethylene foils, biological disintegration, DSC, SEM, degradation

Jednym z najczęściej wykorzystywanych surowców w przemyśle opakowaniowym są tworzywa sztuczne, czyli materiały otrzymane z połączenia polimerów ze związkami pomocniczymi. Powszechność ich stosowania wynika z wielu zalet tych materiałów, takich jak chemiczna stabilność, mały ciężar i nietoksyczność oraz odporność na działanie czynników biotycznych i abiotycznych. Jednak

zużyte materiały opakowaniowe, ze względu na odporność na rozkład i zaleganie w środowisku naturalnym, przyczyniają się do zagrożenia ekologicznego. Problem odpadów tworzyw sztucznych może zostać w pewnym stopniu rozwiązany poprzez stosowanie materiałów bardziej podatnych na proces biodegradacji, w którym udział biorą głównie mikroorganizmy [1-3]. Biodegradowalność

polimerów zależy przede wszystkim od ich budowy chemicznej (liczby i rodzaju wiązań, masy molekularnej, krystaliczności), od warunków środowiskowych (temperatura, dostępność tlenu, wody, wartość pH), a także rodzaju i liczby mikroorganizmów kolonizujących na ich powierzchni. Proces degradacji materiałów opakowaniowych zachodzi więc na drodze procesów chemicznych, fotochemicznych i biologicznych. Pod uwagę należy brać także proces starzenia materiału, który zachodzi wolno, ale jest nieunikniony i prowadzi do zmian strukturalnych [1, 3-5].

Badania nad rozkładem tworzyw polimerowych przez drobnoustroje trwają od lat, a ich wyniki potwierdzają ich trwałość w środowisku [6]. Ocenę odporności polietylenu (PE) na rozkład biologiczny prowadzili Potts i in., którzy wykazali, że związek ten o budowie liniowej i o masie molekularnej powyżej 1000 kDa jest nierozkładalny, natomiast o mniejszej masie molekularnej może być atakowany przez drobnoustroje [4]. Pankhurst i in. wykazali, że polimery niezawierające grup reaktywnych, m.in. takich jak: grupy karboksylowe, karbonylowo-ketonowe i nadtlenkowe, są obojętne na aktywność mikrobiologiczną [7].

Podatność polimerów na rozkład można zwiększyć poprzez dodatek związków czułych na promieniowanie słoneczne (fotosensybilizatorów), które w określonych warunkach inicjują reakcję rozrywania łańcuchów polimerów, w wyniku której powstają łańcuchy polimerowe o mniejszej masie molekularnej, a także grupy karbonylowe wrażliwsze na rozkład mikrobiologiczny [5, 8]. W zależności od liczby związków wspomagających fotodegradację oraz czasu degradacji stopień rozkładu polimerów może wzrosnąć nawet do 15% [9-11].

W ostatnim czasie do produkcji tworzyw sztucznych jako wypełniacz polimerów wykorzystuje się skrobię. Dodatek biodegradowalnej skrobi, łatwo asymilowanej przez drobnoustroje jako źródło węgla, wpływa na szybkość degradacji materiału polimerowego, który po wykorzystaniu skrobi traci swoją integralność, rozpada się i w końcu znika [1, 12, 13]. Badania dotyczące mikrobiologicznego rozkładu polietylenu modyfikowanego skrobią są prowadzone w Polsce i w wielu innych krajach. Biodeterioracja PE w warunkach naturalnych była prowadzona przez Austina [14], który stwierdził, że po 10 miesiącach struktura polietylenu zawierającego 6% skrobi nie uległa zmianom. Podobne wnioski wyciągnęli Johanson i in., którzy również badali folie polietylenowe zawierające od 5 do 9% skrobi. Obserwacje po 8 miesiącach wskazały na niewielką degradację polietylenu z głębszych partii, natomiast większy był procent deterioracji powierzchni materiału [15].

W Polsce również badano folie polietylenowe zawierające skrobię w ilości od 10 do 30%, a także wielowarstwowe opakowanie Tetra-Pack [16, 17]. Po 6 miesiącach przechowywania materiałów z dodatkiem skrobi w glebie w temperaturze 30°C stwierdzono wyraźne zmiany w ich strukturze. Biodegradacja opakowania Tetra-Pack wykazała, że po 4 miesiącach aktywności

mikroflory termofilnej warstwa zawierająca skrobię uległa zmianom powierzchniowym. Analiza właściwości termicznych oraz badania spektrofotometryczne w podczerwieni nie ujawniły jednak zmian w strukturze samego polietylenu [16, 17]. W ramach tego samego projektu badawczego Boryniec i in. [12] wykazał zmiany na poziomie struktury nadmolekularnej polietylenu w badaniach rentgenowskich metodą *małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich* (SAXS).

Wyrazem dążenia do zmniejszania uciążliwości opakowań dla środowiska naturalnego jest niewątpliwie uruchomienie produkcji opakowań z kompozytów tworzyw sztucznych z surowcami mineralnymi. W zależności od typu folie mogą zawierać nawet do 60% surowców mineralnych, rozłożonych w całej masie folii. Przy tak dużych zawartościach surowców mineralnych polipropylen czy polietylen może być uznany jako spoiwo użyte do ich związania. Korzyści stosowania takich materiałów wynikają głównie ze znacznie mniejszych, w stosunku do porównywanych opakowań, emisji do powietrza i wody, mniejszego zużycia energii oraz mniejszej ilości odpadów [18].

Wiedza dotycząca warunków wpływających na szybszy rozkład materiałów polietylenowych ciągle jest niedostateczna. Podjęcia szerokich badań wymagają przede wszystkim nowe folie polietylenowe modyfikowane związkami mineralnymi. Wyniki tych badań będą podstawą do określenia, w jakim stopniu modyfikacja polietylenu wpływa na podatność materiału na biorozkład.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu mikroflory środowiska gleby kompostowej na zmiany strukturalne i fizyczne materiałów polietylenowych modyfikowanych związkami mineralnymi, mianowicie kalcytem i dolomitem.

Zakres badań obejmował analizę mikrobiologiczną powierzchni folii po 10 i 12 miesiącach biorozkładu w glebie kompostowej w temperaturze 30 oraz 45°C. Analizę zmian strukturalnych folii po procesie biodegradacji przeprowadzono przy użyciu *mikroskopii skaningowo-elektronowej* (SEM). Natomiast ocenę zmian właściwości termicznych folii wykonano z użyciem *skaningowej kalorymetrii różnicowej* (DSC).

Część eksperymentalna

Przedmiotem badań były folie polietylenowe modyfikowane związkami mineralnymi (kalcyt, dolomit) rozłożonymi w całej masie folii w ilości 40±60%. Badano 3 folie: materiał I - o grubości 60 µm, nieprzezroczysty, zawierający 40% substancji mineralnych, materiał II - o grubości 50 µm, półprzezroczysty, zawierający 40% substancji mineralnych, materiał III - o grubości 70 µm, nieprzezroczysty, zawierający blisko 60% substancji mineralnych. Materiał badawczy został dostarczony przez Zakład Opakownictwa i Biopolimerów Akademii Rolniczej w Szczecinie. Folie przed procesem degradacji wyjaławiano poprzez zanurzenie na 1 min w 70% roztworze alkoholu etylowego, a następnie naświetlano promieniami UV każdą ze stron przez 15 minut.

Proces degradacji: Proces rozkładu folii prowadzono w glebie kompostowej przez 12 miesięcy w temperaturze 30 i 45°C przy wilgotności względnej powietrza (WWP) ok. 80%. Sterylne fragmenty folii o wymiarach 2 x 2 cm umieszczono w glebie kompostowej o pH = 7,5 ± 0,2 zmieszanej z jałowym perlitem w stosunku 2 : 1.

Ocena procesu degradacji obejmowała:

- *Analizę mikrobiologiczną powierzchni folii* - folie po wyjęciu z gleby oczyszczono, a następnie powierzchnie dokładnie zmyto jałowym 0,85% roztworem NaCl. Z otrzymanej zawiesiny drobnoustrojów sporządzono odpowiednie rozcieńczenia i wykonano wysiewy na podłoża mikrobiologiczne dla oznaczenia ilości bakterii, promieniowców i grzybów strzępkowych. Otrzymany wynik to średnia z trzech powtórzeń podawana w jtk/cm² powierzchni materiału.
- *Ocenę zmian struktury powierzchni folii* - analizę zmian strukturalnych folii po degradacji prowadzono z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) za pomocą mikroskopu firmy Hitachi model 3000N po uprzednim pokryciu próbek cienką warstwą złota.
- *Ocenę zmiany właściwości termicznych folii* - analizę zmian właściwości termicznych materiałów prowadzono przy użyciu skaningowej kalymetrii różnicowej (DSC) w aparacie MICRO DSC 111 (Setaram, Francja). Próbki folii o masie 14,5 mg ogrzewano w stalowych celkach w zakresie temperatury 20÷200°C z szybkością 5°C/min w atmosferze czystego azotu. Próbką kontrolną była pusta celka. Charakterystyka właściwości termicznych folii obejmowała określenie temperatury zeszczenia, temperatury topnienia i entalpii rozkładu materiału podawanej [J/g próbki].

Wyniki i ich omówienie

Analiza mikrobiologiczna folii

Analizę mikrobiologiczną powierzchni folii przeprowadzono po 12 miesiącach biodegradacji w glebie w temperaturze 30 i 45°C. Celem eksperymentu było zbadanie, jaka mikroflora wykazuje lepszą zdolność kolonizacji do powierzchni materiałów.

Po biodegradacji w temperaturze 30°C stwierdzono, że najliczniej powierzchnie folii kolonizowały bakterie. Liczba tych drobnoustrojów była blisko 1,0 × 10⁶ jtk/cm². Na folii polietylenowej I liczba bakterii wynosiła 8,3 × 10⁵ jtk/cm², natomiast na folii II była najmniejsza i miała wartość 6,3 × 10⁵ jtk/cm². Liczba promieniowców kolonizujących powierzchnie folii była bardziej zróżnicowana. Ich ilość kształtowała się od 5,0 × 10³ do 2,4 × 10⁵ jtk/cm². Liczba wyizolowanych grzybów strzępkowych była powyżej 1,0 × 10³ jtk/cm².

Liczba bakterii termofilnych miała wartość ponad 1,0 × 10⁵ jtk/cm². Największą ilość tych mikroorganizmów odnotowano na folii III (5,0 × 10⁵ jtk/cm²), natomiast najmniejszą na folii I (1,1 × 10⁵ jtk/cm²). Liczba promieniowców kształtowała się w zakresie od 7,5 × 10³ do

4,5 × 10⁴ jtk/cm². Ilość grzybów termofilnych była w zakresie od 3,0 × 10² do 4,8 × 10³ jtk/cm².

Analiza mikrobiologiczna wykazała, że powierzchnie badanych folii liczniej kolonizowały mikroorganizmy mezofilne. Jedynie na folii III liczba termofilnych promieniowców i grzybów strzępkowych była większa niż mikroorganizmów mezofilnych.

Obecność drobnoustrojów na powierzchni materiałów może przyczynić się do zapoczątkowania biokorozji, a więc zjawiska destrukcji polimeru. Utworzone mikrokolonie na powierzchni stałej mają większą aktywność biologiczną, przez co łatwiej mogą reagować czy działać na materiał, na którym bytują, prowadząc do jego rozkładu [19, 20]. Badania Gu i in. oraz Ohtake i in. również potwierdziły tę interpretację [21, 22].

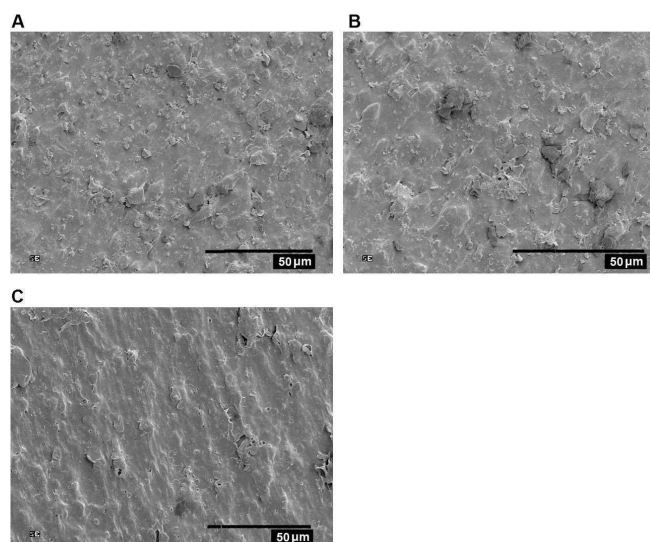
Tabela 1. Analiza mikrobiologiczna powierzchni folii po biodegradacji w temperaturze 30 i 45°C

Table 1. Microbiological analysis of surface foils after biodegradation at temperature 30 and 45°C

Rodzaj folii	Rodzaj mikroflory	Bakterie [jtk/cm ²]	Promieniowce [jtk/cm ²]	Grzyby strzępkowe [jtk/cm ²]
Folia I	mezofilna	7,5 × 10 ⁵	5,0 × 10 ³	4,4 × 10 ³
	termofilna	1,1 × 10 ⁵	7,5 × 10 ³	3,0 × 10 ²
Folia II	mezofilna	6,3 × 10 ⁵	2,4 × 10 ⁵	8,0 × 10 ³
	termofilna	2,2 × 10 ⁵	2,0 × 10 ⁴	8,0 × 10 ²
Folia III	mezofilna	8,3 × 10 ⁵	1,5 × 10 ⁴	2,4 × 10 ³
	termofilna	5,0 × 10 ⁵	4,5 × 10 ⁴	4,8 × 10 ³

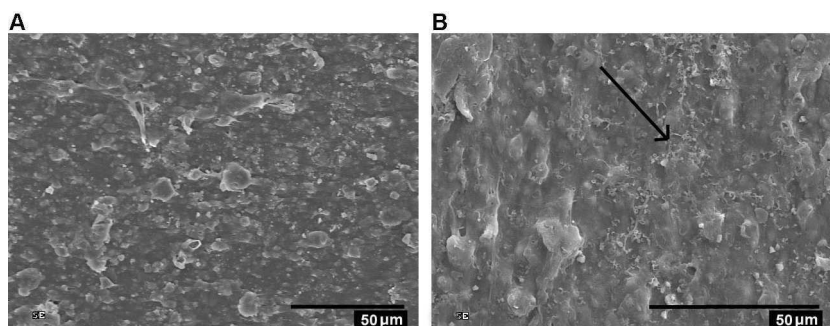
Ocena zmian powierzchni folii po procesie biodegradacji

Na podstawie przeprowadzonych badań metodą mikroskopii skaningowo-elektronowej (SEM) nie stwierdzono zmian strukturalnych badanych folii po procesie biodegradacji trwającym 12 miesięcy. Jako przykład przedstawiono obraz powierzchni folii I (rys. 1).



Rys. 1. Folia polietylenowa I po 12 miesiącach biodegradacji: A) folia kontrolna, B) w temperaturze 30°C, C) w temperaturze 45°C

Fig. 1. Polyethylene foil I after 12 months of biodegradation: A) control foil, B) at temperature 30°C, C) at temperature 45°C



Rys. 2. Folia polietylenowa II po 12 miesiącach biodegradacji: A) folia kontrolna, B) w temperaturze 45°C, strzałka - mikroflora glebowa

Fig. 2. Polyethylene foil II after 12 months of biodegradation: A) control foil, B) at temperature 45°C, arrow - soil microflora

Po degradacji w temperaturze 45°C na powierzchni folii polietylenowej II i III stwierdzono obecność mikroflory glebowej. Na rysunku 2 przedstawiono obraz powierzchni folii II. Zaobserwowano mikroflora na powierzchni folii świadczy o zdolności drobnoustrojów termofilnych do lepszej adhezji do powierzchni materiałów, co może ułatwić proces rozkładu tych tworzyw w warunkach podwyższonej temperatury.

Analiza SEM nie wykazała zmian strukturalnych badanych folii. Na jej podstawie można jednak wskazać, jaka mikroflora wykazuje większą adhezję do powierzchni badanych folii. Wyniki badań za pomocą SEM, w przeciwieństwie do analizy mikrobiologicznej powierzchni folii, pokazały, że mikroflora termofilna ma większą zdolność adhezji do powierzchni badanych materiałów. Obserwacje mikroskopowe sugerują, że w warunkach podwyższonej temperatury proces destrukcji polimeru będzie przebiegał efektywniej z uwagi na szybciej tworzony biofilm na powierzchni folii. Praca Gu [23] podaje, że w wyniku aktywności metabolicznej mikroorganizmów, tworzących agregaty komórek na powierzchni, materiał traci swoje właściwości, przez co staje się podatny na atak biologiczny. Badania Gilan i in. oraz Sivan i in. [24, 25] wykazały, że utworzony biofilm bakterii *Rhodococcus ruber* na powierzchni polietylenu przyczynił się do jego rozkładu już po kilku tygodniach.

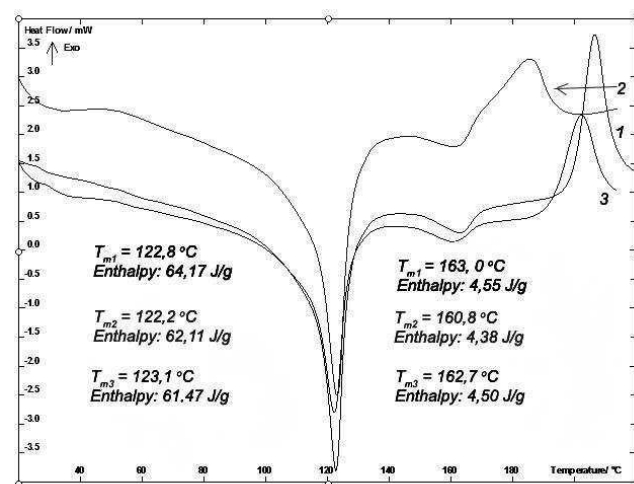
Ocena zmian właściwości fizycznych badanych folii

W celu wykazania ewentualnych zmian badanych materiałów opakowaniowych przeprowadzono analizę skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), która określiła ich właściwości termiczne.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że temperatury procesu topnienia badanych materiałów były w zakresie od 122,2 do 124,7°C (rys. 3-5). Pik endotermiczny występujący w tej temperaturze jest charakterystyczny dla polietylenu o małej gęstości o budowie liniowej (LLDPE) [26, 27]. Entalpia procesu rozkładu folii polietylenowych kształtowała się od 62,67 J/g próbki (dla folii II) do 74,27 J/g próbki (dla folii III). Ponadto wykazano obecność drugiego pik endotermicznego w wyższej temperaturze we wszystkich badanych przypadkach. Prawdopodobnie pik ten pochodzi od związków mineralnych, które wchodzi w skład badanych folii. Entalpia

procesu rozkładu związków modyfikujących była niższa i wynosiła od 0,7 do 4,55 J/g próbki (rys. 3-5).

Analiza właściwości termicznych materiału polietylenowego I (rys. 3) wykazała, że entalpia procesu topnienia materiału przed degradacją wynosiła 64,17 i 4,55 J/g próbki, odpowiednio dla polietylenu i związków mineralnych. Po degradacji biologicznej stwierdzono, że entalpia rozkładu PE uległa zmniejszeniu o 2,0 i 3,0 J/g, odpowiednio w temperaturze 30 i 45°C. Wartości entalpii dla związków mineralnych po degradacji w temperaturze 30°C były również mniejsze. Temperatura procesu topnienia analizowanych związków nie uległa znaczącym zmianom (rys. 3).

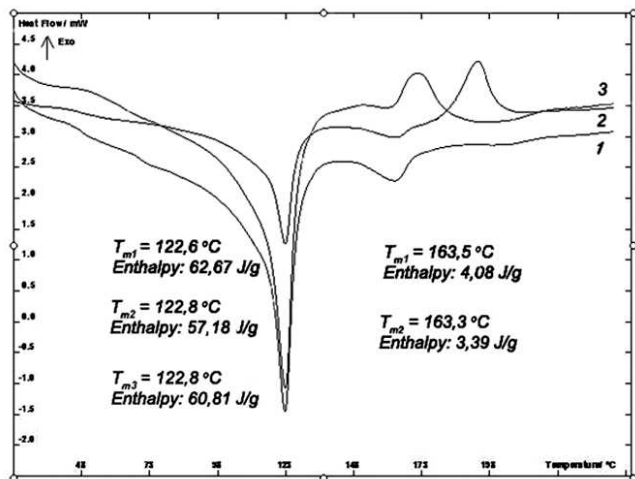


Rys. 3. Krzywe DSC dla folii polietylenowej I: 1 - folia przed biodegradacją, 2 - folia po procesie biodegradacji w temperaturze 30°C, 3 - folia po procesie biodegradacji w temperaturze 45°C

Fig. 3. DSC curves of polyethylene foil I: 1 - foil before biodegradation, 2 - foil after biodegradation at temperature 30°C, 3 - foil after biodegradation at temperature 45°C

Na rysunku 4 przedstawiono termogram DSC dla folii II. Wykazano, że entalpia rozkładu polietylenu próbki kontrolnej wynosiła 62,67 oraz 4,08 J/g dla związków nieorganicznych. Po biodegradacji odnotowano spadek wartości entalpii, przy czym entalpia rozkładu PE po kompostowaniu w temperaturze 30°C była niższa

o ok. 2,6 J/g próbki od wartości otrzymanej po biodegradacji w temperaturze 45°C. Wartość entalpii rozkładu substancji mineralnych spadła o 0,68 J/g próbki po procesie biodegradacji w temperaturze 30°C, natomiast nie odnotowano obecności pików endotermicznych dla związków mineralnych po degradacji w temperaturze 45°C (rys. 4).



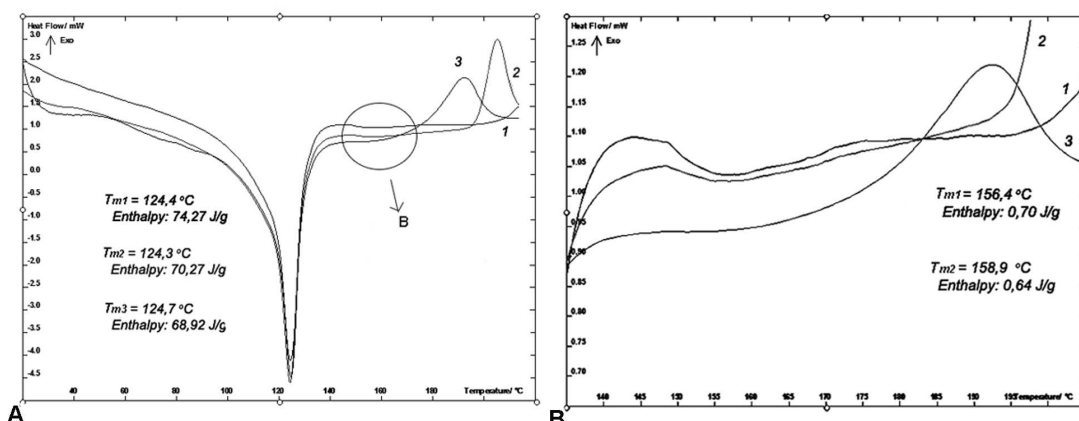
Rys. 4. Krzywe DSC dla folii polietylenowej II: 1 - folia przed biodegradacją, 2 - folia po procesie biodegradacji w temperaturze 30°C, 3 - folia po procesie biodegradacji w temperaturze 45°C

Fig. 4. DSC curves of polyethylene foil II: 1 - foil before biodegradation, 2 - foil after biodegradation at temperature 30°C, 3 - foil after biodegradation at temperature 45°C

Termogram DSC dla folii III przedstawiono na rysunku 5. Entalpia procesu topnienia materiału przed biodegradacją wynosiła 74,27 i 0,7 J/g próbki, odpowiednio dla polietylenu i związków mineralnych. Wartości te po procesie biodegradacji w temperaturze 30°C spadły odpowiednio o 4,0 i 0,06 J/g próbki. Po degradacji w temperaturze 45°C odnotowano większy spadek entalpii procesu rozkładu polietylenu o ponad 5,0 J/g, natomiast nie stwierdzono występowania pików pochodzącego od związków mineralnych (rys. 5).

Metoda DSC polegała na wyznaczeniu temperatury procesu topnienia badanych folii oraz wartości entalpii ich rozkładu. Na tej podstawie można wyznaczyć stopień oraz zmianę stopnia krystaliczności [27, 28]. Wykazano, że po procesie degradacji następowało zmniejszenie wartości entalpii rozkładu materiałów. W zależności od folii zmiana entalpii była różna w temperaturze 30 i 45°C. Wyższa temperatura wpłynęła na większą zmianę wartości entalpii w przypadku folii I i III, natomiast spadek wartości entalpii rozkładu polietylenu II był większy po degradacji w temperaturze 30°C. Zmniejszona wartość entalpii po procesie degradacji świadczy o zmianie stopnia krystaliczności, a więc o początku procesu degradacji, takie wyniki opisali również Yi i in. [30]. Podobne wnioski wyciągnęli Rojas de Gascue i in., którzy badali związek między właściwościami termicznymi a budową polietylenu [29]. Rozkład związków mineralnych modyfikujących dla folii II i III efektywniej przebiegał w temperaturze 45°C, natomiast dla folii I w temperaturze 30°C.

Badania pokazały więc, że w zależności od materiału proces degradacji w glebie kompostowej przebiegał zarówno w temperaturze 30°C, jak i 45°C. Dodatkowo na podstawie analizy DSC stwierdzono, że folia III charakteryzowała się największą wartością entalpii rozkładu polietylenu, co świadczy o największym stopniu amorficzności tego tworzywa w stosunku do pozostałych badanych folii. Materiał ten zawierał największą ilość substancji mineralnych. Duży stopień amorficzności oraz ilość substancji modyfikujących wpłynęła na największy stopień degradacji tego materiału (spadek entalpii o ponad 5 J/g), który wykazano metodą DSC w temperaturze 45°C. Szybki postęp procesu degradacji folii w wyższej temperaturze może być wynikiem adhezji mikroflory termofilnej do jej powierzchni. Wyniki te można porównać do wyników uzyskanych przez Kestelman i in. [31], którzy wykazali, że zwiększony wzrost szczepu *Aspergillus oryzae* skutkowało zwiększeniem krystaliczności polietylenu, a więc jego rozkładem.



Rys. 5. Krzywe DSC dla folii z polietylenu nr III: A) pik endotermiczny w temperaturze 124°C, B) pik endotermiczny w temperaturze 156°C; 1 - folia przed biodegradacją, 2 - folia po procesie biodegradacji w temperaturze 30°C, 3 - folia po procesie biodegradacji w temperaturze 45°C

Fig. 5. DSC curves of polyethylene foil III: A) endothermic peak at temperature 124°C, B) endothermic peak at temperature 156°C; 1 - foil before biodegradation, 2 - foil after biodegradation at temperature 30°C, 3 - foil after biodegradation at temperature 45°C

Inne badania [32, 33] również pokazały, że rozwój grzybów strzępkowych jest przyczyną rozkładu polietylenu. Mikroflora glebowa w wyniku wytwarzania enzymów inicjuje proces rozpadu łańcucha polimerowego. Odpowiednio poprowadzona degradacja, z wykorzystaniem aktywnych mikroorganizmów, może prowadzić do rozkładu polietylenu. Takie wnioski wyciągnęły także Łabużek i in. [34]. Wyniki badań potwierdzają, że proces rozkładu materiałów opakowaniowych jest złożonym zjawiskiem, na który wpływa wiele czynników, m.in. temperatura, obecność aktywnych enzymatycznie drobnoustrojów oraz skład chemiczny tworzywa.

Wnioski

Analiza mikroskopowa SEM nie wykazała zmian powierzchniowych materiałów nawet po 12 miesiącach biodegradacji. W temperaturze 45°C na powierzchni folii obserwowano skupiska drobnoustrojów tworzące biofilm. Stwierdzono, że mikroflora termofilna wykazuje lepszą adhezję do powierzchni badanych folii.

Analiza zmian właściwości termicznych folii po biodegradacji przy użyciu DSC wykazała, że entalpia rozkładu polietylenu zmniejszyła się, co świadczy o rozkładzie regionów amorficznych tego polimeru. Entalpia rozkładu związków modyfikujących również zmniejszyła się, co wskazuje na degradację badanych materiałów. Wykazano również, że proces destrukcji folii III zawierającej najwięcej związków mineralnych był najbardziej intensywny.

Podziękowania

Praca była realizowana w ramach projektu nr N N508 0880 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- [1] Chandra R. i Rustugi R.: *Progr. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 1273-1335.
- [2] Łabużek S., Nowak B. i Pająk J.: *Biotechnologia*, 2003, **4**, 110-123.
- [3] Żakowska H.: *Opakowania biodegradowalne. COBRO*, Warszawa 2003.
- [4] Potts J.E., Clendinning R.A., Ackart W.B. i Niegisch W.D.: *Polym. Prepr.*, 1972, **13**, 629-642.
- [5] Albertsson A.-C., Andersson S.O. i Karlsson S.: *Polym. Degrad. Stab.*, 1987, **18**, 73-87.
- [6] Gu J.-D.: *Int. Biodeter. Biodegrad.*, 2003, **52**, 69-91.
- [7] Pankhurst E.S., Davies M.J. i Blake H.M.: *Biodeter. Mater.*, 1972, **2**, 76-90.
- [8] Szostak-Kotowa J. i Witalis J.: *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1999, **18**(1), 49-59.
- [9] Karlsson S., Ljungquist O. i Albertsson A.-C.: *Polym. Degrad. Stab.*, 1988, **21**, 237-250.
- [10] Tsuji H., Echizen Y. i Nishimura Y.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, **91**, 1128-1137.
- [11] Albertsson A.-C. i Karlsson S.: *Int. Biodeter. Biodegrad.*, 1993, **31**, 161-170.
- [12] Boryniec S., Ślusarczyk C., Żakowska Z. i Stobińska H.: *Polimery*, 2004, **6**, 424-431.
- [13] Lopez-Llorca L.V. i Valiente M.F.C.: *Micron*, 1993, **24**, 457-463.
- [14] Austin R.G.: *Degradable Materials: Perspectives, Issues and Opportunities* (red. Barenberg S. A., Brash J. L., Narayan R. i Redpath A. E.). CRC Press, Boca Raton, FL, 1990, 209-229.
- [15] Johnson K.E., Pometto III A.L. i Nikolov Z.L.: *Appl. Environ. Microbiol.*, 1993, **59**(4), 1155-1161.
- [16] Żakowska Z., Stobińska H., Janda K., Kuberski K. i Goździcki T.: *Materiały III Konferencji Naukowej „Rozkład i Korozja Mikrobiologiczna Materiałów Technicznych”*. Łódź 8-10.09.2003, 102-107.
- [17] Żakowska Z., Stobińska H., Ratajska M., Boryniec S. i Ślusarczyk C.: *Materiały III Konferencji Naukowej „Rozkład i Korozja Mikrobiologiczna Materiałów Technicznych”*. Łódź 8-10.09.2003, 108-113.
- [18] Kamionek J.: *Przem. Spoż.*, 2001, **11**, 20-21.
- [19] Kirchman D. i Mitchell R.: *Appl. Environ. Microbiol.*, 1982, **43**, 200-209.
- [20] Beech I.B., Sunner J.A. i Hiraoka K.: *Int. Microbiol.*, 2005, **8**, 157-168.
- [21] Gu J.-D., Roman M., Esselman T. i Mitchel R.: *Int. Biodeter. Biodegrad.*, 1998, **41**, 25-33.
- [22] Ohtake Y., Kobayashi T., Asabe H. i Murakami N.: *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, **20**, 79-84.
- [23] Gu J.-D.: *Int. Biodeter. Biodegrad.*, 2007, **59**, 170-179.
- [24] Gilan (Or) I., Hadar Y. i Sivan A.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2004, **65**, 97-104.
- [25] Sivan A., Szanto M. i Pavlov V.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2006, **72**, 346-352.
- [26] Shanks R.A. i Amarasinghe G.: *J. Therm. Anal. Calomet.*, 2000, **59**, 471 - 482.
- [27] Tsukame T., Kutsuzawa M., Sekine H., Saitoh H. i Shibasaki Y.: *J. Therm. Anal. Calomet.*, 1999, **57**, 847-851.
- [28] Fonseca C.A. i Harrison I.R.: *Termochim. Acta*, 1998, **313**, 37-41.
- [29] Rojas de Gáscue B., Prin J.L., Guerra D. i Urbina de Navarro C.: *J. Therm. Anal. Calomet.*, 2002, **67**, 343-347.
- [30] Yi D.-Y., Jeon S.-I., Hwangbo S., Han M.-K., Park D.-H. i Lee J.-H.: *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. IEEE Publication*, Arlington, USA, 1994, 559-568.
- [31] Kestelman B.N., Yarovenko V.N. i Melnikova E.J.: *Int. Biodeter. Bull.*, 1972, **8**, 15-19.
- [32] Raghavan D. i Torma A.E.: *Polym. Eng. Sci.*, 1992, **32**, 438-442.
- [33] Onodera-Yamada K., Mukumoto H., Katsuyaya Y., Saiganji A. i Tani Y.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, **72**, 323-327.
- [34] Łabużek S., Pająk J. i Nowak B.: *Polimery*, 2005, **50**, 675-681.

Katarzyna Kochanowska i Grzegorz Kusza

Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi
 Uniwersytet Opolski
 ul. Oleska 22, 45-052 Opole
 email: kkochanowska@uni.opole.pl

WPLYW ŚRODKÓW CHEMICZNYCH STOSOWANYCH DO ODŚNIEŻANIA NA WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE RĘDZIN WŁAŚCIWYCH W MIEŚCIE OPOLE

INFLUENCE OF SNOW REMOVAL WITH CHEMICALS ON SORPTION PROPERTIES OF RENDZINAS IN THE TOWN OF OPOLE

Abstrakt: Zdolność sorpcyjna gleby jest jednym z podstawowych wyznaczników kształtujących jakość gleby i jej odporność na degradację. Miernikiem takiej jakości jest zawartość kationów wymiennych, występujących w kompleksie sorpcyjnym. Niewłaściwy wzajemny stosunek jonów wymiennych może przyczynić się nie tylko do zmian chemicznych w glebach, ale także będzie stanowić zagrożenie dla roślin bytujących na nich. Jednym z podstawowych czynników wpływających na równowagę w kompleksie sorpcyjnym jest wprowadzanie środków chemicznych służących do zwalczania śniegu i gołoledzi na drogach i chodnikach. Przeprowadzone w 1994 i 2009 r. badania miały na celu określenie zmian zawartości kationów wymiennych (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}) w rędzinach właściwych miasta Opole. Zestawiając wyniki badań z analizowanego okresu, stwierdzono jednoznacznie wzrost zawartości kationów wapnia oraz magnezu, natomiast spadek stężenia potasu i sodu.

Słowa kluczowe: rędziny właściwe, kompleks sorpcyjny, zasolenie

Abstract: A sorption capacity of soils is one of the basic indicators of the soils quality and their resistance for the degradation. The content of exchangeable cations in the soil sorption complex makes the soil quality standard. An improper mutual ratio of exchangeable ions not only does chemical changes in the soils, but may contribute to the plant development threat. One of the essential factors influencing the chemical equilibrium in the soil sorption complex is the application of deicing chemicals. Studies, carried out in 1994 and 2009 years, aimed at evaluation of changes in the content of exchangeable cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) in rendzinas in the town of Opole. The results obtained revealed explicitly the increase in calcium and manganese content, as well as the decrease in potassium and sodium concentrations.

Keywords: rendzinas, sorption complex, soil salinity

O zasobności gleby w dużym stopniu decyduje jej zdolność do zatrzymywania (sorbowania) na powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej cząstek różnych składników, w szczególności wody, par, gazów, drobnych cząstek, molekuł, jonów czy też mikroorganizmów. Zdolność ta nazywana jest sorpcją, a układy biorące udział w sorbowaniu - kompleksem sorpcyjnym gleby. Kompleksy sorpcyjne gleb mogą zawierać ładunki dodatnie i ujemne, dzięki czemu na ich powierzchni mogą być sorbowane zarówno kationy, jak i aniony, jednak najczęściej przeważają ładunki ujemne (próchnica, minerały ilaste), dlatego przede wszystkim sorbowane są kationy [1].

Dobrzański i in. [2] przeprowadzili analizy chemiczne i fizyczne gleb zieleńców Warszawy, na których zaobserwowano pierwsze objawy ujemnego działania soli już w 1954 roku. Badania te wykazały wysycenie kompleksu sorpcyjnego prawie całkowicie kationami o charakterze

zasadowym. Gleby zaliczane są do zasolonych, gdy wartość sodu wymiennego w stosunku do całej wymiennej pojemności sorpcyjnej wynosi powyżej 5%. Autorzy dowiedli, że oddziaływanie rozpuszczalnych soli, znajdujących się w roztworze glebowym, uzależnione jest od aktualnej wilgotności gleby.

Badaniami dotyczącymi szlaków komunikacyjnych Bydgoszczy zajęli się Andrzejewski i Cwojdziański [3]. W mieście tym oprócz chlorków do zwalczania gołoledzi stosowano sole potasowe. Zaobserwowano, iż stężenie jonów obydwu tych związków wzrastało zawsze w miejscach o nasilonym ruchu samochodowym i pieszym. Są to przede wszystkim skrzyżowania ulic oraz okolice przystanków autobusowych przy zakładach pracy.

Czerniawska-Kusza i in. [4] przeprowadzili badania mające na celu ocenę wpływu usuwania śniegu z użyciem soli drogowej na właściwości gleby oraz zdrowotność drzew

wzdłuż ulic Opola. W wyniku przeprowadzonych analiz zauważono, iż zawartość jonów sodu w kompleksie sorpcyjnym gleby zmieniała się w zależności od miejsc pobierania próbek: średnio 1,9 mg/100 g gleby w miejscach, gdzie nie używano soli podczas zimowej eksploatacji dróg, oraz średnio 5,32 mg/100 g gleby w miejscach, gdzie była ona stosowana. Zaproponowano, że jony sodu mają zdolność wypierania innych kationów z gleby. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż jony potasu i magnezu są słabiej związane z frakcją wymienną gleby niż jony wapnia i dlatego są łatwiej wymieniane przez inne jony.

Przeprowadzone przez Norrströma i Bergstedt [5] badania dotyczyły określenia wpływu chlorku sodu (NaCl) stosowanego do odśnieżania na: stopień dyspersji koloidalnej i sumę kationów wymiennych oraz ich wymywalność z gleby, pozwoliły poznać mechanizm działania soli w środowisku glebowym. Analizując otrzymane wyniki, stwierdzono, iż duża zawartość sodu w glebie (którego źródłem są środki do zimowego odśnieżania dróg) może powodować takie same kłopoty dotyczące stopnia rozproszenia koloidów glebowych jak spotykane w glebach rejonów suchych (stepy, półpustynie, pustynie). Autorzy poprzez przeprowadzone analizy wykazali, że jony sodu sprzyjają wydłużeniu procesu wymywania kationów zasadowych z gleby, wywierając tym samym duży wpływ na zawartość kationów wymiennych w utworach glebowych. Badania dowiodły także, iż sole stosowane do odśnieżania zubożają glebę w potas, który wraz z kationami zasadowymi jest jednym z pierwiastków niezbędnych do wzrostu i prawidłowego funkcjonowania roślin. W wyniku przeprowadzonych badań zaobserwowano, iż działanie soli do odśnieżania może wywołać efekt nawożenia gleby. Z drugiej jednak strony w gruntach o jakościowo słabym kompleksie sorpcyjnym, wysokich wymaganiach roślin w stosunku do potasu przy jednoczesnym jego małym stężeniu w roztworze glebowym i wysoką podatnością na wymywanie istnieje bardzo duże niebezpieczeństwo zubożenia gleby w składniki pokarmowe.

Materiały i metody

Dominującym typem gleb w mieście Opole są rędziny węglanowe [6]. Charakteryzują się one odczynem alkalicznym, wysokim poziomem wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami, metalami oraz znacznym udziałem w materiale glebowym połączeń próchniczo-wapiennych. Obiektem badań były gleby z wybranych obszarów miasta Opole, zlokalizowanych przy ulicach 1 Maja, Katowickiej i Piastowskiej. Ogółem wyznaczono 13 powierzchni doświadczalnych sąsiadujących bezpośrednio z jezdnią ciągów komunikacyjnych. Do analiz wybrano poletka o powierzchni ok. 1÷3 m².

Zakresem badań laboratoryjnych objęto określenie zawartości kationów wymiennych w roztworze octanu amonu (CH₃COONH₄) o pH 7 metodą AAS za pomocą absorpcyjnego spektrometru atomowego ICE 3000 firmy THERMO [7].

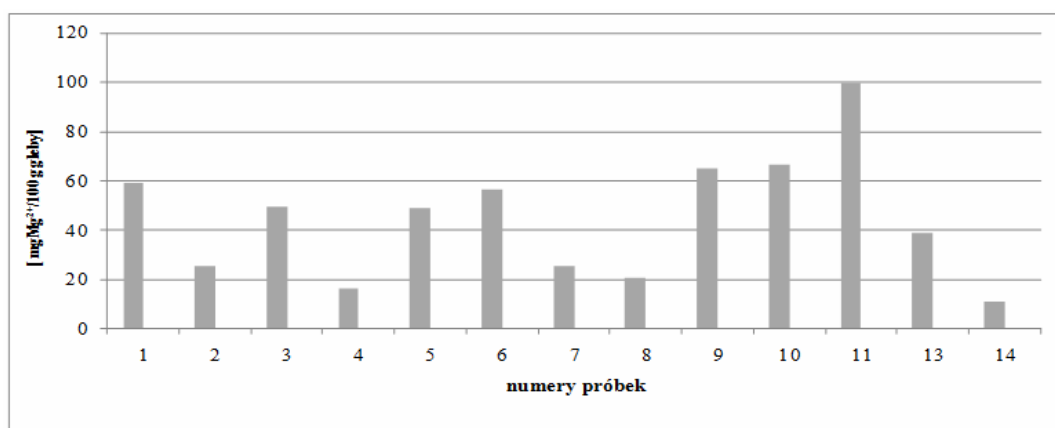
Wyniki

Sód

Zawartość sodu w kompleksie sorpcyjnym badanych gleb kształtuje się w granicach od 11,36 do 99,76 mgNa⁺/100 g gleby. Najmniejsza jego zawartość wystąpiła w próbce nr 14, natomiast największa zaś w próbce nr 11 (rys. 1). Analizując średnie zawartości oznaczanego wskaźnika występującego w próbkach pochodzących z poszczególnych ulic Opola, stwierdzono, iż najmniej zasobnym ciągiem komunikacyjnym była ulica Piastowska (37,71 mgNa⁺/100 g gleby), większa zawartość wystąpiła w próbkach uzyskanych z ulicy Katowickiej (43,76 mgNa⁺/100 g gleby), zaś najbardziej zasobnymi w badany kation okazały się gleby zlokalizowane przy ulicy 1 Maja (50,46 mgNa⁺/100 g gleby).

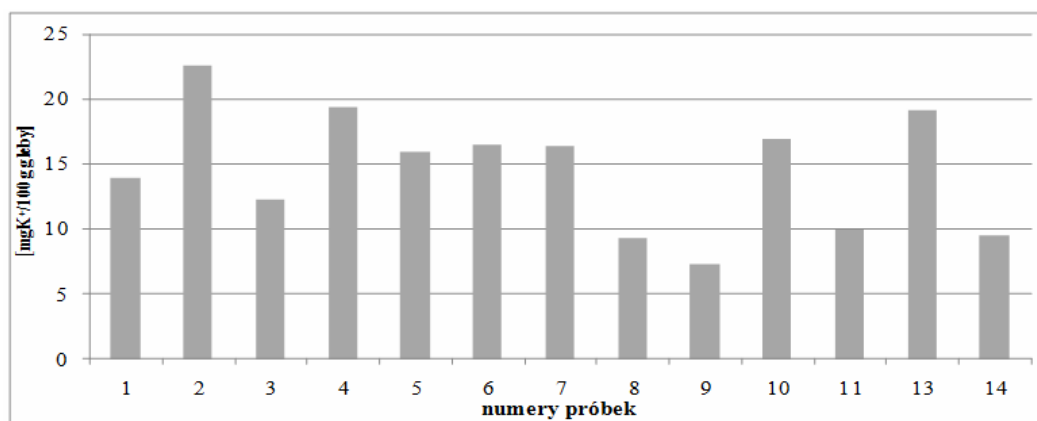
Maksymalna zawartość sodu wymiennego dla każdej z badanych ulic wyniosła:

- Piastowska: 59,36 mg/100 g gleby - próbka nr 1,
- Katowicka: 56,76 mg/100 g gleby - próbka nr 6,
- 1 Maja: 99,76 mg/100 g gleby - próbka nr 11.



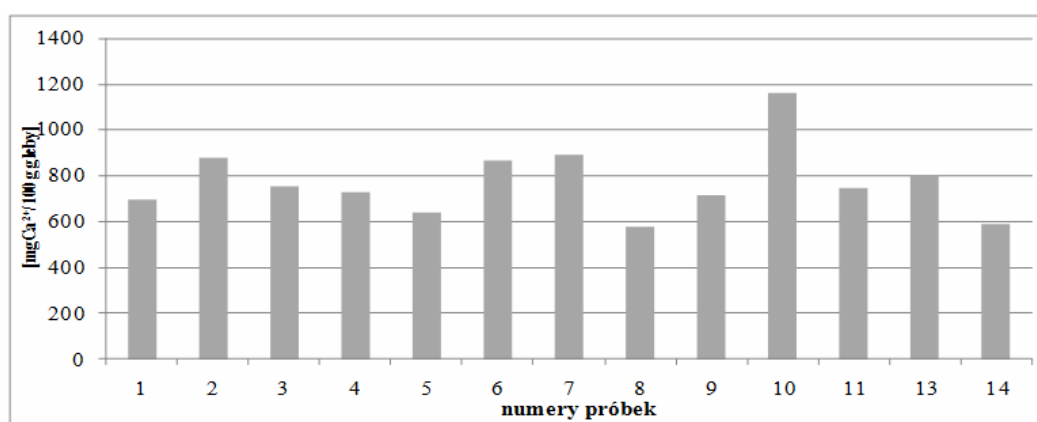
Rys. 1. Stężenie sodu wymiennego w glebach przyulicznych miasta Opole (2009)

Fig. 1. A concentration of exchangeable sodium in soils near selected streets in the town of Opole (2009)



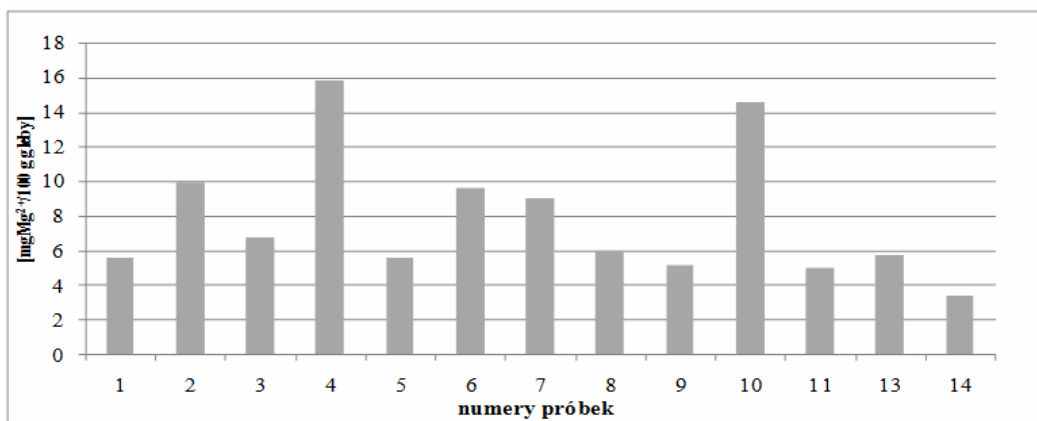
Rys. 2. Koncentracja potasu wymiennego w glebach wybranych ulic miasta Opole (2009)

Fig. 2. A concentration of exchangeable potassium in soils near selected streets in the town of Opole (2009)



Rys. 3. Zawartość wapnia wymiennego w wybranych glebach przyulicznych miasta Opole (2009)

Fig. 3. An exchangeable calcium content in soils near selected streets in the town of Opole (2009)



Rys. 4. Koncentracja magnezu wymiennego w glebach ciągów komunikacyjnych miasta Opole (2009)

Fig. 4. A concentration of exchangeable magnesium in near - street soils in the town of Opole (2009)

Potas

Najmniejsza zawartość potasu wymiennego w glebach badanego obiektu wystąpiła w próbce nr 9 (7,32 mgK⁺/100 g gleby), zaś największą jego zawartość zaobserwowano w odkrywce nr 2 i wyniosła ona 22,52 mgK⁺/100 g gleby (rys. 2). Średnie ilości potasu uzyskane z próbek

zlokalizowanych przy poszczególnych ulicach miasta Opole wykazały, iż najmniejsza ich koncentracja wystąpiła w próbkach pochodzących z ulicy 1 Maja (12,02 mgK⁺/100 g gleby), bardziej zasobne w oznaczany jon były gleby zlokalizowane przy ulicy Katowickiej (16,25 mgK⁺/

100 g gleby), najbardziej zasobnymi były gleby ulicy Piastowskiej, średnia zawartość potasu: 17,02 mgK⁺/100 g gleby.

Maksymalna zawartość potasu wymiennego dla poszczególnych ulic wyniosła:

- Piastowska: 22,52 mg/100 g gleby - próbka nr 2,
- Katowicka: 16,52 mg/100 g gleby - próbka nr 6,
- 1 Maja: 19,12 mg/100 g gleby - próbka nr 13.

Wapń

Przeprowadzona analiza zawartości wapnia wymiennego w glebach badanego obiektu wykazała, iż jego zawartość mieściła się w granicy od 578 mgCa²⁺/100 g gleby do 1160 mgCa²⁺/100 g gleby. Najmniejsza oznaczona ilość wapnia wystąpiła w próbce nr 8, największa zaś w próbce nr 10 (rys. 3). Średnia zawartość wapnia uzyskana z próbek zlokalizowanych przy każdej z badanych ulic Opola wykazała, iż gleby leżące przy ulicy 1 Maja oraz Piastowskiej charakteryzowały się bardzo zbliżoną, średnią koncentracją wapnia, która wyniosła odpowiednio 765,6 mgCa²⁺/100 g gleby dla ul. 1 Maja i 766,0 mgCa²⁺/100 g gleby dla ul. Piastowskiej. Gleby leżące przy ulicy Katowickiej wykazały największą średnią zawartość oznaczanego jonu, która wyniosła 798,0 mgCa²⁺/100 g gleby. Maksymalna zawartość wapnia w kompleksie sorpcyjnym dla każdej z badanych ulic wyniosła:

- ul. Piastowska: 881,04 mg/100 g gleby - próbka nr 2,
- ul. Katowicka: 890,04 mg/100 g gleby - próbka nr 7,
- ul. 1 Maja: 1160,04 mg/100 g gleby - próbka nr 10.

Magnez

Zawartość magnezu w kompleksie sorpcyjnym kształtuje się w granicach od 3,4 do 15,8 mgMg²⁺/100 g gleby. Najmniejsza jego ilość wystąpiła w próbce nr 14, największa zaś w odkrywcę nr 4. Wartość ta była prawie pięć razy większa od wartości uzyskanej w próbce nr 14 (rys. 4). Analizując średnie zawartości magnezu występującego w próbkach pochodzących z poszczególnych ulic Opola, stwierdzono, iż najmniejsza jego ilość wystąpiła w próbkach pochodzących z ulicy 1 Maja (6,7 mgMg²⁺/100 g gleby), bardziej zasobne były gleby ulicy Katowickiej (8,1 mgMg²⁺/100 g gleby), natomiast najbardziej zasobnym ciągiem komunikacyjnym okazała się ulica Piastowska, której średnia zawartość magnezu wymiennego wyniosła 9,6 mgMg²⁺/100 g gleby.

Maksymalna zawartość magnezu w kompleksie sorpcyjnym dla każdej z badanych ulic wyniosła:

- Piastowska: 15,8 mg/100 g gleby - próbka nr 4,
- Katowicka: 9,6 mg/100 g gleby - próbka nr 6,
- 1 Maja: 14,6 mg/100 g gleby - próbka nr 10.

Dyskusja

Niewłaściwy wzajemny stosunek w glebach jonów wymiennych Ca²⁺, Mg²⁺ i K⁺ może przyczynić się do wzrostu zagrożenia zatrucia roślin chlorkami, który pochodzi od soli (NaCl). Zmniejszenie stosunku sodu względem pozostałych jonów wymiennych w roztworze glebowym

może zabezpieczyć gleby przed procesem sołocowania, gdyż przy zmniejszającym się stosunku Na⁺ do Ca, Mg i K sól nie wejdzie do kompleksu sorpcyjnego [8].

Porównując zawartość sodu wymiennego z ilością, która wystąpiła w badaniach Dużyńskiego i Kuszy [9], zauważono, iż tylko w dwóch próbkach nr 9 i 11 nastąpił wzrost wartości oznaczanego parametru, pozostałe próbki cechowało zmniejszenie ilości analizowanego kationu. Zależność ta może być spowodowana przez kilka czynników:

- kompleks sorpcyjny gleb badanego obiektu jest wysyceny jonami sodu, zatem dalsza sorpcja tych kationów jest ograniczona,
- pobranie próbek bezpośrednio po zakończeniu sezonu zimowego spowodowało, iż sól zgromadzony w roztworze glebowym nie zdążył przejść do kompleksu sorpcyjnego. Potwierdzeniem powyższej zależności jest wykonana analiza wodnego wyciągu gleby, która wykazała wzrost zawartości Na⁺,
- wzajemne wypieranie pierwiastków, np. sodu przez potas i odwrotnie, znajdujących się w glebowym kompleksie sorpcyjnym.

Przeprowadzone analizy wykazały jednoznacznie, iż stosowana w postaci NaCl sól podczas zimowej eksploatacji dróg ma bardzo duży wpływ na zawartość jonów sodu w roztworze glebowym. Pobieranie sodu jest również ściśle związane z ilością potasu w glebie, grunt wykazujący większą zawartość sodu odznacza się wzmożonym pobieraniem potasu przez rośliny [10]. Badane gleby cechowały się ogólnym spadkiem zawartości potasu w stosunku do badań przeprowadzonych w 1994 r. [9]. Prawdopodobnie sól jest jednym z czynników, który zdecydował o deficycie potasu w środowisku glebowym. Udowodniono, iż większy udział sodu w kompleksie sorpcyjnym wpływa na pogorszenie właściwości fizycznych gleb. Wrochna i in. [11] oraz Siuta [12] podają, iż wysycenie kompleksu sorpcyjnego sodem powyżej 15% powoduje:

- peptyzację koloidów glebowych,
- zniszczenie struktury gruzełkowej gleby poprzez dyspergowanie koloidów zlepiających agregaty strukturalne,
- pogorszenie warunków cieplnych, powietrznych, wodnych,
- ograniczenie produktywności gleb.

W wyniku przeprowadzonego oznaczenia zawartości potasu wymiennego zauważono, iż tylko próbki glebowe nr 4, 7, 11 i 13 wykazały zawartość badanego jonu w ilości zbliżonej do oznaczonej 15 lat wcześniej, pozostałe próbki cechował spadek zawartości potasu w stosunku do oznaczenia wykonanego w 1994 r. Za sprawcę zaistniałego spadku uznano sole stosowane do odśnieżania. Do identycznego wniosku na podstawie swoich badań doszli Norrström i Bergstedt [5], którzy zauważyli, iż działanie soli do odśnieżania może wywołać również efekt nawożenia gleby. Autorzy wykazali ponadto, że w gruntach o jakościowo słabym kompleksie sorpcyjnym, dużych wymaganiach roślin w stosunku do potasu przy jednoczesnym jego małym stężeniu w roztworze glebowym i wysokiej podatności na wymywanie istnieje bardzo duże

niebezpieczeństwo zubożenia gleby w składniki pokarmowe. Jak wykazują badania Bresia [13], cechą gleb miejskich z uwagi na właściwości, którymi to środowisko się charakteryzuje, jest niewielka zawartość potasu oraz magnezu. Potwierdzeniem powyższego stwierdzenia są również badania Norrström i Bergstedt [5], którzy dodają, iż jony potasu oraz magnezu są słabiej związane z frakcją wymienną gleby niż jony wapnia i tym samym są łatwiej przez te jony wymieniane. Autorzy podkreślają, iż potas wraz z kationami zasadowymi jest jednym z pierwiastków niezbędnych do wzrostu i prawidłowego funkcjonowania roślin. Podobne wyniki uzyskali Tołoczko i in. [14], prowadząc badania dotyczące wpływu zasolenia na kompleks sorpcyjny gleb w Łodzi.

Analizując zawartości wapnia wymiennego w glebach przyulicznych Opola w latach 1994-2009, zauważono, iż tylko próbki nr 1, 5 oraz 8 odznaczyły się spadkiem zawartości Ca^{2+} w stosunku do próbek z 1994 r. Gleby pozostałych odkrywek cechowały się wzrostem oznaczonego wskaźnika w stosunku do badania wykonanego 15 lat wcześniej. Kationy wapnia charakteryzuje największa energia wejścia do kompleksu sorpcyjnego oraz najmniejsza wyjścia z tegoż kompleksu w porównaniu do pozostałych kationów zasadowych [15]. Jak zauważyli Brogowski i in. [8] w swoich badaniach, większa ilość wapnia wymiennego w glebowym kompleksie sorpcyjnym przeciwdziała w pewnym stopniu wejściu jonów sodu do tegoż kompleksu. Powyższą zależność można uznać zatem za jednego ze sprawców spadku zawartości sodu wymiennego, który zaobserwowano, zestawiając wyniki badań własnych z wynikami przedstawionymi przez Dużyńskiego i Kuszę [9]. Wapń, sprzyjając tworzeniu się struktury gruzełkowej, wpływa na poprawę stosunków powietrzno-wodnych panujących w glebach [10].

Porównując zawartość jonów wapnia w wodnym wyciągu glebowym oraz w kompleksie sorpcyjnym, zauważono, iż ilość Ca^{2+} w wodzie glebowej była mniejsza niż w kompleksie. Identyczną zależność wykazali w swoich badaniach Czerniawska-Kusza i in. [4]. Wzmógłony proces wietrzenia skał węglanowych, któremu zostały poddane gleby występujące na terenie miasta Opole, był najważniejszym z przyczyn wzrostu ilości wapnia w kompleksie sorpcyjnym.

Biorąc pod uwagę zmianę zawartości magnezu wymiennego podczas wielolecia 1994-2009, zauważono, iż próbki glebowe nr 1, 3 oraz 5 charakteryzowały się spadkiem zawartości Mg^{2+} w stosunku do oznaczenia wykonanego w 1994 r. [9], zaś pozostałe próbki wykazywały wzrost zawartości magnezu wymiennego. W wyniku przeprowadzonych analiz wykazano, iż glebowy kompleks sorpcyjny został wzbogacony w jony wapnia - wzrost ten miał zapewne wpływ na zwiększenie ilości magnezu. Mg^{2+} , zgodnie z szeregiem adsorpcji i desorpcji, odznacza się podobnie jak wapń, dużą energią wejścia do kompleksu sorpcyjnego, jednak jest on szybciej niż wapń usuwany z tego kompleksu. Badania Mocka i in. [15] potwierdzają również, iż udział magnezu w glebowym kompleksie sorpcyjnym jest znacznie mniejszy niż wapnia. Ponadto

Siuta [12] wykazuje, iż duża ilość wapnia w glebie oddziałuje na pobieranie magnezu przez rośliny, stwierdzając tym samym, iż stosunek kationów $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$ może wahać się w glebach w szerokich zakresach, ale najczęściej kształtuje się jak 3÷6:1.

Warto podkreślić, iż rędziny są glebami, w których naturalna koncentracja wapnia jest dużo większa niż zawartość magnezu, co miało zapewne wpływ na wynik stosunku kationów $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$ w glebach badanego obiektu. Porównując powyższą zależność z wynikami badań własnych, stwierdzono, iż stosunek wapnia do magnezu wyraźnie odbiegał od wartości podanej przez Siutę. Wyniosła ona nawet 174:1 (próbka nr 14), dostarczając tym samym kolejny dowód na daleko posuniętą zmianę chemizmu gleb leżących przy badanych ulicach w stosunku do utworów naturalnych.

Wnioski

1. Zestawiając otrzymane wyniki z wartościami uzyskanymi w 1994 r., stwierdzono wzrost wartości stężenia wapnia i magnezu wymiennego w glebowym kompleksie sorpcyjnym.
2. Spadek udziału sodu wymiennego w glebowym kompleksie sorpcyjnym spowodowany jest jego pełnym nasyceniem tymi jonami, zgromadzeniem sodu w roztworze glebowym oraz poprzez wzajemne wypieranie się jonów znajdujących się w kompleksie sorpcyjnym.
3. Na wzrost zawartości wapnia w kompleksie sorpcyjnym wpłynął proces wietrzenia skał węglanowych, który jest charakterystyczny dla rędzin powstałych na marglach i wapieniach występujących w Opolu.

Literatura

- [1] Uggla H.: Gleboznawstwo rolnicze. PWN, Warszawa 1983, s. 558.
- [2] Dobrzański B., Czerwiński Z., Borek S., Kępka M. i Majsterkiewicz T.: Roczn. Glebozn., 1971, **22**(1), 59-74
- [3] Andrzejewski J. i Cwojdzński W.: Zesz. Nauk ATR, Rolnictwo 1980, **80**(11), 49-53.
- [4] Czerniawska-Kusza I., Kusza G. i Dużyński M.: Environ. Toxicol., 2004, **19**, 296-301.
- [5] Norrström A.C. i Bergstedt E.: Water, Air, and Soil Pollut., 2001, **127**, 281-299.
- [6] Czerniawska-Kusza I., Dużyński M. i Kusza G.: Środowisko przyrodnicze Opola. con TEXT, Opole 1999, 26.
- [7] Ostrowska A., Gawliński S. i Szczubiałka Z.: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. IOŚ, Warszawa 1991, s. 334.
- [8] Brogowski Z., Czerwiński Z. i Tuszyński M.: Roczn. Glebozn., 1975, **26**(3), 259-275.
- [9] Dużyński M. i Kusza G.: Zesz. Probl. Post. Nauk Przyrod., 1999, **467**, 635-640.
- [10] Zawadzki S., Dobrzański B., Kowaliński S., Kuźnicki S. i Skawina T.: Gleboznawstwo. PWRiL, Warszawa 1999, s. 560.
- [11] Wrochna M., Gawrońska H. i Gawroński S.W.: Acta Agrophys., 2006, **7**(3), 775-785.
- [12] Siuta J.: Gleba - diagnozowanie stanu i zagrożenia. IOŚ, Warszawa 1995, s. 218.
- [13] Breś W.: Nauka, Przyroda, Technol., 2008, **2**(4), 1-8.
- [14] Tołoczko W., Niewiadomski A. i Trawczyńska A.: Ecol. Chem. Eng. A., 2009, **16**(4), 465-474.
- [15] Mocek A., Drzymała S. i Maszner P.: Geneza, analiza i klasyfikacja gleb. Wyd. Akad. Roln. im. Augusta Cieszkowskiego, Poznań 2000, s. 414.

Ewa Ociepa

Instytut Inżynierii Środowiska
Politechnika Częstochowska
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa
tel. 34 325 09 17
email: ociepa@is.pcz.czest.pl

SPOSOBY OGRANICZENIA NIEKORZYSTNEGO WPŁYWU ZRZUTU ŚCIEKÓW OPADOWYCH

WAYS OF RESTRICTING THE HARMFUL INFLUENCE OF RUN-OFF WASTEWATER

Abstrakt: Liczne badania wskazują na duże zanieczyszczenie ścieków opadowych odprowadzanych z terenów zurbanizowanych i ich negatywny wpływ na stan czystości i procesy biologiczne w odbiornikach. Na ilość odpływających ścieków do wód powierzchniowych oraz ich jakość ma wpływ szereg czynników związanych z charakterem zlewni, charakterystyką opadów, działaniem sieci kanalizacyjnej itp. Istnieją możliwości ograniczenia ilości ścieków deszczowych odprowadzanych systemami kanalizacji krytej na rzecz miejscowego ich zagospodarowania. Zatrzymanie spływów opadowych i niesionych przez nie zanieczyszczeń u źródła ich powstania przynosi liczne korzyści ekologiczne oraz może wpłynąć na ograniczenie kosztów budowy sieci kanalizacyjnej. W Polsce retencja i infiltracja ścieków opadowych jest stosowana sporadycznie, dlatego w artykule przedstawiono korzyści i ograniczenia z tym związane. Ponadto wskazano metody redukcji zanieczyszczenia ścieków opadowych spływających do kanalizacji deszczowej, a następnie do odbiornika. Przedstawiono także przepisy prawne dotyczące ochrony odbiorników wód deszczowych.

Słowa kluczowe: ścieki deszczowe, retencja, infiltracja

Abstract: There is much research which points out the great pollution of rainwater sewage which are disposed from the urbanized areas and shows their negative influence on the purity state and on the biological processes in the receivers. There are many factors which have impact on the amount of the disposed sewage to the surface waters and on their quality, these factors are connected with the drainage area character, the characteristics of the rainfalls, the working of sewage system, etc. There are possibilities of limiting the amount of rainwater sewage, disposed by means of covered sewage systems, by local management of the sewage. The retention of the rain water falls and the sewage which is carried by them, in the source of their appearing, brings many ecological benefits and can also have influence on the costs limitation of building the sewage system. In Poland the retention and the infiltration of rainwater sewage is used sporadically and that is why in the article there was presented the benefits and the limitations which are connected with that issue. What is more, there were shown the methods of the reduction of rainwater sewage pollution which flow into the sewage system and then they flow to the receiver. There were also presented the law regulations which concern the protection of the rain water receivers.

Keywords: rainwater sewage, retention, infiltration

Problem odprowadzania ścieków deszczowych z terenów zurbanizowanych do wód powierzchniowych staje się coraz ważniejszy z uwagi na gwałtowny rozwój procesów urbanizacji. Związane z tym zwiększenie powierzchni szczelnych ogranicza lub uniemożliwia wsiąkanie opadu do gruntu. Według prognoz, w 2025 r. w miastach na świecie będzie mieszkać 60% ludności, a lista miast przekraczających ponad 1 mln mieszkańców wyniesie ponad 400. Dodatkowo w wyniku zachodzących zmian klimatycznych przewiduje się w kolejnych latach zdecydowany wzrost intensywności opadów [1, 2].

Realizowana dotychczas gospodarka wodami opadowymi polega na ujmowaniu spływów deszczowych, wprowadzaniu ich do sieci kanałów, a następnie do szybkiego ich zrzutu do odbiornika. Jak wskazują liczne badania, duże zanieczyszczenia wód opadowych odprowadzonych przede wszystkim z terenów miejskich wpływają, zdecydowanie na okresowe pogorszenie stanu czystości wód oraz destabilizują równowagę biologiczną w odbiornikach [3-5]. Dlatego też nowoczesna gospodarka wodami opadowymi musi zmierzać do ograniczenia ilości i zanieczyszczania ścieków deszczowych wprowadzonych do wód powierzchniowych.

Zanieczyszczenie wód deszczowych

Główną cechą ścieków opadowych jest zmienność ich ilości i zanieczyszczenia. Do podstawowych zanieczyszczeń trafiających do kanalizacji ze ściekami deszczowymi zaliczyć można:

- zawiesiny i zanieczyszczenia grube,
- metale ciężkie,
- substancje ropopochodne,
- związki biogenne.

Obserwuje się dużą zmienność ww. zanieczyszczeń uzależnioną przede wszystkim od:

- zanieczyszczenia atmosfery,
- częstotliwości i staranności czyszczenia zlewni,
- pory roku i czasu trwania opadu,
- natężenia opadu i długości przerw między opadami.

Również czynniki związane z eksploatacją sieci kanalizacyjnej, np. możliwości referencyjne kanałów, gromadzenie oraz usuwanie opadów, mogą mieć znaczący wpływ na ilość i jakość zanieczyszczeń odpływających do odbiornika.

Jak wskazują przeprowadzone badania, przy występującym średnim zanieczyszczeniu powietrza do zbiornika o powierzchni 1000 ha w ciągu roku wraz z opadem atmosferycznym, trafiającym bezpośrednio na powierzchnię wody, jest wprowadzane 13 700 kg azotu organicznego, 472 kg fosforu organicznego, 24 000 kg siarczynów, 33,8 kg ołowiu oraz 3,14 kg kadmu [5]. Wynika stąd, że opad jeszcze przed spływem powierzchniowym i odprowadzeniem siecią kanalizacyjną gromadzi znaczne ilości zanieczyszczeń znajdujących się w powietrzu w postaci płynów i aerozoli. Na podstawie licznych badań można stwierdzić, że wody opadowe spływające z ruchliwych ulic, parkingów są poważnie zanieczyszczone. Obfitują one zazwyczaj w zawiesiny, tłuszcze i oleje, zawierają ołów, kadm, azot, chrom, fosforany, miedź, nikiel, cynk oraz rtęć [1, 6-10]. Zawartość zawiesin w ściekach pochodzących z tych powierzchni może być bardzo duża, porównywalna do ilości w ściekach bytowych. W tabeli 1 przedstawiono przykładowe stężenia zanieczyszczeń w spływach deszczowych z dróg.

Tabela 1. Stężenie zanieczyszczeń w spływach deszczowych z dróg [9]

Table 1. Concentration of contaminants in runoff from roads [9]

Kraj	Natęż. ruchu [pojazdy/d]	Zawiesina ogólna [g/m ³]		ChZT [g/m ³]		WWA [g/m ³]	
		R	S	R	S	R	S
Szwajcaria	32 000	150	56	120	45	0,0045	0,0017
Niemcy	41 000	140	41	107	31	0,003	0,0009
Polska	12 000	292	292	362	362	0,0042	0,0042

R - wartości rzeczywiste, S - wartości odniesione do 12 tys. pojazdów na dobę

Znacznie mniejsze wartości stężeń zanieczyszczeń w ściekach deszczowych w Szwajcarii oraz w Niemczech w stosunku do wskaźników polskich wynikają głównie z lepszej nawierzchni i utrzymania dróg. Należy podkreślić, że zawartości zanieczyszczeń zmieniają się w czasie trwania deszczu, na ogół ich stężenie jest najwyższe w początkowej

fazie opadu, ponieważ pierwszy spływ zmywa powierzchnię terenu. Jest to szczególnie istotne po długich okresach bez opadów. W tabeli 2 przedstawiono stężenia zanieczyszczeń w ściekach deszczowych ze zlewni mieszkaniowo-przemysłowej w Warszawie.

Tabela 2. Średnie stężenie zanieczyszczeń w ściekach opadowych ze zlewni miejskiej [11]

Table 2. Average concentration of contaminants in stormwaters from urban catchment [11]

Odczyn pH	Wartość stężeń wskaźników zanieczyszczeń [g/m ³]				
	ChZT	Zawiesina ogólna	Tłuszcze	BZT ₅	Ołów
5,1÷9,8	214,0	316,0	32,3	56,2	0,075

Średnie stężenia wyznaczono, dzieląc całkowity ładunek zanieczyszczeń odprowadzanych w ciągu 3-letniego okresu badawczego przez całkowitą objętość ścieków z tego okresu. Ponadto do odbiornika przez wyloty kanalizacyjne mogą dodatkowo trafiać osady wymywane z kanałów. Ilość wymywanych osadów jest uzależniona od spadków kanałów oraz częstotliwości ich czyszczenia, a także od rodzaju zainstalowanych urządzeń na sieci, takich jak separatory, zbiorniki retencyjne oczyszczające czy wpusty deszczowe z osadnikami.

Z uwagi na szereg czynników wpływających na jakość ścieków deszczowych stwierdza się, że charakteryzują się one dużą różnorodnością, jeżeli chodzi o ilość i jakość zanieczyszczeń. Wyniki badań są często rozbieżne, a prognozowanie rodzaju i stężeń zanieczyszczeń trudne. Faktem jest, że obok spływów minimalnie zanieczyszczonych mogą występować spływy o dużym zagrożeniu dla środowiska. Z tych powodów nie powinno się mieszać spływów o różnej jakości. Spływy stosunkowo czyste powinny być optymalnie zagospodarowane na terenie zlewni, natomiast do oczyszczenia należy kierować te, które faktycznie tego wymagają.

Możliwości ograniczenia ilości ścieków opadowych wprowadzanych do odbiornika

Aby ograniczyć wpływ wód opadowych na odbiornik, należy je zatrzymywać w obrębie zlewni i utrudniać ich odpływ kanalizacją. Ponadto zagospodarowanie deszczu na obszarze, na który spadł, wpływa na ograniczenie naruszenia stosunków wodnych na danym terenie, co jest zgodne z wymogami Prawa Wodnego, mówiącego o całościowym traktowaniu wód powierzchniowych i podziemnych oraz utrzymaniu naturalnych poziomów zwierciadła wody. Realizować to można poprzez infiltrację wód deszczowych do gruntu lub ich retencjonowanie, a później wykorzystanie zretencjonowanych wód do podlewania zieleni czy zmywania utwardzonych powierzchni w czasie pogody bezdeszczowej [12, 13].

Infiltracja deszczu do gruntu

Rozróżnia się dwa podstawowe systemy odprowadzania deszczu do gruntu:

- powierzchniowy - polega na wprowadzeniu spływów opadowych przez powierzchnie zielone lub nieuszczelne,
- podziemny - polega na wprowadzeniu i podziemnym rozproszaniu w gruncie spływów deszczowych.

Zaleca się w pierwszej kolejności stosowanie infiltracji powierzchniowej. Podziemna powinna być stosowana wówczas, jeśli nie wystarczy powierzchni na infiltrację powierzchniową lub nie ma na nią warunków.

Infiltracja powierzchniowa spływów wód opadowych do gruntu może odbywać się poprzez:

- trawniki, ogródki przydomowe, tereny zielone z krzewami lub drzewami,
- rowy trawiaste, rowy chłonne, niecki chłonne,
- chodniki, parkingi, place o powierzchni ażurowej lub wykonane z płyt lub kostki w ten sposób, aby powstały między nimi szpary umożliwiające wsiąkanie opadu,
- drogi, place, parkingi wykonane z przesiąkliwego asfaltobetonu,
- ziemne zbiorniki chłonne.

Infiltracja podziemna spływów wód opadowych do gruntu może się odbywać poprzez:

- podziemne zbiorniki wypełnione żwirem z rozproszaniem spływów rurami perforowanymi,
- studnie rozsączające połączone najczęściej z systemem rowów rozsączających,
- skrzynki i komory rozsączające w postaci gotowych do montażu elementów.

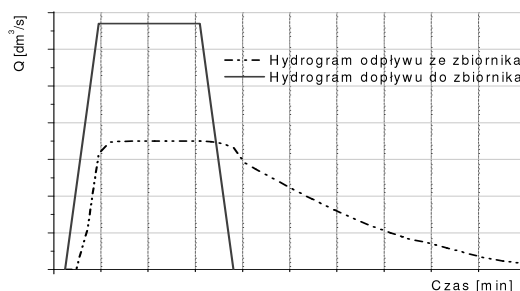
System infiltracji podziemnej jest na ogół połączony z systemem infiltracji powierzchniowej. Urządzenia podziemne muszą zapewniać maksymalną efektywność rozsączania, tzn. powinny, jeśli tylko jest taka możliwość, dotrzeć do warstwy przepuszczalnej, gdy pod powierzchnią terenu znajduje się warstwa nieprzepuszczalna. Niewskazane jest wprowadzanie spływów powierzchniowych do gruntu przy płytkim poziomie wód gruntowych. Wprowadzanie wód deszczowych do gruntów słabo przepuszczalnych wymaga stosowania zbiorników magazynujących, gdyż wchłanianie wód jest powolne i stopniowe. Spływy powierzchniowe z terenów utwardzonych osiedli, jak: chodniki, parkingi, jezdnie osiedlowe, można wprowadzać do gruntu po wcześniejszym oczyszczeniu ich z zawiesin oraz innych zanieczyszczeń do wartości dopuszczonych przepisami. Sposób rozsączania, rodzaj urządzeń rozsączających zależą głównie od warunków terenowych i gruntowo-wodnych. Należy pamiętać, że nieprawidłowo zaprojektowany lub eksploatowany system infiltracyjny może być podtapiany przez wody gruntowe. Może również wystąpić nadmierny wzrost poziomu wód gruntowych i wynikające stąd niebezpieczeństwo podtapiania piwnic budynków.

Retencjonowanie ścieków deszczowych

Przechowywanie i opóźnienie odprowadzenia ścieków deszczowych do odbiornika można realizować poprzez:

- retencjonowanie ścieków na powierzchni zlewni,
- retencjonowanie ścieków w sieci kanalizacyjnej,
- retencjonowania ścieków w specjalnie budowanych zbiornikach.

W czasie nawałnych opadów odpływ ścieków z terenu odwadnianego ma często charakter gwałtowny, a natężenie przepływu przekracza niejednokrotnie zdolności przepustowe kanałów i odbiorników. W takiej sytuacji zastosowanie urządzeń do retencji powoduje zmianę struktury odpływu, tj. obniżenie ilości odpływu w danym czasie. Spowolniony, równomierny odpływ do odbiornika jest bardzo istotny z uwagi na ewentualne powodzie oraz równowagę biologiczną. Schemat działania urządzeń retencyjnych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat działania urządzeń retencyjnych

Fig. 1. Scheme of storage facilities

Urządzeniami wykorzystywanymi do retencjonowania i regulowania wielkości odpływu ścieków deszczowych mogą być: różnego rodzaju niecki, naturalne zagłębienia terenowe, rowy, oczka wodne, mokradła, specjalnie budowane zbiorniki retencyjne, retencyjno-filtracyjne oraz rowy chłonne [14, 15].

Oprócz retencji w różnego rodzaju naturalnych i sztucznych zbiornikach należy pamiętać o celowości wykorzystania retencji sieci kanalizacyjnej. Znaczna liczba zaprojektowanych przed laty sieci kanalizacyjnych została zwymiarowana metodami, w których nie uwzględniano retencji sieci, retencji zlewni i nierównomierności przestrzennej opadu. „Zapasowa” objętość układu może być wykorzystana do okresowego zatrzymania ścieków opadowych poprzez odpowiednie dławienie odpływu ścieków. W zależności od warunków terenowych układu i spadku kanałów oraz możliwości spiętrzenia ścieków można osiągnąć różne efekty wyrównania odpływów ścieków. Optymalne funkcjonowanie sieci deszczowych osiąga się poprzez zautomatyzowane sterowanie retencji w sieci. Program sterowania jest realizowany w zależności od przewidywanych i rejestrowanych opadów oraz stanu obciążenia układu.

Sposoby ograniczenia zanieczyszczenia ścieków opadowych

Ścieki opadowe odprowadzane do odbiorników powierzchniowych lub wprowadzane do gruntu muszą spełniać standardy jakości określone przepisami. Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Środowiska (DzU 2006, Nr 137, poz. 984) w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub

ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, wody opadowe oraz roztopowe pochodzące z powierzchni zanieczyszczonej, takich jak: centra miast, tereny przemysłowe i składowe, bazy transportowe, drogi, parkingi są ściekami [16]. Jeżeli ilość zawieszin ogólnych przekracza w nich 100 mg/dm^3 , a węglowodorów ropopochodnych 15 mg/dm^3 , to należy je bezwzględnie oczyścić przed wprowadzeniem do gruntu lub wód powierzchniowych.

Zmniejszenie ilości zanieczyszczeń w ściekach deszczowych można osiągnąć poprzez:

- ograniczenie zanieczyszczeń na terenie zlewni i atmosfery, które są splukiwane w czasie opadów do sieci,
- stosowanie urządzeń do oczyszczania lub podczyszczania ścieków deszczowych [17-19].

Najrozsądniejszym i najprostszym sposobem jest ograniczanie zanieczyszczeń splukiwanych z powierzchni zlewni do sieci kanalizacyjnej przez np. zwiększenie częstości czyszczenia ulic, placów, parkingów itp., ograniczenie zanieczyszczenia powietrza. Zakres urządzeń i ich dobór musi być poprzedzony analizą jakościową wód deszczowych oraz sprostać wymaganiom stawianym wodzie odprowadzanej do danego odbiornika. Urządzenia te stosowane są w miejscu ujmowania ścieków lub bezpośrednio przed wprowadzeniem do odbiornika. W tabeli 3 przedstawiono podstawowe rodzaje zanieczyszczeń ścieków deszczowych oraz urządzenia do ich podczyszczania.

Tabela 3. Urządzenia do oczyszczania i podczyszczania ścieków deszczowych

Table 3. Facilities purposed for stormwater treatment and pretreatment

Rodzaje zanieczyszczeń	Urządzenia do oczyszczania i podczyszczania ścieków
Zanieczyszczenia grube pływające	Kraty, sita
Ropopochodne	Separatory koalescencyjne
Zawiesiny	Osadniki, separatory hydrodynamiczne, filtry gruntowe
Związki biogenne	Stawy sedimentacyjne, rowy trawiste, złoża trzcinowe tzw. biofiltry

Podsumowanie

W ostatnich latach powstały liczne przepisy zarówno krajowe, jak i międzynarodowe regulujące gospodarkę ściekową i zobowiązujące do zminimalizowania szkodliwego oddziaływania odpływów ścieków deszczowych na wody powierzchniowe. Obecnie technologie i wiedza pozwalają oraz nakazują projektantom opracowanie takich koncepcji odprowadzania ścieków deszczowych, które zmniejszają ilość odprowadzanych z danej zlewni wód do kanałów na rzecz miejscowego ich zagospodarowania oraz spowalniają szybkość odpływu. Zasada szybkiego odprowadzania wód deszczowych przez systemy kanalizacyjne do odbiornika powinna być zweryfikowana na korzyść jak największej ilości wody zatrzymanej w gruncie.

Najtańszym sposobem odprowadzania ścieków deszczowych i roztopowych jest kanalizacja bez podczyszczania, a najdroższym ta sama kanalizacja

wyposażona w urządzenia do oczyszczania. Mając to na uwadze, należy dążyć do rozłączania tych dwóch różnych mediów. Wody opadowe niewymagające oczyszczania powinny być zagospodarowane na terenie działki np. przez rozsączenie lub retencjonowanie i późniejsze wykorzystanie, natomiast ścieki deszczowe zanieczyszczone z terenów zurbanizowanych powinny trafić do kanalizacji i po podczyszczeniu do odbiornika. Takie gospodarowanie spływami deszczowymi ogranicza koszty budowy kanalizacji oraz zapobiega niekorzystnym zmianom w naturalnym środowisku przyrodniczym.

Podziękowanie

Praca wykonana w ramach badań własnych nr BW 401/202/08.

Literatura

- [1] Słyś D.: Retencja, infiltracja wód deszczowych. WPRZ, Rzeszów 2008.
- [2] Roesner L.A.: *Urban runoff pollution - summary thoughts - the state-of-practice today and for the 21st century*. Water Sci. Technol., 1999, (2), 14-18.
- [3] Babelski Z.: *Ocena zanieczyszczeń ścieków deszczowych z różnych zlewni miejskich*. Gaz, Woda i Techn. Sanit., 1999, (11), 12-14.
- [4] Dąbrowski W.: *Parmetry fizyczne zawieszin wód deszczowych jako podstawa do projektowania systemów podczyszczania*. Gaz, Woda i Techn. Sanit., 2001, (6), 7-9.
- [5] Twardowski R.: *Charakterystyka fizyczno-chemiczna wód opadowych i wielkości deponowanych z opadem atmosferycznym w woj. łódzkim*. [W:] Odprowadzanie i oczyszczenie spływów deszczowych. PZiTS, Łódź 2000.
- [6] Nowakowska-Błaszczuk A.: *Infiltracja wód opadowych do gruntu*. Wodociągi-Kanalizacja, 2007, (11), 50-53.
- [7] Sabin L.D., Lim J.H., Stolzenbach K.D. i in.: *Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in small impervious urban catchment*. Water Res., 2005, **39**(16), 3929-3937.
- [8] Rybicki S.A. i Rybicki S.M.: *Odrowadzanie i oczyszczanie wód deszczowych w strefach ochrony ujęć wody*. Ochr. Środow., 2001, **80**(1), 3-8.
- [9] Osmalska-Mróz B.: Problemy środowiska wodnego w rejonach dróg. Inst. Ochr. Środow. i Zasob. Natur., Seminarium nr 11, Warszawa 1997, 65-83.
- [10] Marsalek J., Rochfort O., Brownlee B. i in.: *An exploratory study of urban runoff toxicity*. Water Sci. Technol., 1999, **39**(12), 33-40.
- [11] Fidela-Szope M.: *Ochrona wód powierzchniowych przed zrzutami ścieków opadowych z kanalizacji deszczowej i półrozdzielczej*. Poradnik. Wyd. Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 1997.
- [12] Nowakowska-Błaszczuk A.: *Infiltracja deszczu do gruntu - zalecenia*. Wodociągi-Kanalizacja, 2007, **46**(12), 30-32.
- [13] Chudziak A.: *Ścieki opadowe i roztopowe a środowisko*. Wodociągi-Kanalizacja, 2008, **47**(1), 44-45.
- [14] Suligowski Z.: *Alternatywa dla wód opadowych*. Wodociągi-Kanalizacja, 2008, **50**(4), 54-55.
- [15] Fidela-Szope M., Sawicka-Siarkiewicz H. i Koczyk A.: *Ochrona wód powierzchniowych przed zrzutami burzowymi z kanalizacji ogólnospławnej*. Wyd. Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 1997.
- [16] Krzyszczak M.: *Prawo a odprowadzenie ścieków opadowych*. Wodociągi-Kanalizacja, 2008, **50**(4), 44-45.
- [17] Świągół Z.: *Zagospodarowanie „deszczówki” na terenach miejsko-wiejskich*. Wodociągi-Kanalizacja, 2007, **40**(6), 32-34.
- [18] Suligowski Z.: *Redukcja spływu wód opadowych*. Wodociągi-Kanalizacja, 2007, **40**(6), 28-30.
- [19] Edel R.: *Odwodnienie dróg*. WKŁ, Warszawa 2006.

Teresa Krzyśko-Łupicka

Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6, 45-035 Opole
tel. 77 401 60 57
email: teresak@uni.opole.pl

WYKORZYSTANIE ANTAGONISTYCZNYCH WŁAŚCIWOŚCI BAKTERII DO ZWALCZANIA FUZARIOZY PSZENICY

SOME ASPECTS OF ANTAGONISTIC BACTERIA STRAINS APPLICATION TO CONTROL OF WHEAT FUSARIOSIS

Abstrakt: Badano uzdolnienia pięciu szczepów antagonistycznych bakterii (*Erwinia herbicola* ID25, *Erwinia herbicola* IIA1, *Bacillus subtilis* ID20, *Nocardia* sp. 37C/IV i *Streptomyces* sp. 5B/IV) do produkcji substancji typu regulatorów wzrostu roślin w zależności od warunków hodowli. Bakterie te wyizolowane z ryzosfery zbóż wykazywały działanie antagonistyczne w stosunku do fitopatogennych grzybów *Fusarium culmorum* i *Fusarium avenaceum*. Aktywność biologiczną metabolitów oceniono w teście z sałatą, a wyodrębnienie i wstępną identyfikację metabolitów typu regulatorów wzrostu (auksyn i giberelin) przeprowadzono metodą TLC. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że testowane szczepy nie tylko ograniczają porażenie roślin, ale i stymulują ich wzrost. Najlepszy efekt stymulacji wykazał szczep promieniowca *Streptomyces* sp. 5B/IV. Wytwarzał on szereg metabolitów typu auksyn ($R_f = 0,07 \div 0,87$) i giberelin ($R_f = 0,08 \div 0,88$) o różnych wartościach R_f i różnych barwach. Wśród nich wykryto kwas indolilo-3-propionowy, który był syntetyzowany przez ten szczep, w zależności od warunków hodowli, w ilości $22,30 \div 143 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ podłoża hodowlanego.

Słowa kluczowe: auksyny, gibereliny, *Fusarium avenaceum*, *Fusarium culmorum*, *Streptomyces* sp.

Abstract: The abilities of five bacteria strains (*Erwinia herbicola* ID25, *Erwinia herbicola* IIA1, *Bacillus subtilis* ID20, *Nocardia* sp. 37C/IV and *Streptomyces* sp. 5B/IV) to produce plant growth regulators according to the medium and methods of cultivation were examined. These bacteria isolated from cereals rhizospheres were antagonistic to phytopathogenic fungi: *Fusarium culmorum* and *Fusarium avenaceum*. The biological activity of the microbial metabolites was determined using lettuce seedlings bioassay and the identification of metabolites was achieved using TLC. The most active was strain stimulated the growth of lettuce - *Streptomyces* 5B/IV. It was shown that strains *Streptomyces* 5B/IV produced auxin ($R_f = 0.07 \div 0.61$) and gibberellin - like substances ($R_f = 0.08 \div 0.88$). Among these metabolites was detected 3-indole propionic acid (IPA) amount of $22.30 \div 143 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ of medium.

Keywords: auxin, gibberellin, *Fusarium culmorum*, *Fusarium avenaceum*, *Streptomyces* sp.

Jednymi z najgroźniejszych i najczęściej izolowanymi patogenami upraw rolniczych na świecie są fitopatogenne grzyby z rodzaju *Fusarium* [1, 2]. Skażają one 20÷30% upraw roślinnych o podstawowym znaczeniu gospodarczym [1, 3, 4], oraz rośliny ozdobne, drzewa i krzewy [5, 6]. Na porażanych roślinach wywołują choroby nazywane fuzariozami [7], które prowadzą do zmniejszenia plonów w granicach 30÷70% [4] i pogorszenia ich jakości w wyniku nagromadzenia mikotoksyn [8-10].

W ochronie roślin przed fuzariozami dominują metody chemiczne. Jest to związane z ich doraźnością, wysoką skutecznością stosowanych fungicydów i względną łatwością wykonania zabiegów. Jednak wzrost kosztów ich stosowania, skażenie środowiska naturalnego, a także częste przypadki uodparniania się na nie fitopatogenów sprawiają,

że wzrasta zainteresowanie biologicznymi metodami ochrony roślin z wykorzystaniem saprofitycznych lub słabo patogennych szczepów bakterii i grzybów [11].

Antagonistyczne, w stosunku do fitopatogenów - *Fusarium avenaceum* i *Fusarium culmorum*, szczepy mikroorganizmów wyodrębniono za pomocą trójstopniowej selekcji, obejmującej sprawdzenie aktywności substancji biologicznych, konkurencję i fungistazę. Działanie osłonowe na rośliny kontrolowano w teście wegetacyjnym z siewkami pszenicy w warunkach sztucznego skażenia gleby grzybami *Fusarium avenaceum* i *Fusarium culmorum*. W tym kierunku przebadano około 450 szczepów bakterii i grzybów wyizolowanych z ryzosfery zbóż. Kilkanaście szczepów antagonistycznych znosiło hamujące działanie fitopatogenów na rozwój siewek pszenicy, ale tylko szczepienie nasion

pszenicy zawieszinami izolatów, takich jak: *Erwinia herbicola* IIA1, *Erwinia herbicola* I25, *Bacillus subtilis* ID20, *Streptomyces* 5B/4 i *Nocardia* 37C/IV, chroniło siewki pszenicy przed infekcją, poprawiało wschody i stymulowało rozwój roślin [12]. Nasunęło to przypuszczenie, że właśnie te bakterie mogą być producentami metabolitów typu regulatorów wzrostu roślin, takich jak: auksyny, gibereliny, cytokiny, etylen i kwas abscynowy [13, 14].

Na szczególną rolę promieniowców z rodzaju *Streptomyces* w funkcjonowaniu ekosystemów zwrócili uwagę Marcinkiewicz i Bis [15].

Mikroorganizmy te cechowała zdolność do szybkiego wzrostu i rozmnażania, przeżywalność w niekorzystnych warunkach, adaptacja do środowiska, silna agresywność przeciwko fitopatogenom oraz efektywna stymulacja wzrostu roślin i mechanizmów obronnych. Jednak wdrożenie ich do zwalczania chorób roślin wymaga precyzyjnego zbadania mechanizmów ich działania.

Celem było przebadanie antagonistycznych szczepów bakterii *Erwinia herbicola* IIA1, *Erwinia herbicola* I25, *Bacillus subtilis* ID20, *Streptomyces* sp. 5B/IV i *Nocardia* sp. 37C/IV, znoszących hamujące działanie *Fusarium avenaceum* i *F. culmorum* na infekcję siewek pszenicy, w kierunku wytwarzania substancji typu regulatorów wzrostu roślin.

Materiał i metodyka badań

Materiał badawczy stanowiły wyselekcjonowane antagonistyczne w stosunku do *Fusarium avenaceum* i *F. culmorum* trzy szczepy bakterii właściwych (*Erwinia herbicola* IIA1, *Erwinia herbicola* I25, *Bacillus subtilis* ID20) i dwa szczepy promieniowców (*Streptomyces* sp. 5B/IV i *Nocardia* sp. 37C/IV).

Do kontroli aktywności biologicznej metabolitów testowanych mikroorganizmów zastosowano podłoża, na jakich wyodrębniano je z ryzosfery zbóż: do hodowli bakterii właściwych podłoże DDG z ekstraktem drożdżowym, a promieniowców podłoże Williams-Doviesa [16].

Podłoża szczepiono standaryzowanym inokulum o $\zeta = 2$ przy długości fali $\lambda = 520$ nm i inkubowano w temperaturze 28°C przez 9 dób. Następnie hodowle odwirowywano i korygowano pH płynów pochodzących do pH wody destylowanej. Aktywność biologiczną kolejnych dziesięciokrotnych rozcieńczeń (10^0 ÷ 10^{-5}) metabolitów wytworzonych przez testowane szczepy bakterii oceniano metodą reakcji wzrostowej siewek sałaty (*Lactuca sativa*) wg Sobieszczańskiego [17, 18]. Kontrolę stanowiła sterylna woda destylowana jako związek obojętny dla roślin. Oznaczenie wykonano w czterech powtórzeniach.

Wybrane szczepy bakterii wykazujące największą stymulację wzrostu siewek sałaty hodowano w podłożach jak podano wcześniej. Oceniano wpływ warunków hodowli na produkcję auksyn i giberelin, dawki tryptofanu (200 i 500 mg·dm⁻³) jako prekursora auksyn, dawki inokulum (2 i 5 cm³) i odczynu podłoża (pH = 6,0 i 7,2÷7,4). Wyodrębnienie i wstępną identyfikację metabolitów typu regulatorów wzrostu roślin, z płynów pochodzących

najaktywniejszych szczepów, przeprowadzono metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC (*Thin-Layer Chromatography*). Substancje typu regulatorów wzrostu ekstrahowano octanem etylu (2x50 cm³) z 9-dobowych hodowli, odwadniano i zagęszczano (1 cm³), a następnie наносzono (40 mm³) na płytki chromatograficzne DC Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄. Na płytce наносzono wzorce (40 mm³): auksyn - IAA (kwas 3-indoliloctowy), IPA (kwas 3-indolilopropionowy), IAN (3-indoliloacetonytryl) i giberelin - GA₃ (kwas giberelinowy). Metabolity były rozdzielane z użyciem układów rozwijających: auksyny - chloroform : octan etylu : kwas octowy lodowaty (70:40:5); gibereliny - benzen : butanol : kwas octowy lodowaty (80:25:5). Płytki chromatograficzne wywołano z zastosowaniem testu Ehrlicha dla auksyn i testu fluorescencyjnego (UV $\lambda = 254$ nm) dla giberelin. Rozdzielone metabolity odpowiadające wartościom R_f i barwie plam wzorców eluowano octanem etylu i oznaczano ich masę [18].

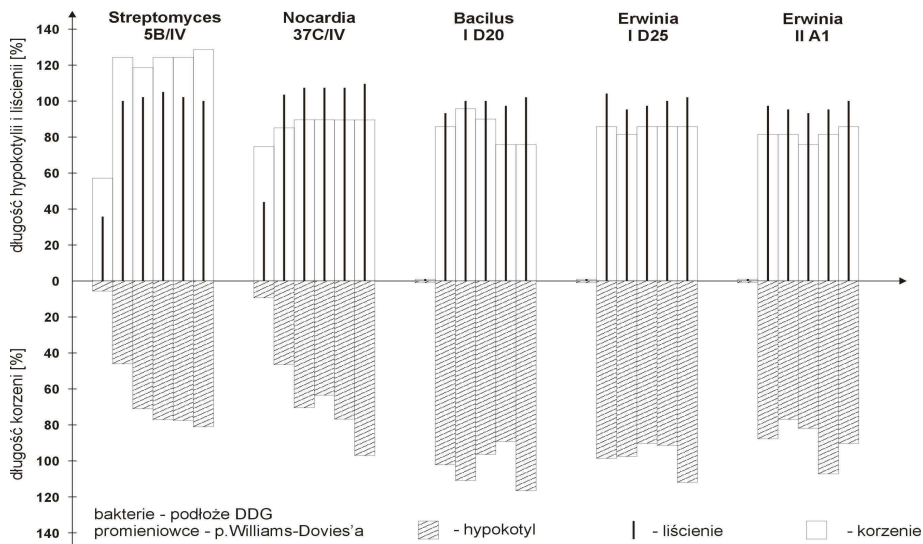
Wyniki i ich omówienie oraz analiza

Testowane szczepy bakterii właściwych (*Erwinia herbicola* IIA1, *Erwinia herbicola* I25, *Bacillus subtilis* ID20) i promieniowców (*Streptomyces* sp. 5B/IV i *Nocardia* sp. 37C/IV) nie tylko ograniczały porażenie siewek pszenicy, ale i stymulowały ich wzrost [12]. Takie działanie może być związane z produkcją specyficznych metabolitów. W patogenezie roślin dużą rolę odgrywają wytwarzane przez mikroorganizmy: enzymy, fitotoksyny, barwniki, antybiotyki i substancje typu regulatorów wzrostu [19, 20]. Do tych ostatnich zaliczane są auksyny i gibereliny - związki o dużej aktywności fizjologicznej, wpływającej na wzrost i rozwój roślin [13, 21].

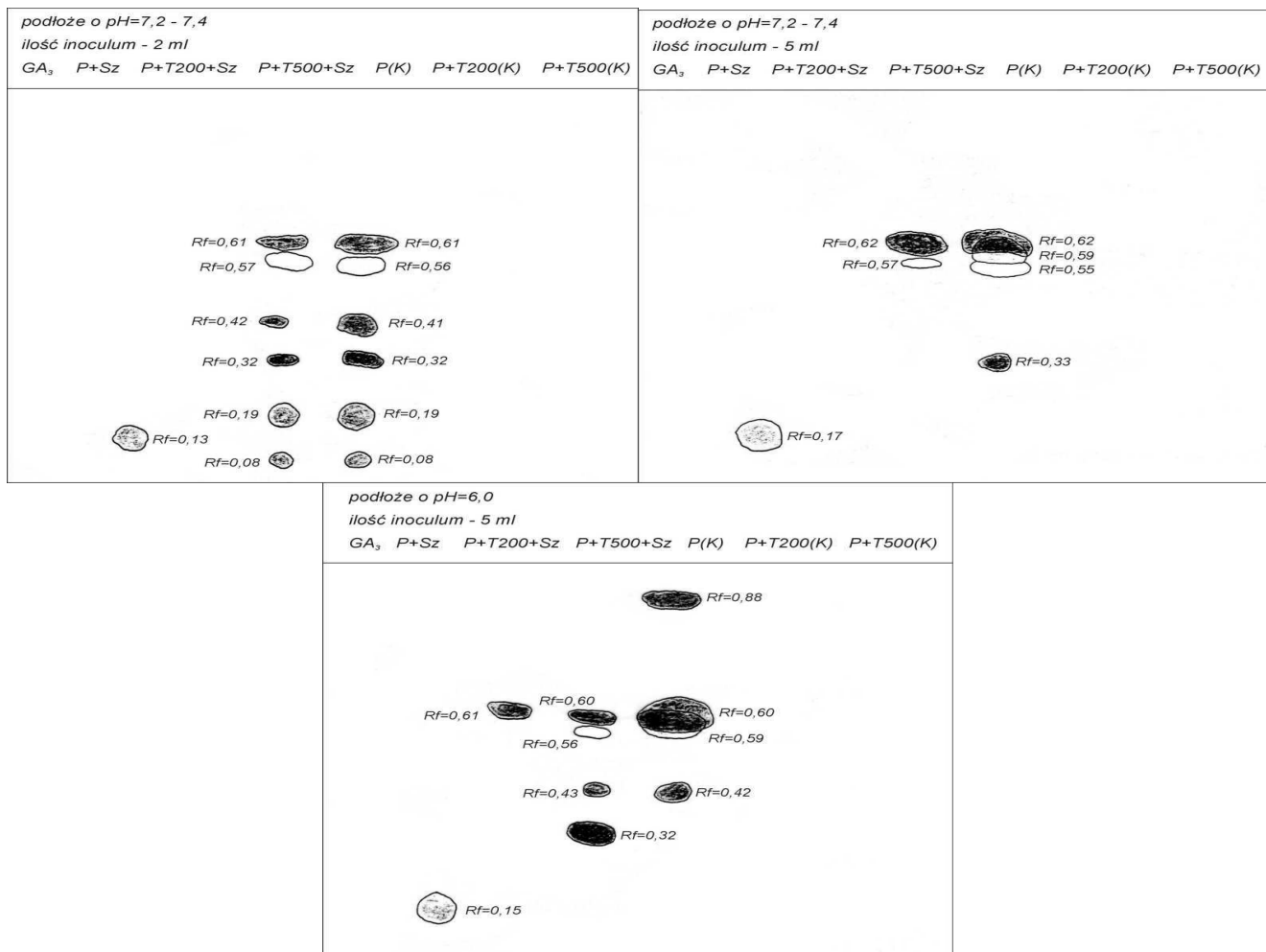
Aktywność biologiczną metabolitów oceniano reakcją wzrostową siewek sałaty, a ich wyodrębnienie i rozdział przeprowadzono metodą TLC.

Metabolity produkowane przez testowane szczepy różnie oddziaływały na wzrost siewek sałaty. Stwierdzono, że jedynie metabolity produkowane przez *Streptomyces* sp. 5B/IV istotnie stymulowały wzrost hypokotylu w granicach 18÷25%, ale hamowały wzrost korzeni sałaty (18÷50%), przy czym efekt ten malał wraz ze wzrostem rozcieńczenia metabolitów. Natomiast metabolity pozostałych testowanych szczepów niezależnie od rozcieńczenia (w porównaniu do kontroli) hamowały wzrost hypokotylu sałaty, a tylko w największych rozcieńczeniach stymulowały rozwój korzeni (rys. 1).

Wyniki uzyskane dla siewek sałaty wykazały, że metabolity wytworzone przez badane szczepy charakteryzowały się różną aktywnością: hamowały lub stymulowały wzrost siewek sałaty. Zjawisko to sugeruje, że są to różne związki. Starano się przynajmniej częściowo zidentyfikować związki stymulujące rozwój roślin, jako jednego z czynników antagonistycznego oddziaływania z fitopatogennymi grzybami *Fusarium avenaceum* i *Fusarium culmorum*.



Rys. 1. Reakcja siewek sałaty na obecność metabolitów wytworzonych w podłożach hodowlanych przez testowane szczepy bakterii i promieniowców [%]
Fig. 1. Response of lettuce seedlings on the presence of metabolites synthesis by tested bacteria and actinomycetes on medium [%]



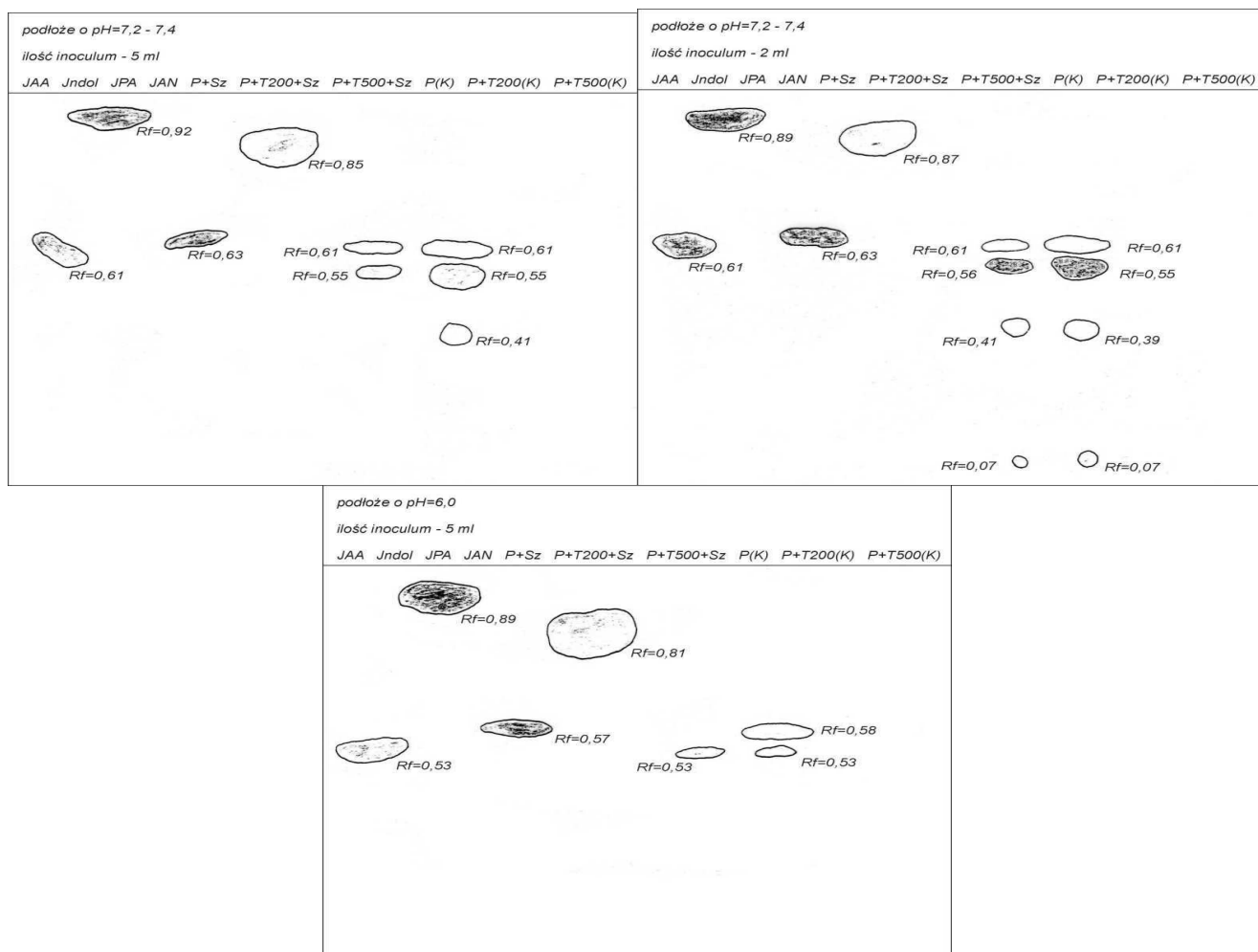
Układ rozwijający - benzen: butanol: kwas octowy lodowaty (80:25:5)

Test wywołujący: Ehrlicha

K - kontrola; P - podłoże; T- tryptofan; Sz - szczep *Streptomyces* sp. 5B/IV; GA₃ - kwas giberelinowy

Rys. 2. Chromatogram zagęszczonego ekstraktu octanowego z płynów pochodzących z kultury promieniowca *Streptomyces* sp. 5B/IV - gibereliny

Fig. 2. Chromatogram of condense extracts from postliquid cultures *Streptomyces* sp. 5B/IV strain - gibberellin



Układ rozwijający - chloroform: octan etylu: kwas octowy lodowaty (70:40:5)

Test wywołujący: fluorescencyjny

K - kontrola; P - podłoże; T- tryptofan; Sz - szczep *Streptomyces* sp. 5B/IV; IAA - kwas 3-indoliloctowy; IPA - kwas 3-indolilopropionowy; IAN - 3-indoliloacetonitryl

Rys. 3. Chromatogram zagęszczonego ekstraktu octanowego z płynu pochodzącego szczepu promieniowca *Streptomyces* sp. 5B/IV - auksyny

Fig. 3. Chromatogram of condense extracts from postliquid cultures *Streptomyces* sp. 5B/IV strain - auxins

Z przeprowadzonego rozdzielania chromatograficznego wynika, że niezależnie od dawki inokulumu szczep *Streptomyces* sp. 5B/IV wytwarzał zarówno metabolity typu auksyn ($R_f = 0,07 \div 0,61$), jak i giberelin ($0,08 \div 0,88$) o różnych wartościach R_f i różnych barwach (rys. 2 i 3).

Działanie substancji typu regulatorów wzrostu roślin w zależności od ich stężenia może stymulować lub hamować wzrost roślin [22]. Dobierając odpowiedni skład podłoża i warunki hodowli, można sterować produkcją substancji biologicznie aktywnych przez szczepy mikroorganizmów antagonistycznych [13, 23, 24].

Na podstawie porównania z zastosowanymi wzorcami wykryto IPA (kwas 3-indolilopropionowy), który szczep ten wytwarzał w ilości $22,3 \div 143,0$ mg/cm³ podłoża hodowlanego (w zależności od kombinacji). Natomiast w przypadku IAA (kwasu 3-indoliloctowego) co prawda uzyskano metabolity o wartościach R_f zbliżonych do wzorca, ale o innej barwie. Nie stwierdzono wśród metabolitów takich substancji zgodnych z wzorcami, jak: IAN

(3-indoliloacetonitryl) czy GA₃ (kwas giberelinowy) (rys. 3, tab. 1).

Tabela 1. Wpływ warunków hodowli na ilość wytwarzanego kwasu IPA przez szczep *Streptomyces* sp. 5B/IV

Table 1. The influence of methods of cultivation *Streptomyces* sp. 5B/IV strain on the IPA production

Dawka tryptofanu [mg · dm ⁻³]	Ilość inokulum [cm ³ · 100 cm ⁻³]	pH		
		7,2 ÷ 7,4		6
		Ilość [µg · cm ⁻³]		
200	2	22,50	22,30	13,50
500	2	104,30	143,80	8,50

Zaobserwowano wpływ pH i dawki tryptofanu na ilości produkowanych substancji auksynopodobnych; przy większej dawce tryptofanu (500 mg/dm³) szczep ten produkował 4-7-krotnie więcej IPA niż przy dawce

mniejszej, a w środowisku kwaśnym ilości IPA były 15-krotnie mniejsze w obecności większej dawki tryptofanu, a 2-krotnie mniejsze w obecności mniejszej dawki (tab. 1). Związek między składem podłoża, odczynem a aktywnością biologiczną metabolitów wytwarzanych przez promieniowce potwierdzają badania Zakrzewskiej [25].

Uzyskane wyniki sugerują, że antagonistyczne szczepy nie tylko wykazują działanie ochronne na rośliny przed infekcją grzybami z rodzaju *Fusarium*, ale mogą również stymulować wzrost roślin, co w przypadku szczepu *Streptomyces* sp. 5B/IV związane jest z produkcją substancji auksyno- i giberelinopodobnych. Podobną zależność zmniejszenia patogenności grzybów z rodzaju *Fusarium* w efekcie wzrostu substancji auksynopodobnych w środowisku zaobserwował Mańka [26]. Natomiast nieznanym jest wpływ substancji giberelinopodobnych na zjadliwość fitopatogennych grzybów.

Resumując można uznać, że istnieją podstawy do wykorzystania szczepu promieniowca *Streptomyces* sp. 5B/IV w biologicznej ochronie przed fitopatogennymi grzybami z rodzaju *Fusarium*.

Wnioski

1. Uzyskane wyniki sugerują, że antagonistyczne szczepy nie tylko wykazują działanie ochronne na rośliny przed infekcją grzybami z rodzaju *Fusarium*, ale mogą również stymulować wzrost roślin, co w przypadku szczepu *Streptomyces* sp. 5B/IV może być związane z produkcją substancji auksyno- i giberelinopodobnych.
2. Z przeprowadzonego rozdziału chromatograficznego wynika, że niezależnie od dawki inokulum szczep *Streptomyces* sp. 5B/IV wytwarzał zarówno metabolity typu auksyn ($R_f = 0,07 \div 0,61$), jak i giberelin ($0,08 \div 0,88$) o różnych wartościach R_f i różnych barwach.
3. Wśród metabolitów typu regulatorów wzrostu wykryto IPA (kwas 3-indolilopropionowy), który szczep *Streptomyces* sp. 5B/IV wytwarzał w ilości $22,3 \div 143,0 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ podłoża hodowlanego (w zależności od kombinacji).

Literatura

- [1] Golińska B., Narożna D. i Mądrzak C.J.: *Biotechnologia*, 2002, **3**, 165-177.
- [2] Kiecana I., Mielniczuk E. i Cegiętko M.: *Acta Agrophys.*, 2006, **8**(3), 629-636.

- [3] Arseniak E. i Góral T.: IHAR w Radzikowie, www.pin.org.pl/hrin/txt/2005/3-6.rtf, 2005.
- [4] Weber R.: *Post. Nauk. Roln.*, 2007, **59**(2), 19-31.
- [5] Kwaśna H., Chełkowski J. i Zajkowski P.: *Flora polska. Grzyby (Mycota)*. Instytut Botaniki PAN, Warszawa 1991.
- [6] Leslie J.F. i Summereli B.A.: *The Fusarium Laboratory Manual*. 1st ed. Blackwell 2006.
- [7] Rataj-Guranowska M. (red.): *Kompendium symptomów chorób roślin oraz morfologii sprawców. Fuzarioza Zbóż*, 2003, 2.
- [8] Chełkowski J., Goliński P., Godlewska B., Radomska W., Szebietko K. i Wiewiórowska M.: *Die Nahrung*, 1981, **25**(7), 631-637.
- [9] Czerwiecki I.: *Przegl. Zboż.-Młyn.*, 2005, **8**, 3-11.
- [10] Pokrzywa P., Cieślak E. i Surma-Zadora M.: *Post. Nauk. Roln.*, 2008, **4-5**, 73-80.
- [11] Kirk J.I., Beaudette L.A., Hart M., Moutoglou P., Klironomos J.N., Lee H. i Trevors J.T.: *J. Microbiol. Methods*, 2004, **58**, 169-188.
- [12] Krzyśko-Lupicka T.: Rola mikroorganizmów ryzofery zbóż w ograniczaniu rozwoju fitopatogennych grzybów z rodzaju *Fusarium*. *Zesz. Post. Nauk. Roln.* (w przygotowane do druku).
- [13] Pietr S.: *Post. Nauk. Roln.*, 1990, **3**, 19-36.
- [14] Pour M.: *Chem. Listy*, 2003, **97**, 1061-1069.
- [15] Marcinkiewicz K. i Bis H.: *Zesz. Nauk. AR Wrocław*, 1998, **332**, 45-54.
- [16] Difco manual. *Dehydrated culture media and reagents for microbiology*. Difco Laboratories, Detroit, Michigan, 48232 USA, tenth ed., 1984.
- [17] Sobieszcański J.: *Acta Microbiol. Polon.*, 1965, **14**, 18-202
- [18] Sobieszcański J.: *Acta Microbiol. Polon.* 1966, **15**(1), 67-84.
- [19] Borecki Z.: *Nauka o chorobach roślin*. PWRiL, Warszawa 1987.
- [20] Chełkowski J.: *Mikotoksyny, wytwarzające je grzyby i mikotoksykozy*. Wyd. SGGW, Warszawa 1985.
- [21] Rumińska A., Suchorska K. i Węglarz Z.: *Acta Horticult. (ISHS)*, 1978, **73**, 131-136.
- [22] Wierzbowska J. i Bowszys T.: *J. Elementol.*, 2008, **13**(3), 411-422.
- [23] Sobieszcański J., Stempniewicz R. i Krzyśko T.: *Interrelationships between microorganisms and plant in soil*. (Red. V. Vancura i F. Kunc). Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Praha 1987, 201-205.
- [24] Stempniewicz R., Sobieszcański J. i Krzyśko T.: *Mat. Ogólnopol. Symp. Wzajemne stosunki między drobnoustrojami a roślinami wyższymi*. Poznań-Dymaczewo 2-5.06.1987, 22-23.
- [25] Zakrzewska I.: *Acta Microbiol. Polon.*, 1962, **11**, 129-140.
- [26] Mańka M.: *Acta Microbiol. Polon.*, 1980, **29**(4), 365-374.

Joanna Cieślewicz i Agnieszka Grzelakowska

Katedra Chemii Środowiska
Wydział Rolnictwa i Biotechnologii
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
ul. Bernardyńska 6/8, 85-029 Bydgoszcz
email: joanna@utp.edu.pl, agrzel@utp.edu.pl

PORÓWNANIE METOD OZNACZANIA ZAWARTOŚCI WITAMINY C W MATERIALE BIOLOGICZNYM NA PRZYKŁADZIE PAPRYKI SŁODKIEJ (*Capsicum annuum* L.)

A COMPARISON OF THE METHODS OF VITAMIN C CONTENT DETERMINATION IN BIOLOGICAL MATERIAL ON THE EXAMPLE OF SWEET PEPPER (*Capsicum annuum* L.)

Abstrakt: Celem opracowanego ćwiczenia było zapoznanie studentów z metodami oznaczania zawartości witaminy C w materiale roślinnym, ich ograniczeniami i możliwymi źródłami błędów.

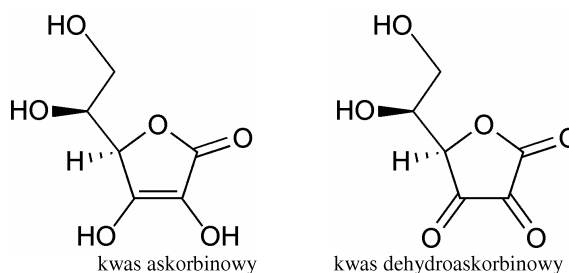
Słowa kluczowe: ćwiczenie dla studentów, witamina C, odczynnik Tillmansa

Abstract: The aim of the prepared exercises was to present students the methods of vitamin C content determination in vegetal material together with the method's limitations and possible error mechanisms.

Keywords: exercises for students, vitamin C, Tillman's reagent

Zapoznanie z technikami analitycznymi, pozwalającymi na ilościowe oznaczenie zawartości witamin w produktach spożywczych, jest ważnym elementem kształcenia studentów kierunków związanych z szeroko pojętą technologią żywności oraz żywieniem człowieka. Wraz z rozwojem cywilizacji żywność staje się produktem wysoko przetworzonym, w związku z tym konieczna jest dokładna kontrola zmian w zawartości ważnych składników odżywczych w wyniku zastosowanych procesów technologicznych. Najpowszechniej występującymi i niezbędnymi składnikami odżywczymi są witaminy, wśród nich szczególną rolę pełni witamina C (kwas *L*-askorbinowy, rys. 1), której organizm ludzki nie potrafi samodzielnie syntetyzować. Witamina C wzmacnia odporność przeciw chorobom zakaźnym, jest czynnikiem przyspieszającym gojenie ran. Jest także czynnikiem ułatwiającym wchłanianie manganu i żelaza oraz zmniejsza toksyczne działanie selenu, miedzi, wanadu, kobaltu i rtęci. Według najnowszych badań, witamina C jako antyoksydant opóźnia efekty starzenia. Dienne zapotrzebowanie witaminy C ustalone przez National Academy of Sciences, Food and Nutrition Board, USA, wynosi od 15 do 90 mg/dzień w zależności od wieku i płci, zapotrzebowanie to silnie wzrasta u kobiet karmiących, nawet do 120 mg/dzień. Należy jednak pamiętać, że kwas askorbinowy łatwo rozkłada się pod wpływem tlenu oraz wysokiej temperatury (zwłaszcza w środowisku zasadowym), toteż zarówno przetwarzanie

produktów spożywczych, jak i ich przechowywanie powoduje obniżenie jego zawartości w żywności. Do głównych źródeł witaminy C zaliczyć można owoce głogu, pomidory, cytryny, czarne porzeczki, kapustę, zwłaszcza kiszoną, ziemniaki oraz paprykę.



Rys. 1. Wzór kwasu askorbinowego i produktu jego utleniania

Fig. 1. The formula of ascorbic acid and its oxidation product

Zaproponowane ćwiczenie ma na celu:

- zapoznanie studentów z różnymi metodami ilościowego oznaczania witaminy C w materiale roślinnym,
- zapoznanie studentów z ograniczeniami poszczególnych metod oraz potencjalnymi źródłami błędów,
- podjęcie próby oszacowania przydatności poszczególnych metod analitycznych do ilościowego oznaczania witaminy C i skłonienie studentów do krytycznego podejścia do danych dostępnych

w literaturze, a zwłaszcza w publicznych zasobach Internetu.

Ze względu na zmienność materiału biologicznego wszystkie analizy powinny zostać wykonane podczas jednego ćwiczenia laboratoryjnych (4 godz. lekcyjne) - przy założeniu, że odczynniki przygotowuje pracownik inżyniersko-techniczny. Wydaje się celowe przeprowadzenie 1-2-godzinnych seminariów wprowadzających przy aktywnym współudziale studentów.

Materiał i metody

Ze względu na dużą zawartość witaminy C do badań wybrano paprykę słodką o zabarwieniu żółtym. Materiał stanowiły części jadalne papryki (po usunięciu ogonka i nasion). Wszystkie analizy zostały wykonane ze zhomogenizowanej papryki pochodzącej z jednej partii handlowej. W analizowanym materiale oznaczono zawartość suchej masy metodą wagową wg PN-90/A-75101/03. Masy odważek analitycznych w poszczególnych metodach ustalono po przeprowadzeniu wstępnych badań dla materiału roślinnego o zbliżonej zawartości witaminy C. W badaniach tych ustalono również, że przebieg krzywej wzorcowej (metoda 1) jest prostoliniowy w wąskich zakresach stężeń, co też ma wpływ na wielkość odważek w danej analizie.

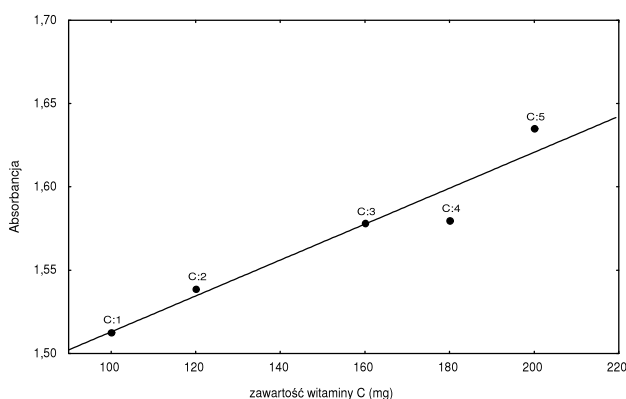
Zawartość witaminy C oznaczono:

1. Metodą spektrometryczną z użyciem NBD-Cl (*4-chloro-7-nitrobenzenofurazan*). Pomiary wykonano spektrometrem Lambda 20 firmy Perkin-Elmer [1]. Wykonano krzywą wzorcową w prognozowanym zakresie stężeń zawartości witaminy C w analizowanym materiale (100÷200 mg/100 g części jadalnych). Jako wzorca użyto roztworu kwasu askorbinowego. Odważki papryki (około 10 g) umieszczano w kolbie miarowej i uzupełniano do objętości 50 cm³ 0,5% (w/v) roztworem kwasu cytrynowego. Uzyskaną mieszaninę sączone. Do 1 cm³ przesącza dodawano 1 cm³ świeżo przygotowanego acetonowego roztworu NBD-Cl o stężeniu 0,1% (w/v) i 1 cm³ 0,2 mol/dm³ roztworu NaOH. Całość uzupełniano do objętości 10 cm³ wodnym roztworem acetonu (1:1). Mierzono absorbancję roztworu przy długości fali $\lambda = 582$ nm.
2. Metodą Tillmansa wg PN-71/A/75101. Jest to metoda miareczkowa, polegająca na reakcji barwnej kwasu askorbinowego z roztworem 2,6-dichloroindofenolu (odczynnik Tillmansa). Roztwór titrantu (2,6-dichloroindofenol) o stężeniu około $3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ mianowano bezpośrednio przed wykonaniem analizy na roztwór wzorcowy kwasu askorbinowego. Zhomogenizowany materiał biologiczny odważono (średnia masa odważki 1 g) i dodano 25 cm³ 2% roztworu kwasu chlorowodorowego i miareczkowano do uzyskania jasnorożowego zabarwienia, utrzymującego się przez 10 s. Każde oznaczenie wykonano w dwóch powtórzeniach.
3. Metodą jodometryczną [2]. Metoda ta polega na miareczkowaniu roztworu kwasu askorbinowego mianowanym roztworem jodu w jodku potasu. Roztwór

titrantu o stężeniu około 0,01 mol/dm³ mianowano bezpośrednio przed wykonaniem analizy na roztwór wzorcowy kwasu askorbinowego. Zhomogenizowany materiał biologiczny odważono (średnia masa odważki 1 g) i dodano 25 cm³ 10% roztworu kwasu szczawiowego i miareczkowano do pierwszej zmiany barwy roztworu na kolor ciemnoniebieski. Każde oznaczenie wykonano w dwóch powtórzeniach.

Wyniki

Na rysunku 2 przedstawiono krzywą wzorcową otrzymaną dla oczekiwanego przedziału stężeń. Na podstawie wyznaczonego równania krzywej obliczono zawartość witaminy C, wyrażoną jako mg witaminy C w 100 g części jadalnych. Podobnie przedstawiono wyniki otrzymane dwoma pozostałymi metodami. Uzyskane zawartości witaminy C (w przeliczeniu na mg witaminy C na 100 g części jadalnych i w przeliczeniu na mg witaminy C na 100 g suchej masy produktu) przedstawiono w tabeli 1. Według danych literaturowych, zawartość witaminy C w papryce słodkiej waha się w bardzo szerokim zakresie (tab. 1). Tak duże zróżnicowanie zawartości może być oczywiście konsekwencją różnic w uprawie (charakter gleby, sposób uprawy, stosowane nawożenie), jak również może być cechą charakterystyczną poszczególnych odmian. Jednak przeprowadzone badania wskazują, że niebagatelną rolę odgrywa także zastosowana metoda analizy zawartości. Pomimo że podstawą obydwu metod miareczkowych są reakcje w środowisku kwaśnym, które zapewnia większą stabilność kwasu askorbinowego, wyniki otrzymane tymi metodami różnią się znacznie. Może to być związane ze słabszymi właściwościami utleniającymi odczynnika Tillmansa, a więc jego większą selektywnością. W metodzie jodometrycznej utlenieniu ulegają także inne związki o charakterze redukcyjnym, co powoduje znaczne zawyżenie wyniku.



Rys. 2. Krzywa wzorcową wykorzystaną w analizie spektrometrycznej
Fig. 2. Calibration curve used in spectrometric analysis

Pomimo że oznaczenie spektrometryczne jest wykonywane w środowisku zasadowym, wyniki uzyskane tą metodą są zbliżone do otrzymanych metodą Tillmansa.

Wydaje się, że wpływ środowiska alkalicznego na destabilizację kwasu askorbinowego jest znikomy ze względu na krótki czas pomiędzy przygotowaniem roztworu a pomiarem.

Tabela 1. Zawartość witaminy C w papryce słodkiej

Table 1. The content of vitamin C in sweet peppers

Metoda	Średnia zawartość [mg na 100 g cz.j.*]	Średnia zawartość [mg na 100 g s.m.*]	Dane literaturowe [mg na 100 g cz.j.]
Spektrometryczna	133	1524	115÷308 [3-9]
Tillmansa	159	1821	
Jodometryczna	623	7136	

*cz.j. - części jadalne, *s.m. - sucha masa

Zawartości witaminy C oznaczone metodą spektrometryczną i metodą Tillmansa mieszczą się w zakresie zawartości podawanych w literaturze (tab. 1).

Podsumowanie

Dobór metod analitycznych do proponowanego ćwiczenia pozwala na porównanie przydatności poszczególnych metod oznaczania zawartości kwasu askorbinowego. Etapem podsumowującym ćwiczenie jest wykonanie opracowania pisemnego obejmującego przegląd literatury, opisy stosowanych metod i technik analitycznych, otrzymane wyniki oraz ich interpretację. W opracowaniu należy też przedstawić sugestię wyboru optymalnej metody analitycznej wraz z krótkim uzasadnieniem.

Ćwiczenie może być wykonywane dla innych materiałów roślinnych, jednak wymaga to dostosowania wielkości odważek.

Takie całościowe ujęcie problemu może stanowić cenne doświadczenie i przygotowanie do rozwiązywania zadań projektowych w ramach pracy inżynierskiej.

Literatura

- [1] Abdelmageed O.H., Khashaba P.Y., Askal H.F., Saleh G.A. i Refaat I.H.: *Selective spectrophotometric determination of ascorbic acid in drugs and foods*. Talanta, 1995, **42**(4), 573-579.
- [2] Dasiewicz B. i Dobrosz-Teperek K.: *Oznaczanie witaminy C w owocach roślin dziko rosnących - propozycja ćwiczenia studenckiego*. Chem. Dydakt. Ekol. Metrol., 2008, **13**(1-2), 51-53.
- [3] Elmadfa I. i Muskat E.: *Wielkie tabele kalorii i wartości odżywczych*. Muza SA, Warszawa 2003.
- [4] Gajc-Wolska J. i Skąpski H.: *Ocena nowych polskich odmian papryki słodkiej w uprawie polowej*. Fol. Hortic., 2003, **13**(1A), 257-266.
- [5] Golec A. i Gębiak R.: *Wpływ rodzaju podłoża na plon i wartość biologiczną owoców papryki słodkiej*. Roczn. Akad. Rol. Poznań, 2000, **CCXXIII**, 271-275.
- [6] Jabłońska-Cęglarek R., Cholewiński J., Wadas W., Franczuk J. i Zaniewicz-Bajkowska A.: *Zastosowanie superabsorbentów w uprawie papryki pod osłonami*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1999, **466**, 441-447.
- [7] Michalik Ł.: *Wpływ metody uprawy na plon i wartość biologiczną papryki uprawianej w tunelu foliowym nieogrzewanym*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1999, **466**, 461-469.
- [8] Orłowski M., Grzeszczuk M. i Jadczyk D.: *Ocena plonowania i wartości odżywczej wybranych odmian papryki ostrej (*Capsicum annum* L.)*. Fol. Hort. (Suplement), 2003, **2**, 325-327.
- [9] Plita A. i Drozdowska L.: *Wartość biologiczna owoców papryki rozmnażanej tradycyjnie i poprzez kultury in vitro*. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, 1998, **215**(42), 191-196.

Ewa Klugmann-Radziemska, Krzysztof Ciunel, Piotr Meler i Michał Rymś

Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
tel. 58 347 24 58
email: krzysztof.ciunel@gmail.com

PRZEGLĄD METOD ZAGOSPODAROWANIA ODCIEKU GLICERYNOWEGO Z PROCESU PRODUKCJI BIOPALIWA RZEPAKOWEGO

A REVIEW OF METHODS OF UTILIZING CRUDE GLYCERINE PHASE FROM BIODIESEL PRODUCTION

Abstrakt: Zagospodarowanie fazy glicerynowej - produktu odpadowego, powstającego podczas wytwarzania estrów metylowych oleju rzepakowego (RME - *Rapeseed Methyl Esters*), jest ważnym elementem wspierającym produkcję biopaliw zarówno w aspekcie ekonomicznym, jak i ekologicznym. Rafinerie wytwarzające biodiesla na skalę przemysłową stosują najczęściej technologie oczyszczania fazy glicerynowej do postaci czystej gliceryny, możliwej do zastosowania w przemyśle kosmetycznym, spożywczym czy farmaceutycznym. Oczekiwana skala produkcji biodiesla będzie oznaczać jednak bardzo wysoki poziom wytwarzania fazy glicerynowej, której nie będą w stanie zagospodarować wspomniane sektory gospodarki. Niezmiernie ważne jest więc zaproponowanie efektywnych metod wykorzystania tego odpadu, w tym zagospodarowania na cele energetyczne, przy jak najmniejszych nakładach związanych z jego przetwarzaniem. Jeszcze trudniejsze, a jednocześnie jeszcze bardziej znaczące w aspekcie ekonomicznym jest efektywne zagospodarowanie fazy glicerynowej w sektorze produkcji indywidualnej biodiesla. Wykorzystanie wartościowych energetycznie odpadów z przetwarzania rzepaku w olej, a następnie w biodiesel jest często warunkiem rentowności całego procesu. W niniejszym artykule przedstawiono najczęściej stosowane rozwiązania oraz dokonano rozważań na temat potencjalnych metod zagospodarowania fazy glicerynowej zwłaszcza w indywidualnej produkcji RME.

Słowa kluczowe: biodiesel, biopaliwa, faza glicerynowa, RME, indywidualna produkcja biodiesla

Abstract: The utilization of glycerine phase - a waste substance from RME (*Rapeseed Methyl Esters*) manufacturing process - is a vital element improving the ecological and economical worthwhileness of the whole biodiesel technology. Industrial refineries most commonly purify and prepare glycerine for pharmaceutical, cosmetic or food production purposes. However, the expected future rate of biodiesel production will cause a great increase of amount of crude glycerine produced, and the mentioned industries' demand will not be enough to consume this amount of waste. Therefore, it is crucial to further develop different methods of effective glycerine phase utilization, including energetic use of glycerine, requiring as little preparation efforts as possible. Also, it is difficult and, in the same time, very important from an economical point of view, to research methods of glycerine utilization in a household biodiesel production facility. Energetically efficient use of glycerine waste in individual production may have a great impact on the economical balance of the implemented technology. A review of most popular crude glycerine utilization methods and a study on perspectives of glycerine use in a household biodiesel installation have been presented in this paper.

Keywords: biodiesel, biofuels, glycerine phase, RME, household biodiesel installation

Produkcja estrów metylowych oleju rzepakowego (*Rapeseed Methyl Esters* - w skrócie RME) jest jedną z metod wprowadzania odnawialnych źródeł energii zarówno na rynku państwowym, jak i wśród lokalnych producentów rzepaku. RME powstaje w procesie transestryfikacji oleju roślinnego za pomocą alkoholu, najczęściej metanolu w obecności katalizatora, zwykle o charakterze alkalicznym - w wyniku tego procesu uzyskuje się ester oraz produkt

odpadowy w postaci tzw. fazy glicerynowej. Łatwy dostęp do głównego surowca produkcyjnego, jakim jest olej roślinny, oraz udogodnienia legislacyjne w zakresie m.in. opłat akcyzowych sprawiają, iż w krajach o głęboko zakorzenionych tradycjach rolniczych, takich jak Polska, szczególnie interesująca wydaje się perspektywa indywidualnej produkcji biodiesla na pokrycie własnego zapotrzebowania energetycznego producenta. Produkcja taka

jest stosunkowo łatwa do realizacji w gospodarstwach rolnych, a dodatkowo, dzięki możliwości energetycznego wykorzystania zarówno samego estru, jak i półproduktów procesu - makuchów i słomy rzepakowej, jest atrakcyjna tak pod względem energetycznym, jak i ekonomicznym.

Jednym z głównych problemów, dotyczących technologii produkcji biopaliwa rzepakowego, nabierającym szczególnego znaczenia w przypadku indywidualnej produkcji RME, jest zagospodarowanie fazy glicerynowej - odpadu zawierającego nie tylko glicerynę powstającą w reakcji transestryfikacji, ale zanieczyszczonego również m.in. metanolem, pozostałościami katalizatora, mydłami czy też dodatkowo, w przypadku produkcji indywidualnej, składnikami oleju roślinnego wykorzystanego do produkcji, np. barwnikami naturalnymi, fosfolipidami, związkami azotoorganicznymi czy substancjami wonnymi [1]. Znanych jest wiele metod wykorzystania odcieku glicerynowego w przypadku odpadu powstającego w produkcji przemysłowej biodiesla, należy jednak wyraźnie zaznaczyć, iż większość z tych metod wymaga przeprowadzenia skomplikowanego wieloetapowego procesu rafinacji fazy glicerynowej w celu uzyskania możliwie czystego glicerolu. Przykład technologii oczyszczania odcieku glicerynowego przedstawiono w pracach [2, 3]. Wciąż jednak trwają poszukiwania efektywnej metody zagospodarowania nieoczyszczonego odcieku glicerynowego - rozwiązanie takie miałyby szczególne znaczenie w przypadku przydomowej produkcji estrów, gdzie mogłoby w znaczący sposób wpłynąć na polepszenie bilansu energetycznego, ekonomicznego i ekologicznego cyklu życia uprawy rzepaku na cele energetyczne [4, 5].

Kierunki wykorzystania oczyszczonej gliceryny

Przeważająca część fazy glicerynowej, powstającej w przemysłowej produkcji RME, po oczyszczeniu, jest przetwarzana przez przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny, spożywczy oraz chemiczny. Poniżej scharakteryzowano szereg sposobów wykorzystania odcieku glicerynowego w tych gałęziach.

Przemysł chemiczny

Oczyszczona gliceryna znajduje wiele zastosowań w przemyśle chemicznym. Przetwarzanie gliceryny pozwala na uzyskiwanie szeregu pochodnych, wykorzystywanych w wielu innych gałęziach przemysłu. Poniżej pokrótce przedstawiono wybrane produkty konwersji gliceryny:

- **1,3-propanodiol** - najczęściej produkowana z gliceryny substancja znajdująca szerokie zastosowanie zwłaszcza w przemyśle tworzyw sztucznych. Uzyskuje się go na drodze przemian mikrobiologicznych glicerolu. Alkohol ten wykorzystywany jest jako monomer służący do produkcji poliesterów oraz poliuretanów - w procesach tych zastępuje on toksyczny glikol etylenowy. Służy również do wytwarzania żywic alkidowych, stosowanych w farbiarstwie i lakiernictwie. Materiały polimerowe wytwarzane z 1,3-propanodiolu charakteryzują się dobrą biodegradowalnością,

bezpieczeństwem przemysłowym oraz niską ceną. Pianki poliuretanowe są szeroko stosowane w budownictwie w roli tanich materiałów konstrukcyjnych oraz substancji termoizolujących [1, 6].

- **Wodór** - glicerol znajduje zastosowanie jako surowiec do produkcji wodoru. Gaz ten uzyskuje się z gliceryny najczęściej na drodze reformingu z parą wodną, przy czym uzyskuje się wodór o czystości 70÷80% w przypadku prostych procesów technologicznych. Decydującą kwestią jest tutaj sposób pochłaniania powstającego równocześnie ditlenku węgla. Udowodniono, iż zastosowanie odpowiednich sorbentów do pochłaniania ditlenku węgla może podnieść czystość uzyskiwanego wodoru nawet do 95%. Wodór znajduje szerokie zastosowanie w wielu różnych gałęziach przemysłu [7, 8].
- **Akroleina** - powstająca w procesach odwadniania gliceryny; substancja ta również znajduje zastosowanie w produkcji biodegradowalnych tworzyw sztucznych, poliuretanów, kwasu akrylowego, akrylonitryli oraz żywic poliestrowych. Bywa także wykorzystywana do przygotowywania próbek w mikroskopii elektronowej. Należy zaznaczyć, iż akroleina, powstająca w sposób naturalny np. podczas rozkładu tłuszczów, jest substancją silnie drażniącą, stąd jej zastosowanie jest ograniczone [9].
- **Kwas propionowy** - wytwarzany w procesie fermentacji mikrobiologicznej gliceryny. Kwas znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, spożywcym i farmaceutycznym. Wykorzystuje się go głównie w roli konserwantu do pasz oraz utrwalcza żywności, głównie wyrobów piekarskich i serów [6].
- **Kwas cytrynowy** - znajdujący szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym oraz przy produkcji łagodnych środków czyszczących. Używany jest również jako stabilizator chemiczny oraz przeciwutleniacz [6].

Mikrobiologia przemysłowa

Jak wspomniano wcześniej, przeprowadzono badania, które udowodniły, iż gliceryna może stanowić doskonałe źródło węgla na potrzeby biotechnologii i mikrobiologii. Procesy biotechnologiczne pozwalają na przetwarzanie gliceryny w takie substancje, jak 1,3-propanodiol czy kwas cytrynowy. Należy również wspomnieć o możliwości wykorzystania gliceryny do produkcji enzymów, takich jak np. fitaza, stosowana szeroko w rolnictwie do produkcji wzbogaconych pasz hodowlanych [6, 10, 11].

Przemysł kosmetyczny

Gliceryna w przemyśle kosmetycznym jest szeroko wykorzystywana w roli czynnika bazowego do produkcji kremów, maści, past do zębów. Pełni ona również rolę czynnika pochłaniającego wilgoć, zapobiegającego wysuszeniu. Stanowi również doskonały rozpuszczalnik, np. do przygotowywania wyciągów [1].

Przemysł spożywczy

W przemyśle spożywczym gliceryna stanowi m.in. składnik likierów. Doskonale nadaje się również do wykorzystania w roli stabilizatora emulsji spożywczych, np. w majonezach. Również w tej gałęzi przemysłu stosuje się glicerynę jako rozpuszczalnik barwników i środków smakowych. Ze względu na słodkawy posmak gliceryna sama w sobie bywa wykorzystywana w roli substancji słodzącej. Inne zastosowania tej substancji to np. jako inhibitor krystalizacji w procesach kandyzowania czy też środek nawilżający w piekarnictwie. Pochodne gliceryny, poliglicerole, są ważnym składnikiem margaryn [1].

Przemysł farmaceutyczny

Ester gliceryny i kwasu azotowego, znany pod nazwą nitrogliceryna, jest szeroko rozpowszechnionym lekiem nasercowym. Sama gliceryna jest, podobnie jak w przypadku przemysłu kosmetycznego, wykorzystywana jako rozpuszczalnik, składnik syropów i maści, a także jako plastyfikator do powlekania tabletek i ampułek. Warto nadmienić, że nitrogliceryna charakteryzuje się właściwościami silnie wybuchowymi. Cecha ta znajduje swoje odzwierciedlenie w produkcji materiałów wybuchowych - podstawowa receptura na produkcję dynamitu, opracowana przez A. Nobla, zakładała nasączenie ziemi okrzemkowej właśnie nitrogliceryną.

Środki czyszczące i substancje technologiczne

Właściwości fizykochemiczne powierzchniowo czynnych komponentów uzyskiwanych po przetworzeniu gliceryny, jak i samej gliceryny sprawiają, iż substancja ta znajduje również szerokie zastosowanie w produkcji środków czyszczących, środków dezynfekujących, cieczy technicznych w chemii gospodarczej, smarów i rozpuszczalników [1, 9].

Pozostałe zastosowania

Warto także wspomnieć o wykorzystywaniu pochodnych gliceryny w przemyśle garbarskim, w roli inhibitorów i dodatków uszlachetniających w przemyśle rafineryjnym, w tradycyjnej fotografii oraz w roli inhibitorów korozji.

Możliwości wykorzystania surowej fazy glicerynowej

Szczególnie ważne w przypadku indywidualnej produkcji RME jest rozpoznanie możliwości wykorzystania fazy glicerynowej w stanie surowym lub w postaci oczyszczonej w możliwie najmniejszym stopniu. Należy pamiętać, że celem poszukiwań tego typu rozwiązań jest znalezienie metody możliwie korzystnego ekonomicznie zagospodarowania tego odpadu przy jednoczesnym wzięciu pod uwagę zarówno czynnika ekologicznego, jak i, w miarę możliwości, czynnika energetycznego. W literaturze

zapropozowano kilka koncepcji wykorzystania surowej fazy glicerynowej:

- **Czynnik energetyczny** - wartość opałowa fazy glicerynowej, w zależności od zastosowanej technologii produkcji biopaliwa, waha się w zakresie 18÷25 MJ/kg, dodatkowo zawartość siarki i metali (nie licząc sodu) w fazie glicerynowej jest na bardzo niskim poziomie, nieprzekraczającym ok. 200 ppm. Wskazuje to na możliwość wykorzystania tego odpadu w roli paliwa do zasilania kotłów grzewczych. Interesującą perspektywą wydaje się możliwość współspalania fazy glicerynowej oraz makuchów rzepakowych powstających podczas wytłaczania oleju rzepakowego. Przeprowadzono badania poziomu emisji zanieczyszczeń (tlenki azotu, tlenki siarki oraz WWA) w spalinach z kotłów na biomasę zasilanych peletami rzepakowymi - badania te potwierdziły, iż poziomy emisji zanieczyszczeń na różnych etapach pracy kotła grzewczego mieszczą się w przypadku badanych substancji w granicach polskich limitów emisji [12].
- **Nawóz** - faza glicerynowa, zawierająca pewne ilości soli mineralnych, mogłaby stanowić nawóz stosowany w rolnictwie. Należy jednak nadmienić, iż niezbędne do tego zastosowania jest oczyszczenie fazy z pozostałości metanolu oraz zneutralizowanie jej alkalicznego charakteru. Proces neutralizacji, np. za pomocą kwasu fosforowego, mógłby doprowadzić do powstania dodatkowych ilości soli mineralnych korzystnych w procesach nawożenia gleb [12].
- **Produkcja biogazu** - przeprowadzone zostały badania, które udowodniły, iż stosowanie fazy glicerynowej jako dodatku do biomasy pochodzącej z upraw kukurydzy może w znaczącym stopniu wpłynąć na ilość biogazu wytwarzanego z jednostki objętości biomasy. Według wyników badań, 5% dodatek fazy glicerynowej do reaktora, w którym znajdowała się biomasa kukurydziana, zwiększył wydajność pozyskiwania biogazu o 15%. Rozwiązanie to staje się szczególnie interesujące w przypadku małych biogazowni powstających przy gospodarstwach rolnych, zajmujących się również indywidualną produkcją RME - skojarzona produkcja biodiesla oraz biogazu w znaczący sposób mogłaby wpłynąć na poprawę bilansu ekonomicznego oraz energetycznego obu tych inwestycji [4, 5, 13].

Możliwości wykorzystania fazy glicerynowej w kolektorach słonecznych

Kolektory słoneczne są urządzeniami do przetwarzania energii cieplnej pochodzącej ze Słońca w użytkową energię cieplną, możliwą do wykorzystania np. do ogrzewania zasobów wody. Podstawowymi elementami instalacji są: kolektor, mający postać płyt lub rur, wystawionych bezpośrednio na działanie promieniowania słonecznego i służących do absorbowania energii słonecznej i jej konwersji na ciepło; instalacja służąca do transportu ogrzanego czynnika do odbiornika ciepła (np. zasobnika

cieplej wody użytkowej) i ponownego transportu ochłodzonego czynnika po odbiorze ciepła do kolektora, oraz odbiornik energii cieplnej. Istnieje szereg substancji wykorzystywanych w roli czynników grzewczych w kolektorach słonecznych. Najbardziej dostępnym z takich czynników jest powietrze, które pomimo zalet, takich jak obniżenie masy instalacji, zerowe koszty pozyskiwania czy niewrażliwość na temperaturę otoczenia, posiada istotne wady - głównie chodzi tu o niską pojemność cieplną tego medium, znacząco obniżającą wydajność instalacji. Częściej od powietrza stosuje się czynniki wykorzystujące roztwory wodne. Substancje te jednak również nie sprawdzają się najlepiej w roli czynników grzewczych ze względu m.in. na wrażliwość na zmiany temperatury otoczenia oraz podatność instalacji, w której wykorzystywane są roztwory wodne, na korozję.

Kompromis pomiędzy dwoma wyżej wymienionymi czynnikami zapewniają ciecze niezamarzające - najczęściej obecnie stosowane w kolektorach słonecznych media robocze. Posiadają one dużą pojemność cieplną, dzięki czemu następuje efektywne przenoszenie energii z kolektora do odbiornika ciepła, a jednocześnie są niewrażliwe na zmiany temperatury otoczenia i nie powodują korozji instalacji. Do najczęściej stosowanych cieczy niezamarzających należą roztwory alkoholi wielowodorotlenowych, glikoli, oleje organiczne oraz substancje niezamarzające, zbliżone do tych stosowanych na szeroką skalę np. w konstrukcji chłodnic samochodowych.

Glicerol, główny składnik fazy glicerynowej, jest również alkoholem wielowodorotlenowym, który potencjalnie mógłby zostać wykorzystany w roli medium grzewczego w instalacjach kolektorów słonecznych. Niezbędne jednak byłoby wstępne oczyszczenie fazy glicerynowej z metanolu - jego opary w instalacji mogłyby powodować niebezpieczeństwo rozszczelnienia instalacji, a nawet eksplozji. Dodatkowo należy również poddać fazę glicerynową neutralizacji - jej silnie alkaliczny charakter miałby znaczący wpływ na tempo korodowania instalacji, podczas potencjalnego zastosowania w niej fazy glicerynowej w roli medium roboczego. W Katedrze Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej trwają aktualnie badania nad możliwością zastosowania odcieku glicerynowego w powyższej roli. Badania mają na celu oszacowanie, do jakiego stopnia należy oczyścić fazę glicerynową, aby można było ją bezpiecznie i efektywnie, zarówno ekonomicznie, jak i energetycznie, wykorzystywać w roli czynnika roboczego w instalacjach kolektorów słonecznych.

Podsumowanie

Faza glicerynowa, będąca odpadem w procesie produkcji biopaliwa do silników Diesla, znajduje szereg zastosowań przemysłowych. Większość z opisanych w tym artykule zastosowań wymaga jednak poddania odcieku skomplikowanym procesom rafinacji w celu uzyskania możliwie czystego glicerolu do dalszego przetworstwa. Procesy oczyszczania w znaczącym stopniu wpływają na pogorszenie bilansu ekonomicznego całego cyklu życia uprawy wykorzystywanej do produkcji RME. Szczególnie w przypadku produkcji indywidualnej biopaliwa, na pokrycie własnego zapotrzebowania energetycznego producenta, ważne jest poszukiwanie metod zagospodarowania odcieku glicerynowego w formie w możliwie najmniejszym stopniu przetworzonej. W artykule nakreślono kilka takich rozwiązań oraz zwrócono uwagę na obiecujące możliwości zastosowania fazy w roli czynnika grzewczego w instalacjach kolektorów słonecznych. Rezultaty prowadzonych aktualnie badań pozwolą na oszacowanie realnego potencjału energetycznego i ekonomicznego, płynącego z wprowadzenia takiego rozwiązania.

Literatura

- [1] Sulewski M., Gaca J., Szmyt M. i Wamka E.: *Problemy z zagospodarowaniem fazy glicerynowej otrzymanej przy produkcji biodiesla*. II Konferencja Eco-Euro-Energia, Materiały konferencyjne, Bydgoszcz 2005, 351-356.
- [2] Hajek M. i Skopal F.: *Purification of the glycerine phase after transesterification of vegetable oil*. 44th Int. Petroleum Conf., Materiały konferencyjne, Bratislava 2009.
- [3] Miesiąc I.: *Przem. Chem.*, 2003, **82**, 1045-1047.
- [4] Radziemska E., Lewandowski W., Ciunel K., Meler P. i Ryms M.: *Nafta - Gaz*, 2010, **7**, 586-590.
- [5] Radziemska E., Meler P. i Ciunel K.: *Ekologia i Technika*, 2009, **3**, 109-113.
- [6] Kośmider A. i Czaczyk K.: *Adv. Microbiol.*, 2009, **48**, 277-287.
- [7] Rossia C.C.R.S., Alonso C.G., Antunesb O.A.C., Guirardelloc R. i Cardozo-Filhoa L.: *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 323-332.
- [8] Dou B., Ricket G.L., Dupont V., Williams P.T., Chen H., Ding Y. i Ghadiri M.: *Bioresource Technol.*, 2010, **101**, 2436-2442.
- [9] Barrault J., Pouilloux Y., Clacens J.M., Vanhove C. i Bancqart S.: *Catal. Today*, 2002, **75**, 177-181.
- [10] Tang S., Boehme L., Lam H. i Zhang Z.: *Biochem. Eng. J.*, 2009, **43**, 157-162.
- [11] Silva G.P., Mack M. i Contiero J.: *Biotechnol. Adv.*, 2009, **27**, 30-39.
- [12] Gaca J.: *Czysta Energia*, 2006, **11**, 34-35.
- [13] Hutňan, M., Kolesárová, N., Bodík, I., Špalková, V., i Lazor, M.: *Proc. 36th Int. Conf. SSCHE, Tatranske Matliare 2009*, **156**, 1-13.

Anna Korcz

Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
 Wydział Chemiczny
 Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza
 ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
 tel. 17 854 36 55, fax 17 854 36 55
 email: chemia@prz.rzeszow.pl

WPŁYW ZASTOSOWANIA NOWOCZESNYCH ŚCIERNIC NA ZMNIJSZENIE ILOŚCI ODPADÓW POSZLIFIERSKICH

EFFECT OF APPLICATION OF MODERN GRINDING WHEELS TO DECREASE THE QUANTITY OF WASTE AFTER GRINDING PROCESS

Abstrakt: W pracy przedstawiono zanieczyszczenia, jakie powstają w procesie szlifowania, problemy ich utylizacji oraz możliwość ich usunięcia dzięki zastosowaniu nowoczesnych ściernic.

Słowa kluczowe: odpady poszlifierskie, utylizacja odpadów szlifierskich, supertwarde ściernice, inteligentne ściernice

Abstract: The paper presents the contamination from grinding process. It presents the problems of grinding waste utilization and describes how to solve those problems by using modern abrasives.

Keywords: grinding waste, grinding waste utilization, superhard grinding wheels, intelligent abrasive wheel

Szlifowanie jest to najbardziej rozpowszechniony sposób obróbki ścierniej wyrobów metalowych i niemetalowych. Na drodze szlifowania można obrabiać względnie łatwo materiały o dowolnie różnych właściwościach mechanicznych i fizycznych, stale hartowane, żarowytrzymałe, węgliki spiekane, metale trudno topliwe, spiekane tlenki glinu itp. Szlifowanie jest procesem obróbki wiórowej, w czasie której jednocześnie skrawa duża liczba ostrzy (wystających ziaren ściernych). Ostrza te to geometrycznie nieokreślone oraz przypadkowo rozmieszczone ziarna materiału ściernego. Ziarna spojone są w narzędziu ściernym za pomocą spoiwa.

Szlifowanie jest procesem technologicznym, w którym materiał obrabiany usuwany jest za pomocą wiórów. Ostrza mają w większości niekorzystne (ujemne) kąty natarcia. Wskutek tego takie ostrze ma niedogodne warunki skrawania, wymagające większej siły do „zebrania” wióra. Ostrza te skrawają wióry o małej grubości z dużą prędkością. Oprócz skrawania zachodzą również procesy tarcia i dogniatania. Powoduje to wydzielanie się dużych ilości ciepła i konieczność stosowania chłodziwa [1].

Efekt ubocznym procesu szlifowania są odpady szlifierskie. Występują one głównie pod postacią uwodnionych (zaolejonych) szlamów zawierających w składzie drobne frakcje metali oraz ścierniwa. Dlatego też odpady te kwalifikuje się do grupy materiałów niebezpiecznych [2-4].

Problemy utylizacji odpadów poszlifierskich

Jednym z problemów utylizacji odpadów poszlifierskich jest to, iż w niektórych szlamach szlifierskich występują resztki emulsji wodno-olejowej. Stosowane są one jako chłodziwo w procesie szlifowania. Emulsje chłodziwo-smarujące w procesie szlifowania stosowane są od lat. Ich podstawowym przeznaczeniem jest chłodzenie narzędzi do obróbki metali w czasie pracy. Dodatkowo chłodziwa emulsyjne stanowią ochronę przed korozją układów zasilania, narzędzi do obróbki i elementów po obróbce oraz zapewniają smarowanie narzędzi, przez co wpływają na ich trwałość. Chłodziwa emulsyjne zapewniają największą skuteczność chłodzenia i umożliwiają przez to najwyższe prędkości obróbki skrawaniem. Z kolei chłodzenie olejem smarowym stwarza najlepsze warunki smarowania i jest korzystne ze względu na zużycie narzędzi i gładkość obrabianej powierzchni [5]. Jednak resztki tych emulsji uniemożliwiają rozdział części metalicznej od ścierniwa, są także źródłem węgla, który przyczynia się do pogorszenia jakości produkowanych stopów. Inny negatywny aspekt obróbki to wysoka temperatura, występująca w strefie obróbki szlifierskiej, w wyniku czego przyspiesza się zużycie emulsji, ta natomiast reaguje z tlenem i tworzy nietrwałe nadtlenki rozkładające się w dalszej fazie procesu. Niska temperatura natomiast podczas składowania szlamów szlifierskich powoduje

wytrącanie się kryształów parafiny. Stosowanie różnego typu emulsji olejowych zawierających różne dodatki może spowodować wzajemne reakcje chemiczne, a co za tym idzie - mogą powstać trudne do przewidzenia związki pochodzenia organicznego. Chłodziwa emulsyjne otrzymuje się przez rozтворzenie koncentratu w wodzie. Z reguły stosowane są emulsje o stężeniu 3÷5%. Jeżeli traktować chłodziwa emulsyjne jako alternatywę dla chłodziw olejowych, to użycie chłodziw emulsyjnych należałoby traktować jako działanie proekologiczne, ponieważ powoduje wielokrotne obniżenie emisji węglowodorów do środowiska. Niestety, krajowe ustawodawstwo w dziedzinie ochrony środowiska zaleca stosowanie przede wszystkim chłodziw olejowych.

Użycie chłodziw olejowych nie podlega żadnym ograniczeniom. Olej wyniesiony przez elementy po obróbce nie jest traktowany jako czynnik zanieczyszczający środowisko. Przy wymianie olej nie sprawia problemów, może być z łatwością sprzedany firmom utylizującym jako olej przepracowany. Chłodziwo przepracowane stanowi poważny kłopot. Nie może być zlane do kanalizacji miejskiej ze względu na przekroczenie wymagań w zakresie wartości BZT, ChZT i zawartości substancji ropopochodnych. Z reguły substancje ropopochodne są zawarte również w przepracowanych chłodziwach syntetycznych ze względu na oleje obce. Ogromnym problemem związanym z utylizacją odpadów szlifierskich jest również konieczność otrzymania w jednostkowych procesach rozdziału koncentratów metalicznych o bardzo dużej czystości.

Procesy, które mogą zagwarantować uzyskanie z odpadów poszlifierskich koncentratów o najwyższej czystości, to: *separacja* w wirującym polu magnetycznym i *flotacja*. Jednak skuteczność tych metod jest uwarunkowana usunięciem z odpadów frakcji olejowej. Obecność tych frakcji uniemożliwia rozdział materiału od ścierniwa [2-4]. Kolejną trudnością jest zagospodarowanie ścierniwa otrzymanego z odpadów poszlifierskich.

Materiały, takie jak węgiel krzemu lub elektrokorund, uzyskane w trakcie *separacji* w obszarze wirującego pola bądź *flotacji* w trakcie szlifowania, ulegają skruszeniu, wynikiem tego jest zbiór ziaren o zróżnicowanym uziarnieniu. Konieczna jest zatem klasyfikacja ziarna ściernego w celu uzyskania klas ziarnowych o wymiarach normatywnych. Klasyfikacja ta prowadzi do powstania dużej ilości ziaren ściernych o wymiarach niezgodnych z wymogami norm, dlatego też jego wykorzystanie w przemyśle materiałów ściernych jest niemożliwe.

Wpływ zastosowania nowoczesnych ściernic na zmniejszenie ilości odpadów poszlifierskich

Supertwarde ściernice

Problem wysokiej temperatury w strefie obróbki szlifierskiej, która negatywnie wpływa na obróbkę, powodując większe zużycie chłodziwa, można zniwelować dzięki zastosowaniu supertwardych ściernic. Ściernice supertwarde mają warstwy ściernic w postaci ziaren diamentowych lub regularnego azotku boru CBN (rys. 1).



Rys. 1. Ściernice diamentowe i z regularnego azotku boru o spoiwie żywicznym, metalowym oraz ceramicznym [6]

Proszki regularnego azotku boru, potocznie nazywane borazonem, nie występują w warunkach naturalnych; są otrzymywane podczas syntezy azotku boru i węgla w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, o sieci przestrzennej diamentu, lecz o nieco mniejszej od niego twardości. W odróżnieniu od diamentu nie ulega on niekorzystnym przemianom pod wpływem działania żelaza, dzięki czemu doskonale nadaje się do obróbki wszelkiego rodzaju stali stopowych. Narzędzia borazonowe cechują się o wiele większą odpornością na zużycie w porównaniu z narzędziami konwencjonalnymi. Powyższe cechy sprawiają, że używając narzędzi borazonowych można uzyskać znacznie większą wydajność i mniejsze koszty procesu obróbki szlifierskiej. Diament obok krzemienia, granatu, szmergielu i korundu zaliczamy do grupy naturalnych materiałów ściernych, natomiast elektrokorund zwykły, półszlachetny i szlachetny, elektrokorundy modyfikowane, węgiel krzemu zielony i czarny, węgiel boru, regularny azotek boru to syntetyczne materiały ściernic [1]. Regularny azotek boru (CBN) oraz diament charakteryzują się wysoką przewodnością cieplną, dlatego też ciepło zostaje szybko odprowadzone ze strefy styku, a maksymalne temperatury szlifowania są niższe w porównaniu z korundami i węglikiem krzemu, które wykazują niewielką przewodność cieplną, co prowadzi do nagromadzenia ciepła, a więc wysokich temperatur. Ziarna diamentowe i CBN wykorzystywane są w szczególności w ściernicach ze spoiwem metalowym oraz w przypadku powłok metalowych ziaren w ściernicach ze spoiwem żywicznym. Ziarna te wykazują zróżnicowane właściwości, dzięki temu można je dostosować do różnych zastosowań. Ponadto można je pokrywać różnego rodzaju powłokami, co polepsza przyczepność między ziarnem a spoiwem [7-11].

Głównym zadaniem spoiwa jest zamocowanie ziaren ściernych oraz utrzymywanie ich tak długo, aż osiągną odpowiedni stan zużycia w trakcie szlifowania. Podczas procesu szlifowania ziarno wykrusza się w całości lub z częścią spoiwa i pojawia się nowe ziarno. Efekt ten to samostrzenie się czynnej powierzchni ściernicy. Chodzi głównie o to, aby spoiwo zużywało się w miarę tępienia ziaren ściernych, a tym samym odkrywało nowe ziarna.

W taki oto sposób można uzyskać dogodne właściwości skrawne i jednocześnie wysoką wydajność procesu bez występowania objawów ubocznych, do jakich należy przechwytywanie przez czynną powierzchnię ściernicy odpadów szlifierskich. Spoiwo nie powinno w żaden sposób wchodzić we współdziałanie z materiałem obrabianym, gdyż zwiększy to tarcie i wprowadzi dodatkowe ciepło do procesu szlifowania.

Zużycie spoiw ściernic powinno się utrzymywać w dynamicznej równowadze z postępującym zużyciem ziaren ściernych. Spoiwa ściernic supertwardych dzielą się ogólnie na: żywiczne, ceramiczne, metalowe spiekane oraz metalowe galwaniczne. Ściernice ze spoiwem żywicznym mogą przysporzyć wiele kłopotów ze względu na ich sprężysto-plastyczne odkształcenia podczas obciążania.

Spoiwa ceramiczne ze względu na swoją kruchość są dobrze obciążalne. Zamocowanie jednak ziaren diamentowych w spoiwie ceramicznym nie jest tak duże jak w przypadku ziaren CBN. Systemy spoiw w narzędziach diamentowych były od lat optymalizowane w zakresie doboru surowców, materiałów wypełniających bądź parametrów wytwarzania. W trakcie wytwarzania takich narzędzi powstaje struktura, którą można modyfikować poprzez dobór składników oraz nastawnych parametrów wytwarzania. Ściernice diamentowe ze spoiwem ceramicznym charakteryzują się dobrą odpornością na zużycie ściernic, dobrą zdolnością szlifowania oraz efektywnym transportem cieczy chłodząco-smarującej.

Firma Meister Abrasives opracowała technologię, w której połączono właściwości spoiw ceramicznego i metalowego. Dzięki porowatej strukturze można swobodnie nastawiać zarówno stopień porowatości oraz twardość narzędzia ściernego, jak również wielkość i koncentrację ziaren [12].

Właściwości ściernic supertwardych można regulować i to nie tylko poprzez skład spoiwa, ale również stosunek objętościowy między ziarnem, spoiwem i porami oraz poprzez proces wytwarzania. Na wielkość wiórów oraz na obciążenie poszczególnych ziaren można oddziaływać za pomocą koncentracji ścierniwa, co wywiera wpływ na właściwości ściernic, zużycie ściernicy oraz na rozmiary wiórów [10]. Jeśli chodzi o wypełniacze, to ich zastosowanie w ściernicach diamentowych i ściernicach z regularnego azotku boru o spoiwie żywicznym czy metalowym może spowodować zwiększenie wytrzymałości, twardości, odporności na zużycie spoiwa, a niekiedy do lepszego odprowadzania ciepła ze strefy szlifowania, co wpływa negatywnie na szlifowanie, przyspieszając użycie chłodziwa.

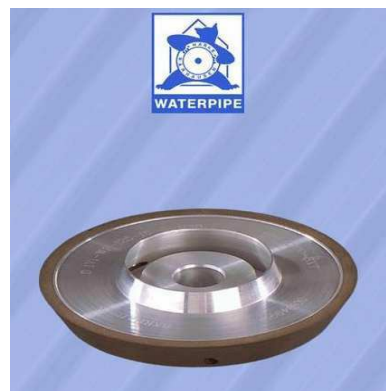
Wypełniacze to nic innego jak substancje wypełniające, których dodaje się do niektórych spoiw w procesie wytwarzania ściernic. Do stosowanych wypełniaczy można zaliczyć: rozdrobniony kryolit, mączkę kwarcową, wodorotlenek wapniowy, piryt, gips (alabaster), tlenek żelaza, cyrkonu bądź tytanu, siarczan amonowy i krzemian sodowy. Cząstki te ze względu na to, iż są kruche i nietrwałe, wykruszają się w procesie szlifowania, co wpływa na polepszenie skrawności, a przez to na zwiększenie obciążalności ściernicy. Dzieje się tak, gdyż podczas

wypadania tych cząstek z powierzchni spoiwa powstają pory, ułatwia to gromadzenie i usuwanie odpadów powstających podczas szlifowania [1, 8]. W czasie szlifowania wytwarza się duża ilość ciepła, które trudno odprowadzić przez ściernicę i wióry. W związku z tym duża ilość ciepła skierowana jest na szlifowany przedmiot, który wskutek nadmiernego nagrzania się zmienia wymiary, wypacza się, a szlifowana powierzchnia wykazuje mikropęknięcia. Właściwe chłodzenie powinno zapewniać prawidłowe odprowadzanie ciepła wydzielonego podczas szlifowania. Dodatkowo chłodziwo oprócz chłodzenia wypłukuje ze ściernicy drobne wiórki szlifowanego przedmiotu oraz wykruszone ziarno ściernicy. Użycie chłodzenia pozwala na zwiększenie wydajności szlifowania. Dlatego, stosując ściernice supertwarde z diamentu lub regularnego azotku boru (CBN), które cechuje duża przewodność cieplna, co sprzyja szybkiemu odprowadzaniu ciepła, możemy wpłynąć na zmniejszenie zużycia chłodziwa. Dla przykładu na rysunku 2 pokazano ściernice diamentowe firmy BAERHAUSEN [6].

a)



b)



Rys. 2. Ściernice diamentowe firmy BAERHAUSEN: a) ściernica typu BLAURING ze spoiwem metalowym, b) ściernica typu WATERPIPE z podłużnymi kanalikami wewnątrz korpusu. Źródło: http://baerhausen.pl.yellowpages.pl/Materialy_sciernic/k10946.html

Ściernice diamentowe typu BLAURING są odpowiednie do obróbki zarówno wszelkiego rodzaju metali hartowanych, jak i części chwytowych narzędzia. Tego typu ściernice stosowane są przy dużych siłach obróbczych i intensywnym

użyciu. Charakteryzują się długą żywotnością, co jest bardzo opłacalne. Ściernice stosowane są zarówno do obróbki na mokro, jak i na sucho. Ściernica diamentowa BLAURING nie powoduje uszkodzeń termicznych podczas obróbki materiału bez chłodziwa. Tego typu narzędzie są niezbędne przy szlifowaniu hartowanych powierzchni po toczeniu. Wykorzystywana jest do szlifowania wszelkiego rodzaju powierzchni hartowanych, narzędzia HSS, noży tokarskich, do szlifowania ręcznego oraz przy zastosowaniu szlifierek stołowych. Natomiast tarcza diamentowa typu WATERPIPE to rozwiązanie mające na celu maksymalne odprowadzanie ciepła z obrabianego detalu. Dzięki podłużnym kanalikom wewnątrz korpusu ciecz chłodząca jest dostarczana do środka tarczy i pod wpływem siły odśrodkowej wyrzucana na zewnątrz. Takie rozwiązanie pozwala na uzyskanie optymalnej obróbki przy minimalnej temperaturze [6].

„Inteligentne” ściernice

Szlifowanie jest sposobem obróbki ubytkowej, który bezpośrednio wpływa na właściwości gotowego wyrobu i jest stosowane głównie wtedy, gdy niezbędne są relatywnie proste, lecz bardzo dokładne powierzchnie. W trakcie szlifowania przedmiot jest narażony na nagrzewanie, na oddziaływanie dużych sił i naprężeń, temperatura w punkcie styku ściernicy z materiałem nie może być wysoka, gdyż wówczas pojawiają się błędy, chropowatość i wymiary powierzchni przekraczają granicę tolerancji. Wyrób końcowy staje się brakiem, może to doprowadzić do zniszczenia szlifiarki, co przyczynia się do wzrostu odpadów. Dlatego należy optymalizować proces szlifowania, aby zwiększać jego wydajność i skuteczność i zapobiec takim omyłkom, w czym bardzo pomocna byłaby dokładna kontrola i pomiar parametrów w miejscu styku materiału ze ściernicą.

Dotychczasowe techniki pomiarowe, które rejestrowały parametry w czasie rzeczywistym najbliższej strefy styku, umożliwiały tylko ich oszacowanie. Techniki te na ogół były zawodne. Pozwalały one ocenić wpływ, jaki wywiera ściernica na technologiczną warstwę wierzchnią przedmiotu, ale dopiero po zakończeniu procesu. Polegać można jedynie na doświadczeniu operatora. Z tego też powodu ściernice zwykle wykorzystywane są poniżej swojej zdolności wytwórczej obrabiarki. Ma to na celu zapobieżenie uszkodzeń przedmiotu, zakłóceń procesu bądź dokonywania czasochłonnych, ręcznych styków ściernicy z materiałem, dlatego coraz ważniejsze staje się wczesne rozpoznanie odchylenia procesu i powstających zakłóceń. Wiąże się to z tym, iż maszyna, narzędzie i przedmiot muszą być pod stałą kontrolą. Niezwykle użyteczny byłby system pomiarowy mierzący stale najważniejsze wielkości dynamiczne procesu i wizualizował je.

Firma Saint-Gobain Abrasives GmbH przeprowadziła badania dotyczące zastosowania „inteligentnych” ściernic [12-14]. W testach użyto ściernic z CBN ze spoiwem ceramicznym. Wybór padł na tę ściernicę, ponieważ cechuje się zdolnością wytwórczą, długim okresem trwałości oraz na fakt jej szerokiego zastosowania w przemyśle. Pod segmentami warstwy ścierniczej umieszczone zostały

zminiaturyzowane sensory. Pracują one na zasadzie piezoelektrycznej, dostarczają wyników, które poddawane są ocenie. Cienkowarstwowe termoelementy, znajdujące się między czołowymi stronami segmentów ściernych, umożliwiają pomiar napięcia termoelektrycznego.

Jednostki nadawcze o rozmiarach paznokcia usytuowano w korpusie ściernicy. Jednostki te cechowały skrajnie krótkie czasy taktu poniżej 0,2 ms oraz szerokości pasma 100 kHz/kanał. Pozwoliło to na rozdzielenie sygnałów pomiarowych w strefie styku, także przy większych prędkościach obwodowych ściernicy, w pobliżu ściernicy usytuowano odbiornik, który przyjmował dane i przekazywał je do komputera w celu wizualizacji. Dzięki temu wpływ zakłóceń jest szybko rozpoznawalny, a ocena procesu szlifowania jest dłuższa i nie jest obciążona błędami [13, 14].

Podsumowanie

Doskonalenie właściwości ściernic jest bardzo ważne, gdyż zwiększamy tym wydajność i ekonomiczność obróbki. Polepszając właściwości ściernic, wpływamy na zmniejszenie ilości odpadów powstałych w procesie szlifowania. Dzięki zastosowaniu supertwardych i inteligentnych ściernic możemy w znacznym stopniu zniwelować problemy pojawiające się podczas utylizacji odpadów poszlifierskich. Diament i borazon (regularny azotek boru - CBN) określa się mianem materiałów supertwardych ze względu na ich wyraźnie większą twardość w porównaniu do tradycyjnych materiałów ściernych, takich jak korund (Al_2O_3) czy karborund (SiC). Diament i borazon są wykorzystywane jako materiały ściernicze w wysoko wydajnych procesach obróbki szlifierskiej. Główne zalety stosowania narzędzi ściernych wykonanych z wyżej wymienionych materiałów są następujące:

- duża żywotność powiązana z zachowaniem profilu narzędzia;
- krótki czas obróbki;
- krótsze czasy pomocnicze ze względu na rzadszą wymianę narzędzi;
- eliminacja uszkodzeń termicznych obrabianych materiałów wskutek niższych temperatur szlifowania;
- zapewnienie jednolitej jakości powierzchni obrabianych przedmiotów.

Ze względu na powinowactwo chemiczne diamentu do żelaza narzędzia diamentowe nie konkurują z borazonowymi - obszary ich zastosowania nie pokrywają się, lecz uzupełniają. Diament cechuje się najwyższą twardością wśród wszystkich materiałów ściernych znanych człowiekowi. Jego twardość i odporność na zużycie oraz duża wytrzymałość termiczna szczególnie predestynują go do użycia przy szlifowaniu trudno obrabialnych materiałów, takich jak: węgliki spiekane, szkło i ceramika, ferryt, krzem, grafit, tworzywa utwardzalne i wzmocnione włóknem szklanym, kamienie naturalne oraz materiały żaroodporne. Natomiast regularny azotek boru (CBN) wytwarzany jest podobnie jak syntetyczny diament. Borazon jest drugim pod względem twardości sztucznie wytworzonym materiałem

ściernym. W odróżnieniu od diamentu nie ulega on niekorzystnym przemianom pod wpływem działania żelaza, dzięki czemu doskonale nadaje się do obróbki wszelkiego rodzaju stali stopowych. Ściernice inteligentne pozwalają nam na wczesne wykrycie zakłóceń i odchyłeń, pojawiających się podczas procesu szlifowania. Jest to możliwe dzięki sensorom, które umieszczone są między czołowymi stronami segmentów. Jak widać, trendy rozwojowe w obszarze szlifowania zmierzają do doskonalenia istniejących oraz opracowania nowych koncepcji maszyn z wysokim stopniem automatyzacji, do tworzenia coraz to doskonalszych, elastycznych oraz wielofunkcyjnych narzędzi ściernych, rozbudowania systemów pomiarowych i kontrolnych, zachowując jednocześnie wysoką jakość wyrobów i efektywność wytwarzania.

Literatura

- [1] Oczó K.E. i Porzycki J.: Szlifowanie - Podstawy i technika. WNT, Warszawa 1986.
- [2] Plewa F., Pierzyna P. i Radzikowski W.: *Analiza technologii i wyniki badań użycia drobnofrakcyjnych odpadów szlifierskich*. Zesz. Nauk. Polit. Śląskiej Ser. Górnictwo, 2001, 250, nr. kol. 1517.
- [3] Bogusławski A., Jowsa J., Mendelek A. i Merder T.: *Możliwości zastosowania odpadów poszlifierskich z produkcji łożysk jako wsadu w piecu łukowym*. Zesz. Nauk. Polit. Śląskiej Ser. Górnictwo, 2005, 250, 197-208.
- [4] Hryniewicz M., Janewicz A., Borowski G. i Kuczmaszewski J.: *Praktyczne aspekty utylizacji odpadów poszlifierskich przemysłu łożyskowego*. Probl. Inż. Mech. Robot., 2004, 23, 79-83.
- [5] http://www.artefakt.com.pl/chlodziwa_emulsyjne.html
- [6] <http://www.ios.krakow.pl/narzedzia/sciernice.php>
- [6] http://baerhausen.pl.yellowpages.pl/Materialy_sciernie/k10946.html
- [7] <http://www.hn-sf.com/>
- [8] <http://www.inter-diamant.com.pl/>
- [9] <http://www.ios.krakow.pl/narzedzia/sciernice.php>
- [10] Oczó K.E. i Habrat W.: *Ściernice supertwarde - właściwości, zastosowanie i perspektywy rozwoju*. Mechanik, 2007, **80**(8/9), 595-607.
- [11] Drucker J. i Pähler D.: *Trends in der Entwicklung und im Einsatz Diamant- und cBN-haltiger Schleifwerkzeuge*. 2nd Eur. Conf. Grinding. Bremen, November 2006, 16-17.
- [12] Meister T.A.: *Highly productive grinding with innovative tool technology*. Ind. Diamond Rev., 2007, **67**(1), 23-24.
- [13] Oczó K.E., Porzycki J. i Habrat W.: *Wybrane trendy rozwojowe techniki szlifowania - Część I*. Mechanik, 2006, **79**(8/9), 611-621.
- [14] Oczó K.E., Porzycki J. i Habrat W.: *Wybrane trendy rozwojowe techniki szlifowania - Część II*. Mechanik 2006, **79**(10), 701-711.

Nurbibi Mashanova

Almatyński Uniwersytet Technologiczny
 Astana, dzielnica № 6, d. 4, m. 40, Kazachstan
 tel. (717) 234 44 28
 email: n_mashanjva@edu.gov.kz

TECHNOLOGIA FUNKCJONALNYCH WYROBÓW MIĘSNYCH Z UŻYCIEM DODATKÓW BIAŁEK

TECHNOLOGY OF FUNCTIONAL MEAT PRODUCTS WITH PROTEIN ADDITIVES

Abstrakt: W artykule przedstawiono technologię wytwarzania funkcjonalnych produktów mięsnych dietetycznych i leczniczo-profilaktycznych z optymalną zawartością wapnia i żelaza.

Słowa kluczowe: technologia przygotowania wyrobów mięsnych, masowanie interwałowe, masowanie intensywne, niedobór żelaza, dodatki białkowo-mineralne, farsz

Abstract: This article presents the technology of combined meat products for dietic, therapeutic and prophylactic purposes with the optimum amount of calcium and iron.

Keywords: meat technology, intervals of mechanical treatment, intense meat mechanical treatment, iron shortage, mineral supplements, stuffing

Obecnie niezwykle ważnego znaczenia nabiera udoskonalenie technologii produkcji wieloskładnikowych produktów funkcjonalnych na bazie mięsnej w celu poprawy struktury żywienia ludzi, pozwalające na poszerzenie asortymentu produktów o specjalnym przeznaczeniu i bardziej efektywne wykorzystanie zasobów przemysłu mięsnego. W związku z tym opracowywanie produktów żywienia funkcjonalnego stanowi ważne zadanie społeczne, jako że jego realizacja wpłynie nie tylko na przedłużenie ludzkiego życia, lecz również na wydłużenie aktywnego i twórczego okresu życia, zachowanie zdrowia, witalności i zdolności do pracy [1, 2].

Obecnie bardzo poważny problem stanowi żywienie białkowe, zwłaszcza dotyczy to białka zwierzęcego. Aby zaspokoić wzrastające zapotrzebowanie na produkty żywnościowe, konieczne jest zwiększenie rocznej produkcji o 2,0÷2,5%. Jednak gwałtowny spadek liczby zwierząt w latach 1991-1997 doprowadził nie tylko do zmniejszenia ilości i jakości surowców, ale również wywarł negatywny wpływ na stan i funkcjonowanie przedsiębiorstw przetwórstwa mięsnego w Kazachstanie. Większość dużych i średnich przedsiębiorstw, które zapewniały planową i gwarantowaną dostawę bydła w warunkach rynkowej konkurencji, przestała istnieć, a inne nie były w stanie zwiększyć swojej produkcji. W tych okolicznościach do potrzeb rynku bardziej dostosowały się przedsiębiorstwa małe i średnie [3].

W Kazachstanie produkcja mięsa była tradycyjnie uważana za jedną z podstawowych i priorytetowych branż

rolnictwa. Najlepsze wyniki osiągnięto w latach 80. ubiegłego wieku, gdy roczna wielkość produkcji mięsa przekroczyła 1,5 milionów ton, a w przeliczeniu na jednego mieszkańca wyniosła 86 kg przy ogólnym spożyciu 66 kg. Odpowiednio zwiększyły swoje moce przerobowe zakłady przetwórcze: kombinaty mięsne, rzeźnie, hale produkcji kiełbas i ubojnie.

Pomimo stabilizacji i pewnego wzrostu własnej produkcji, w ostatnich latach na rynku krajowym można zaobserwować tendencję do zwiększenia importu mięsa drobiowego, kiełbasy i konserw mięsnych (do 64%). Jednak istnieje problem opóźnienia przedsiębiorstw przetwórstwa mięsnego w kraju w wyposażenie techniczne - nowoczesny sprzęt i technologie.

Rozwiązanie tej istotnej kwestii gospodarki w wielu aspektach zależy zarówno od produkcji i przetwórstwa produktów mięsnych w gospodarstwach rolnych i zakładach przetwórczych, jak również państwowego wsparcia i uświadomienia szczególnego znaczenia kwestii dotyczących bezpieczeństwa żywnościowego w kraju.

W ostatnich latach produkcja mięsa wykazuje tendencję do zwiększania ilości i różnorodności słabo solonych produktów o delikatnej konsystencji. Do wytwarzania takich produktów według tradycyjnej technologii są wymagane miękkie tryby solenia z długotrwałym leżakowaniem. Wiadomo, że stymulacja elektryczna mięsa w stanie świeżym przyspiesza jego dojrzewanie o 2-3 razy, a elektropobudzenie przyspiesza szybkość rozprzeczania składników solanki.

Liczne kraje, w tym także Kazachstan, zdobyły już znaczne doświadczenie w stosowaniu różnych środków i metod przyspieszenia procesu solenia. Wszystkie odmiany tych metod można klasyfikować zgodnie z technicznym stanem surowego mięsa i fizykochemicznym charakterem oddziałujących na niego czynników.

Liczne badania wykazały, że elektryczne i mechaniczne ugniatanie znacznie przyspiesza proces rozprzeczania składników w surowcu mięsnym. Jednakże, przy krótkoterminowym oddziaływaniu prądu elektrycznego nie zostaje osiągnięte pełne i równomierne ich rozprzeczanie w przetwarzanym mięsie. Dlatego do dalszego przyspieszenia i zakończenia procesu solenia po elektrostymulacji stosuje się obróbkę mechaniczną. Jej pozytywny efekt wynika z faktu, że przy oddziaływaniu mechanicznym przyspiesza się wchłanianie solanki przez tkankę mięśniową, poprawia się łączenie kawałków mięsa i zwiększa się wydajność. To znacznie przyspiesza szybkość wchłaniania i rozprzeczania solanki we włóknach mięśniowych, a także w tkankach tłuszczowej i łącznej [4].

Wśród wielu metod mechanicznej obróbki mięsa najbardziej rozpowszechnione jest masowanie ze względu na prostotę konstrukcji urządzeń i pozytywny wpływ na rozprzeczanie składników solanki w mięsie oraz jakość i wydajność gotowego produktu.

Masowanie jest to rodzaj mechanicznej obróbki produktu, polegającej na tarcu kawałków mięsa o siebie i wewnętrzne ściany urządzenia, w wyniku czego powstaje energia tarcia. Maszyny używane do przetworstwa mięsa za pomocą masowania nazywane są masownicami.

Masowanie interwałowe to bardziej łagodny sposób obróbki mięsa niż masowanie intensywne, jego użycie pozwala na zmniejszenie liczby pęknięć włókien mięśniowych.

Masowanie intensywne - rodzaj mechanicznej obróbki mięsa, polegającej na wykorzystaniu energii kawałków, które uderzają się o siebie, występy i ściany przy obrocie urządzenia. W trakcie tego mięso otrzymuje energię kinetyczną, co powoduje wzrost jego temperatury. Surowiec jest poddawany intensywnym mechanicznym zniekształceniom. Uderzenia kawałków mięsa o siebie, ściany i występy urządzenia powodują zwiększenie ciśnienia w miejscach zetknięcia. Pojawia się gradient ciśnienia (P) skierowany wewnątrz kawałka mięsa, w rezultacie solanka, która znajduje się w strefie pierwotnego nagromadzenia lub na powierzchni kawałków mięsa, jest filtrowana przez system porów i naczyń włosowatych.

W tej pracy skupimy się na przedstawieniu technologii wytwarzania produktów mięsnych, przeznaczonych dla osób cierpiących na niedobór żelaza i wapnia, z wykorzystaniem dodatków mineralno-organicznych.

Metodyka badań

Części masowe wody, białka i lipidów zostały określone na podstawie ogólnie przyjętych metod; ustalanie receptur było przeprowadzone metodą N.N. Lipatowa; wskaźniki bezpieczeństwa zostały określone zgodnie z normami

sanitarnymi 2.3.2.1078.01; ocena organoleptyczna natomiast według 5-punktowej skali ocen zgodnie z systemem certyfikacji GOST 8756.1-70.

Przy opracowaniu wyjściowych, uzasadnionych naukowo wymagań dotyczących składu i jakości specjalistycznych wyrobów mięsnych dla osób cierpiących na niedobór żelaza i wapnia kierowano się zarówno normami fizjologicznego zapotrzebowania w składniki odżywcze i energię, jak również koncepcją zbilansowanego i funkcjonalnego żywienia.

W oparciu o teorię zbilansowanego żywienia oraz specyfikę procesów metabolicznych i fizjologicznych właściwości poszczególnych kategorii osób dokładnie określono naukowo uzasadnione wymagania w zakresie doboru i wzajemnego stosunku składników odżywczych:

- stosunek białko : tłuszcz powinien wynosić 1:1÷1,2;
- stosunek nasyconych i polinienasyconych kwasów tłuszczowych w produkcie powinien wynosić 3:1;
- masowa część białka powinna wynosić 12÷16%;
- produkt musi być zbilansowany pod względem składu mineralnego i witaminowego.

Proces optymalizacji składu podstawowych składników mięsa mielonego był przeprowadzany zgodnie z zasadami przedstawionymi przez N.N. Lipatowa [3]. Opracowanie receptur wyrobów było przeprowadzane z wykorzystaniem systemu komputerowego modelowania bilansowania składu i oceny jakości wieloskładnikowych żywnościowych układów, co pozwala na wytworzenie produktów spożywczych z wymaganym zestawem właściwości, wcześniej określonym poziomem dostosowania do specyfiki metabolizmu konsumentów o różnym statusie fizycznym i fizjologicznym.

Jako źródło białka w opracowywanych produktach została wykorzystana baranina określonej klasy i konina klasy pierwszej; w celu zapewnienia racjonalnego wykorzystania środków mięsnych zastosowano odtłuszczone mleko w proszku, osocze krwi i izolowane białko sojowe.

Według wskaźników mikrobiologicznych i wskaźników bezpieczeństwa produktów żywnościowych, otrzymany produkt był zgodny z wymogami higieny dotyczącymi jakości i bezpieczeństwa surowców żywnościowych i produktów spożywczych [4].

Opis procesu technologicznego

Surowiec po przejściu badań weterynaryjnych, oczyszczeniu i myciu poddawany jest obróbce w pomieszczeniu o temperaturze 10÷12°C i względnej wilgotności powietrza około 70%. Rozbiór, trybowanie i żyłowanie mięsa wykonuje się zgodnie z obowiązującą instrukcją technologiczną. Po obróbce mięso jest ważone i poddawane procesowi solenia. W naszym eksperymencie używaliśmy metody solenia mięsa w kawałkach stężonym roztworem soli kuchennej o gęstości 1,201 g/cm³ z 26% zawartością NaCl. Do przygotowania stężonego roztworu soli kuchennej w 100 kg zimnej wody należy rozpuścić 35 kg soli, dokładnie wymieszać, zaczekać, aż roztwór ustoi się i wszystkie domieszki osiądą, następnie sprawdzić

gęstość za pomocą areometru. Przed użyciem roztwór zostaje przefiltrowany przez warstwę gazy i schłodzony do temperatury nie wyższej niż 4°C. Na 100 kg surowca dodajemy 8,5 kg stężonego roztworu soli (norma soli - 2,2 kg, wody - 6,3 kg). Mieszanie mięsa z solanką odbywa się w mieszadle przez 2÷3 minuty i następnie jest ono pozostawione do równomiernego rozprowadzania soli i pełnego wchłonięcia jej przez mięso. Podczas solenia dodaje się również azotanu sodu (w ilości 7,5 g na 100 kg surowca mięsnego) w postaci roztworu o stężeniu nie większym niż 2,5%. Czas solenia to 8÷10 godzin. Składniki jajeczne są przygotowane w następujący sposób: świeże jaja są myte i rozbijane, proszek jajeczny zostaje uwodniony w mieszadle w stosunku 1:3 z wodą. Białko sojowe i mleko w proszku poddane są procesowi hydratacji bezpośrednio przed przygotowaniem farszu w stosunku 1:2 z zimną wodą.

Wyniki

Mięso mielone, surowce i inne składniki były odważone zgodnie z obowiązującą recepturą. Mielone mięso gotuje się w kuzyni, najpierw są obrabiane konina i baranina, stopniowo dodaje się innych składników, przy tym czas kutowania wynosi 10÷12 minut. Dalszy proces technologiczny odbywa się według tradycyjnych zasad.

Tabela 1. Skład chemiczny gotowego produktu

Table 1. Chemical composition of original meat product

Nazwa komponentu	Gotowy produkt:		Kontrola
	Próbka 1	Próbka 2	
Masowa część białka [%]	16,4	16,6	13,9
Masowa część tłuszczu [%]	18,6	18,0	21,5
Masowa część węglowodanów [%]	0,4	0,4	0,2
Masowa część wilgoci [%]	64,1	64,7	64,2
Składniki mineralne [mg/100 g]			
Wapń	180,4	181,6	123,9
Magnez	26,5	26,9	25,7
Potas	120,1	121,6	119,9
Sód	79,2	79,6	78,1
Fosfor	185,4	184,6	187,3
Chlor	20,9	21,3	21,7
Żelazo	2501,1	2531,1	1645,1
Jod	165,1	164,3	162,4
Fluor	15,7	16,2	9,1
Witaminy [mg/100 g]			
A (retinol)	0,01	0,01	0,01
B ₁ (tiamina)	0,31	0,32	0,27
B ₂ (ryboflawina)	0,10	0,09	0,12
B ₆ (pirydoksyna)	0,24	0,26	0,21
E (tokoferol)	0,23	0,22	0,12

Tabela 2. Zawartość aminokwasów i kwasów tłuszczowych w składzie gotowego produktu

Table 2. Contents of aminoacids and fatty acids in meat product

Nazwa	Norma	Gotowy produkt:		Kontrola
		Próbka 1	Próbka 2	
Aminokwasy [g/100 g białka]				
Izoleucyna	4,0	4,6	4,8	4,4
Leucyna	7,0	7,8	7,7	7,1
Lizyna	5,5	7,1	7,3	5,9
Fenylalanina + tyrozyna	6,0	8,4	8,8	8,2
Tyrozyna	6,0	8,4	8,9	7,1
Metionina + cystyna	3,5	3,9	3,4	3,1
Treonina	4,0	4,2	4,1	3,9
Tryptofan	1,0	1,3	1,2	1,1
Walina	5,0	5,2	5,9	5,4
Kwasy tłuszczowe [g/100 g lipidów]				
Nasycone kwasy tłuszczowe	30	29	31	43
MUFA (mononienasycone kwasy tłuszczowe)	60	54	49	59
PUFA (wielonienasycone kwasy tłuszczowe), w tym:	10	11,6	11,4	4,3
Linolowy		9,4	9,8	6,1
Linolenowy		1,9	1,9	Ślady
Arachidonowy		1,2	1,1	Ślady

Podsumowanie

Jak wynika z tabel 1 i 2, przygotowane wyroby, w porównaniu do kontroli, mają większy wskaźnik jakości składu chemicznego, a także - według wskaźnika minimalnego miernika jakości białka (chemical score) aminokwasu - są zbliżone do idealnego produktu (wzorzec FAO/WHO). Modelowanie matematyczne preferowanych składników recepturowych zapewniło osiągnięcie ustalonych początkowo wskaźników jakości gotowego produktu. Nasze eksperymenty wykazały, iż białkowych i mineralnych suplementów można używać jako dodatku do wzbogacania produktów mięsnych w ważne składniki mineralne, takie jak wapń, żelazo, niezbędne aminokwasy i nienasycone kwasy tłuszczowe. Na organizm człowieka wpływa nie tylko ilość, ale także stosunek tych składników (wapnia i żelaza), optymalny - wynosi 1:1 albo 1:1,5 i właśnie on stwarza lepsze warunki do przyswajania wapnia.

Mikrostrukturalne badania próbných i kontrolnych partii wyrobów mięsnych wykazały, że mięso mielone składa się głównie z mechanicznie rozdrobnionej do drobnoziarnistej masy białka, tkanki mięśniowej, zawierającej duże fragmenty włókien mięśniowych, i tkanki łącznej, rozmiar których wynosi średnio 350÷400 mikrometrów. Niezniszczone cząstki zachowały typowe cechy morfologiczne wyjściowego surowca, według których można oceniać składniki mięsa mielonego. Tłuszcz, wydzielony ze zniszczonych komórek podczas kutowania, rozproszył się w mięsie mielonym w postaci kropelek tłuszczu w wakuolach i drobnoziarnistej masie białkowej o rozmiarze od 5 do 60 mikrometrów. Masa mięsa mielonego, stosunkowo kompaktowa, zawiera wakuole i mikrokapilary o wyraźnie określonych granicach, w niektórych miejscach połączone ze sobą, o średnich rozmiarach

150÷170 mikrometrów. Mikrostruktura eksperymentalnej partii wędlin charakteryzuje się stosunkowo zwartą masą mięsa mielonego, w skład którego wchodzi duże kawałki tkanki mięśniowej i łącznej, cząstki przypraw i krople tłuszczu. Przy tym tłuszcze w postaci kropeł o średnicy do 50 mikrometrów są równomiernie rozłożone w drobnoziarnistej masie mięsa mielonego, najprawdopodobniej pod wpływem dodatków białkowo-mineralnych.

Zatem, jak wynika z naszych badań, została uzasadniona możliwość wykorzystania białkowo-mineralnych dodatków w wytwarzaniu określonych produktów mięsnych przeznaczonych do regulacji przemiany wapnia i żelaza i poprawy niedoboru nienasyconych kwasów tłuszczowych. Dodatkowo optymalizacja ilości suplementu wpływa pozytywnie na zbilansowanie składu mineralnego, zapewnia korzystny stosunek wapnia do żelaza w gotowym produkcie.

Literatura

- [1] Normy potrzeb fizjologicznych dla osób dorosłych. Pytania Żywieniowe, 1992, **2**, 6-15.
- [2] Pozdniakowskij W.M.: *Aspekty higieniczne opracowywania produktów spożywczych o znaczeniu dietetycznym i leczniczo-profilaktycznym*. Wiad. Rosyjskiej Akad. Nauk Przyrodn. Oddział Zachodniosyberyjski, 1997, **1**, 46-52.
- [3] Lipatow N.N. i in.: *Metodologia projektowania produktów spożywczych z wymaganym zestawem wskaźników wartości odżywczej*. Wiad. Uniwersyt. Moskiewskiego. Technologia żywności, 1987, **2**, 9-15.
- [4] Higieniczne wymogi bezpieczeństwa i wartości odżywczej produktów żywnościowych: Sanitarne normy i zasady 2.3.2.1078-01, Ministerstwo Zdrowia, Moskwa 2002.

Izabela Pietkun-Greber i Ryszard M. Janka

Zakład Sozotechniki i Sterowania Środowiskiem
Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej
Uniwersytet Opolski
ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole
tel. 77 401 66 80
email: ipietkun.greber@gazeta.pl, rjanka@uni.opole.pl

ANALIZA SKUTKÓW ODDZIAŁYWANIA WODORU NA METALE I STOPY

ANALYSIS OF HYDROGEN INTERACTION ON METALS AND ALLOYS

Abstrakt: W pracy przedstawiono zarówno pozytywne, jak i negatywne skutki oddziaływania wodoru na właściwości użytkowe metali i stopów. Omówiono możliwości wykorzystania wodoru jako nośnika energii w ogniwach paliwowych oraz dokonano charakterystyki podstawowych typów ogniw paliwowych, a także możliwości ich zastosowania.

Słowa kluczowe: wodór, właściwości mechaniczne i chemiczne stali, ogniwa paliwowe, wodorki metali

Abstract: The paper presents both positive and negative effects of hydrogen on the properties of metals and alloys utility. The possibility of using hydrogen as an energy carrier in fuel cells was discussed and the characterization was made of basic types of fuel cells, and their applicability.

Keywords: hydrogen, mechanical and chemical properties of steel, fuel cells, metal hydrides

Wodór pochłaniany z mediów technologicznych ma szczególnie niekorzystny, a nawet katastrofalny wpływ na właściwości wielu metali i stopów. Rozpuszczony w ich strukturze powoduje uszkodzenie, które może przejawiać się w postaci pęknięć, w powstawaniu pęcherzy wodorowych czy utracie właściwości nośnych konstrukcji wykonanych z tych metali i stopów. Z drugiej strony, wodór może w sposób pozytywny oddziaływać na mikrostrukturę metali i stopów, może też być nośnikiem energii w ogniwach paliwowych.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono w sposób syntetyczny najnowsze poglądy i wyniki badań obrazujące wpływ wodoru na metale i stopy ze szczególnym uwzględnieniem skutków jego oddziaływania na metale i stopy, a także uwypukleniem możliwości wykorzystania tego pierwiastka w technice.

Wodór

Atom wodoru jest najlżejszym i najprostszym spośród atomów wszystkich pierwiastków układu okresowego. W stanie wolnym wodór występuje w postaci trwałych cząsteczek dwuatomowych H_2 . Dysocjacja jego cząsteczek na atomy jest procesem silnie endotermicznym i stąd też wodór w niskich temperaturach jest mało aktywny. Wodór występuje w przyrodzie w postaci izotopów, a mianowicie: zwykłego wodoru 1H , deuteru $^2H(D)$ oraz

promieniotwórczego trytu $^3H(T)$. Izotopy wodoru w przeciwieństwie do izotopów innych pierwiastków znacznie różnią się między sobą właściwościami fizycznymi przy bardzo bliskich właściwościach chemicznych.

Wodór jest zdolny do tworzenia z większością pierwiastków związków nazywanych wodorkami. Ze względu na ich położenie w układzie okresowym można je podzielić na trzy zasadnicze grupy:

- wodorki jonowe - tworzone przez litowce i ciężkie berylowce;
- wodorki kowalencyjne - tworzone przez pierwiastki z grup głównych od 13 (IIIA) do 17 (VIIA);
- wodorki metaliczne - tworzą je metale przejściowe oraz stopy.

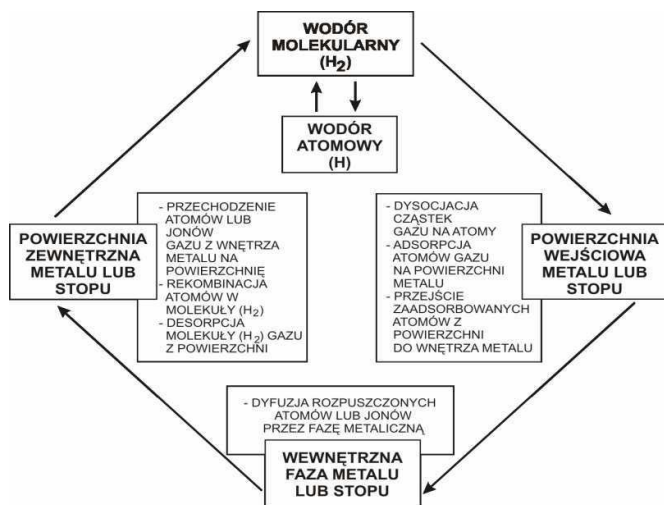
Powszechnie uważa się, że wodór, aby mógł wnikać do wnętrza metalu lub stopu, musi przedtem zostać zaadsorbowany na jego powierzchni (rys. 1). Proces wnikania wodoru w sposób ogólny można przedstawić poniższym równaniem:



gdzie: MH_{ads} - wodór zaadsorbowany na powierzchni metalu, MH_{abs} - wodór zaabsorbowany pod powierzchnią metalu.

Zaabsorbowany tuż pod powierzchnią metalu lub stopu wodór dyfunduje w głąb struktury, gdzie w wyniku oddziaływania z defektami struktury może zostać odwracalnie bądź nieodwracalnie pułapkowany. Atomy

wodoru nieujęzione w pułapkach po pewnym czasie dyfundują w kierunku powierzchni zewnętrznej, na której następuje proces jego rekombinacji, a następnie desorpcji.



Rys. 1. Schemat przenikania wodoru przez metale i stopy

Fig. 1. Diagram of hydrogen permeation through metals and alloys

Wodór do wnętrza metalu może być wprowadzany z fazy gazowej, w wyniku wyładowań elektrycznych w gazie rozrzedzonym, elektrochemicznie, a także w wyniku bombardowania protonami. Wnikanie wodoru z fazy gazowej musi być poprzedzone dysocjacją jego molekuł



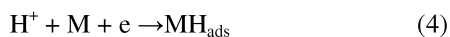
w warunkach występowania wysokiej temperatury i ciśnienia zgodnie z prawem Sivertsa. Niewielkie ilości wodoru atomowego występują także w normalnych warunkach ciśnienia i temperatur.

Wnikanie wodoru z fazy gazowej do metali i stopów można przedstawić równaniem

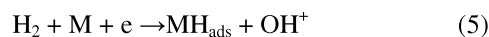


Przyjmuje się, że wnikanie wodoru z fazy gazowej do metali i stopów jest prawdopodobnie główną przyczyną kruchości m.in. stali o wysokiej wytrzymałości w środowiskach zawierających siarkowodór oraz wodę. Występuje to m.in. przy eksploatacji gazu ziemnego i ropy naftowej oraz w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym [1-3].

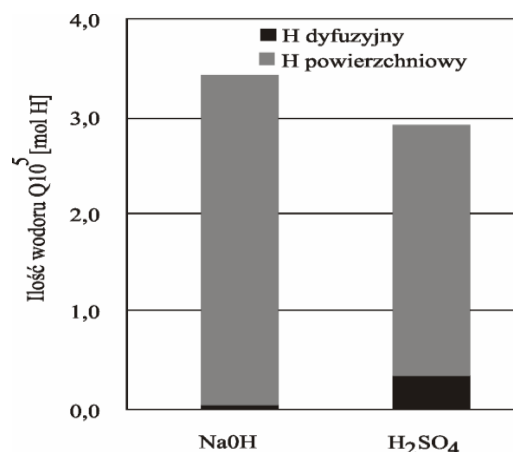
Nawodorowanie metali i ich stopów wodorem wydzielanym elektrolitycznie ma miejsce zarówno w warunkach elektrolitycznego nakładania powłok galwanicznych, oczyszczania powierzchni metalu ze zgorzeli lub rdzy (trawienie metali w kwasach), jak i podczas przebiegu procesów korozyjnych (korozja z depolaryzacją wodorową lub mieszaną), a także przy stosowaniu ochrony katodowej metalu. Zaadsorbowane na powierzchni metalu atomy wodoru mogą w ww. procesach pochodzić z roztworów kwaśnych, w których przebiega proces zobojętnienia jonów wodorowych zgodnie z równaniem



względnie proces ich adsorpcji może być efektem dyfuzji molekuł wodoru (5) z roztworów zasadowych lub obojętnych



Z przeprowadzonych dotychczas badań wynika [4, 5], że podczas przeprowadzania katodowej polaryzacji stali Cr23Ni5Mo3 w roztworach zasadowych wraz z upływem czasu wnika do niej więcej wodoru aniżeli z roztworów kwaśnych (rys. 1). Z kolei pochłanianie wodoru przez metal w roztworach kwaśnych jest intensywniejsze niż w roztworach obojętnych i zasadowych. Zaobserwowane różnice w ilości pochłanianego wodoru są spowodowane prawdopodobnie różnymi stanami aktywacji powierzchni próbek do wnikania wodoru. Przyczynia się to do występowania różnic w ilości wodoru zaadsorbowanego na powierzchni i w warstwach podpowierzchniowych oraz przenikającego do struktury stali, tj. tzw. wodoru dyfuzyjnego (rys. 2).



Rys. 2. Bilans wodoru pochłoniętego przez próbki ze stali Cr23Ni5Mo3 w wyniku długotrwałej polaryzacji w roztworach alkalicznym i kwaśnym (oprac. wg [6])

Fig. 2. The balance of hydrogen absorbed by steel samples as a result of long-term Cr23Ni5Mo3 polarization in alkaline and acidic solution (ed. acc. [6])

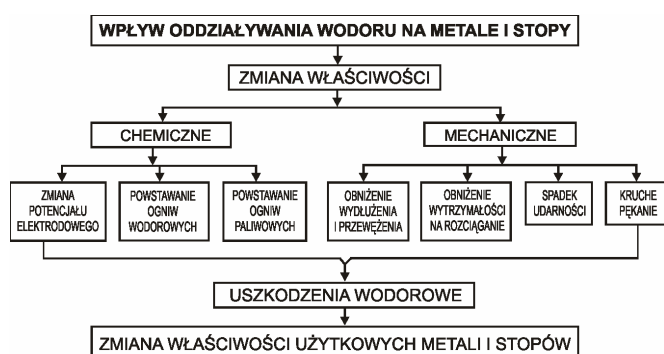
Niezależnie od rodzaju środowiska, z którego wodór wnika do metalu lub stopu (roztwory gazowe, wodne lub niewodne), oraz wartości pH środowiska korozyjnego powoduje on różne zmiany ich właściwości użytkowych zarówno w sensie pozytywnym, jak i negatywnym.

Negatywne skutki oddziaływania wodoru na metale i stopy

Wodór pochłaniany przez metale i stopy zmienia ich właściwości użytkowe wskutek zmian zarówno ich właściwości mechanicznych (wytrzymałościowych i plastycznych), jak i chemicznych (rys. 3). Stopień zmian właściwości mechaniczno-chemicznych stali i stopów pod wpływem wodoru w dużej mierze uzależniony jest od ich składu chemicznego [1, 7]. W składzie chemicznym stali można wyróżnić dwie grupy pierwiastków, które w odmienny sposób oddziałują z wodorem, a mianowicie

pierwiastki zmniejszające (chrom, miedź, nikiel i złoto) oraz zwiększające sorpcję wodoru (mangan, siarka, fosfor i krzem). Zmiana właściwości mechaniczno-chemicznych metali i stopów pod wpływem wodoru w istotny sposób zależy od mikrostruktury, stopnia zanieczyszczenia, liczby, rodzaju i rozmieszczenia wtrąceń niemetalicznych, a także rodzaju zastosowanej obróbki cieplnej i/lub mechanicznej (poziomu odkształcenia plastycznego), któremu zostały poddane.

Ze wzrostem zawartości wodoru w metalach i stopach występuje zjawisko degradacji ich właściwości mechanicznych przejawiające się przede wszystkim obniżeniem charakterystyk wytrzymałościowych (wytrzymałości na rozciąganie, udarności) i plastycznych (spadek wydłużenia i przewężenia), przy czym spadek tych ostatnich właściwości przyczynia się do występowania tzw. zjawiska opóźnionego pęknięcia. Niezależnie od tego zjawiska wodór jest przyczyną zwiększonej podatności materiałów konstrukcyjnych na pęknięcie, wywołane korozją naprężeniową, powstające w wyniku wytworzenia się galwanicznych ogniw wodorowych [7] czy też wytwarzania się wżerów.



Rys. 3. Mechanizm zmiany właściwości użytkowych metali i stopów

Fig. 3. The mechanism of changes in the performance of metals and alloys

Także wodór pochłaniany przez metale zarówno w temperaturach pokojowej, jak i podwyższonej jest przyczyną niekorzystnych zmian ich właściwości elektrochemicznych. Badania przeprowadzone w ostatnich kilku latach wykazały [8-10], że elektrochemiczne wodorowanie metali i stopów powoduje silne zdefektowanie ich powierzchni, a tym samym znaczne zmniejszenie odporności korozyjnej badanych stali. Oddziaływanie wodoru wytwarza w strukturze metali i stopów miejsca przywilejowane dla inicjacji wżerów korozyjnych. Dotyczy to mikrobiżniaków oraz samoistnych pęknięć powstających w stalach ferrytycznych.

Wraz z występowaniem szczelin w metalach i stopach przy jednoczesnym oddziaływaniu wodoru i naprężeń rozciągających (korozja naprężeniowa) powstaje w nich galwaniczne ogniwo wodorowe. Spowodowane to jest różnicowaniem ilości pochłoniętego wodoru przez wierzchołek i ścianki szczeliny [7, 11]. Ogniwo to odgrywa ważną rolę w przyroście długości szczeliny, co jest zjawiskiem niekorzystnym dla trwałości danego obciążonego elementu konstrukcyjnego.

Przydatność wodoru w procesach technologicznych

W niektórych procesach technologicznych (wysokotemperaturowa obróbka wodorowa) wodór jest wykorzystywany do polepszenia lub zmiany właściwości plastycznych, m.in. dwufazowych stopów tytanu, miedzi, stopów chromowo-niklowych, a także do rozdrobnienia ich ziarna i składników mikrostruktury. Obróbka ta może być stosowana m.in. przy wytwarzaniu i tzw. formowaniu kształtowym elementów konstrukcyjnych [12]. Efektem wysokotemperaturowej obróbki stopów w atmosferze wodoru jest powstawanie ultradrobnosiarnistej mikrostruktury o średniej średnicy ziarna poniżej 1 μm , podatnej na odkształcenia nadplastyczne, tworzącej się podczas odwodorowania, będącej równocześnie wyzarchaniem rekrytalizującym.

Wodór jako źródło energii

Konieczność ochrony środowiska oraz wyczerpujące się zasoby paliw kopalnianych zmuszają do poszukiwania nowych bardziej wydajnych, ekonomicznych źródeł energii. Wodór ze względu na dużą gęstość energii jest najczęściej wykorzystywanym paliwem w większości ogniw paliwowych [13-15]. Wykorzystanie wodoru w ogniwach paliwowych nie wiąże się z emisją CO_2 jak w przypadku spalania innych paliw. Produktem ubocznym pracy ogniwa paliwowego jest para wodna. Obecnie trwają intensywne badania nad nowymi ogniwami paliwowymi, w których wykorzystuje się metanol (CH_3OH) i węgiel, metan (CH_4), kwas mrówkowy (HCOOH) czy też hydrazynę (N_2H_4) i amoniak (NH_3). W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę obecnie stosowanych i badanych ogniw paliwowych.

Tabela 1. Charakterystyka podstawowych ogniw paliwowych (oprac. wg [13-15])

Table 1. Fundamental characteristics of fuel cells (ed. acc. [13-15])

Rodzaj ogniwa paliwowego	Elektrolit	Rodzaj paliwa	Sprawność elektryczna [%]	Temperatura pracy [°C]
Z elektrolitem alkalicznym (AFC)	roztwór KOH	wodór	50	70÷220
Z elektrolitem polimerowym (PEMFC)	polimerowa membrana	wodór, metanol	40÷50	80÷100
Z kwasem fosforowym jako elektrolitem (PAFC)	wodny roztwór H_3PO_4	wodór	40	150÷210
Ze stopionymi węglanami (MCFC)	stopione węglany Li i K	wodór, CO	45÷55	650
Ze stałymi tlenkami (SOFC)	ceramiczny ZrO_2 stabilizowany itrem	wodór, CO	50÷60	600÷1000

Podstawowymi zaletami ogniw paliwowych są: wysoka sprawność wytwarzania energii elektrycznej (tab. 1), cicha i efektywna praca, wysoka trwałość, niewielkie rozmiary oraz, jak już wspomniano, nieuciążliwość dla środowiska naturalnego. Obecnie panuje pogląd, że paliwem przyszłości będzie wodór otrzymywany z wodoroków metali, stopów

i związków międzymetalicznych. Obecnie tzw. akumulatory wodoru niklowo-wodorkowe i litowe [15] służą do magazynowania i transportu nośnika energii potrzebnego w pojazdach samochodowych o napędzie elektrycznym i/lub hybrydowym. Ogniwia paliwowe wykorzystywane są też jako źródło zasilania w promach kosmicznych i łodziach podwodnych (AFC), w stacjonarnych i przenośnych generatorach energii (PEMFC). Ponadto ogniwia paliwowe mają zastosowanie w elektrowniach małej i średniej mocy (MCFC) oraz przy budowie systemów kogeneracji energii elektrycznej i ciepła (PAFC).

Podsumowanie

Małe rozmiary i prosta struktura elektronowa atomu wodoru sprawiają, że pierwiastek ten z dużą łatwością wnika do wnętrza wielu metali i stopów. Jego obecność w metalu z jednej strony jest przyczyną wielu awarii maszyn, urządzeń czy rurociągów transportujących produkty ropopochodne, natomiast z drugiej strony przy stosowaniu go np. w procesach technologicznych obróbki stopów tytanu poprawia ich plastyczność oraz zmienia rozdrobnienie ziarna i składników mikrostruktury. W przypadku eksploatacji urządzeń w warunkach oddziaływania wodoru należy szczególną uwagę zwrócić na zmianę ich właściwości chemiczno-mechanicznych. Taka zmiana może doprowadzić do pogorszenia ich właściwości użytkowych. Niezależnie od skutków oddziaływania wodoru na metale i stopy w niedalekiej przyszłości wodór może być także głównym, mało uciążliwym dla środowiska nośnikiem energii, co całkowicie uniezależni społeczeństwo od stosowania nieodwracalnych źródeł energii (węгля, ropy naftowej, gazu ziemnego).

Literatura

- [1] Śmiałowski M.: Wodór w stali. WNT, Warszawa 1961.
- [2] Zakroczyński T.: *Wodorowe niszczenie stali*. Ochrona przed Korozją, 1997, (7), 198-202.
- [3] Flis J.: Wodorowe i korozyjne niszczenie metali. PWN, Warszawa 1979.
- [4] Gajek A. i Zakroczyński T.: *Wpływ pH i długotrwałej polaryzacji katodowej na wnikanie wodoru do żelaza*. VII Ogólnopolska Konferencja Korozja 2002, 457-478.
- [5] Zakroczyński T. i Głowacka A.: *Absorpcja wodoru i kruchość wodorowa stali duplex*. Ochrona przed Korozją, 2005, (11s/A), 80-85.
- [6] Zakroczyński T., Głowacka A. i Świątnicki W.: *Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel*. Corros. Sci., 1992, **47**, 1403-1414.
- [7] Pietrov L. i Janka R.M.: *Koncepcja mechaniczno-chemicznego rozwoju szczelin w metalach i stopach*. Inż. Mater., 2009, (4), 249-255.
- [8] Janka R.M., Pietkun-Greber I., Pietrov L. i Pietrzak R.: *Wpływ elektrolitycznego wodorowania na korozyjne własności stali*. Zesz. Nauk. Uniw. Opolskiego, Nauki Techn., Ser. Inż. Proc. Ochr. Środow., 2006, **23**, 95-101.
- [9] Włodarczyk P., Gawdzik A. i Pietrov L.: *Wpływ elektrolitycznego wodorowania na korozję elektrochemiczną stopów glinu*. Ochrona przed Korozją, 2007, (11s/A), 183-184.
- [10] Szummer A. i Lublińska K.: *Wpływ wodoru na odporność korozyjną chromowych stali ferrytycznych*, Ochrona przed Korozją, 2002, 465-469.
- [11] Pietrov L., Kiczma B. i Biliński W.: *Ogniwia galwaniczne i rozwój szczelin w korozji naprężeniowej*. XVII Międzynarodowa Konferencja Naukowa. Opole-Otmuchów 1999, 122-129.
- [12] Sozańska M., Szkliniarz W. i Kościelna A.: *Oddziaływanie wodoru w stopach tytanu*. Ochrona przed Korozją, 2007, (11s/A), 179-182.
- [13] Czerwiński A.: Akumulatory, baterie, ogniwia. Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 2005.
- [14] Surygała J.: Wodór jako paliwo. WNT, Warszawa 2008.
- [15] Czerwiński A., Rogulski Z., Dłubak J., Gumkowska A. i Karwowska M.: *Perspektywy ogniw wodorkowych (Ni-MH)*. Przem. Chem., 2009, **88**(6), 642-648.

Dydaktyka

Didactics

Marzena Downar-Zapolska* , Anna Bucior i Gorzysław Poleszczuk****

*Zespół Szkół w Słońsku
ul. Lipowa 9, 66-436 Słońsk

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

TREŚCI Z ZAKRESU CHEMII W NOWYM PROGRAMIE PRZEDMIOTOWYM PRZYRODY W SZKOLE PODSTAWOWEJ - JAKIE SĄ I JAK MOGĄ BYĆ REALIZOWANE AKTYWIZUJĄCO?

**CURRICULUM IN CHEMISTRY IN THE NEW SUBJECT PROGRAM OF NATURE
IN THE PRIMARY SCHOOL - WHAT ARE THEY
AND HOW CAN BE ACCOMPLISHED ACTIVATING?**

Abstrakt: Porównano treści programowe z zakresu chemii zawarte w obowiązujących aktualnie (tzw. „starych”) i przygotowywanych do wprowadzenia (sukcesywnie począwszy od klasy IV do VI), począwszy od roku szkolnego 2012/2013 (tzw. „nowych”), podstawach programowych dla przedmiotu przyroda w szkole podstawowej. Wykazano, że ilość treści programowych z zakresu chemii w „nowej” podstawie programowej jest bardzo wyraźnie zwiększona i, co bardzo ważne, przewiduje się, iż zajęcia mają być prowadzone tak, by rozwijać samodzielność uczniów na zasadzie „pomyśl sam, zrób sam”, czyli tak, by ukształtować zdecydowanie proekologiczne postawy u młodzieży kończącej szkołę podstawową. Wymagać to będzie odpowiednich pomocy naukowych, a szczególnie podręczników. W związku z tym dokonano autorskiej analizy obecnie dostępnych podręczników przyrody. Przeprowadzono także przegląd aktywizujących metod nauczania, jakie mogą być wykorzystane do prowadzenia zajęć „chemicznych” w ramach przyrody. Przedstawiono autorskie konspekty przykładowych zajęć z zastosowaniem wybranych metod aktywizujących.

Słowa kluczowe: edukacja, szkoła podstawowa, przyroda, chemia

Abstract: A comparison of curriculum in chemistry at the current (ie “old”) and prepared for the introduction of (succession progressively from class IV to VI) starting from the school year 2012/2013 (ie “new”) basis curriculum for the subject of nature in primary school. It has been shown that the quantity of curriculum in chemistry in the “new” basis curriculum is increased very significantly. This is very important because is expected, that lessons will be conducted so that pupils develop self-reliance on the basis “think yourself, make yourself” in order to forge a strongly pro-ecological attitudes in youth closing the elementary school. This will require the appropriate teaching aids, including textbooks. Therefore, the authors made the analysis of currently available textbooks of nature. Also conducted a review of activating teaching methods which can be used to teach “chemistry” in nature lessons. Presented copyright conspectus examples lessons with the use of selected activating methods.

Keywords: education, primary school, nature, chemistry

Wstęp

Ukształtowanie świadomości ekologicznej u uczących się w szkole podstawowej dzieci jest zadaniem bardzo ważnym, odpowiedzialnym i niełatwym dla nauczycieli przyrody. Realizowaniu tego zadania powinna sprzyjać reforma systemu edukacji, której bodaj najważniejszą składową [1, 2] jest reforma programowa, postulująca zasadniczą zmianę podejścia do nauczania i wychowywania w szkole. „Nowa” podstawa programowa w nauczaniu

przyrody jest przedstawiona w [1]. Zawarte w podstawie programowej zmiany m.in. wymagają od nauczyciela poszukiwania na rynku wydawniczym książek i innych wydawnictw pomocniczych, które w pełny sposób zaspokoją potrzeby edukacyjne, tak by lepiej uczniów uczyć i lepiej niż to było dotychczas przygotować ich do egzaminów zewnętrznych. Nauczanie przyrody powinno przede wszystkim zachęcić młodego człowieka do interesowania się

naukami przyrodniczymi. Zadania programowe wg nowych podstaw programowych nie będą łatwe do zrealizowania, ponieważ, podobnie jak i przy realizacji innych przedmiotów, będą wymagały określonych nakładów finansowych.

Charakterystyka „starej” i „nowej” podstawy programowej w nauczaniu przyrody w szkole podstawowej

Cele edukacyjne oraz treści z zakresu chemii w „starej” podstawie programowej

„Stara” podstawa programowa [3] obowiązywać będzie w szkołach podstawowych jeszcze do roku szkolnego 2011/2012. Stawiane były w niej jako najważniejsze następujące cele edukacyjne:

- a) zainteresowanie światem, jego różnorodnością, bogactwem i pięknem,
- b) zrozumienie zależności istniejących w środowisku przyrodniczym,
- c) zdobycie umiejętności obserwacji zjawisk przyrodniczych i dokonywanie ich opisu,
- d) poznanie współzależności pomiędzy człowiekiem i środowiskiem,
- e) poznanie zachowań sprzyjających bezpieczeństwu ludzi i zachowaniu środowiska przyrodniczego,
- f) wyrobienie poczucia odpowiedzialności za środowisko.

Do głównych zadań szkoły natomiast należy dostarczenie odpowiedniej wiedzy uczniom na dany temat, umożliwienie obserwacji otaczającego środowiska, przeprowadzanie prostych ćwiczeń i doświadczeń pobudzających wyobraźnię młodego człowieka, a także pobudzenie wrażliwości na piękno świata i kształtowanie postawy szacunku dla przyrody.

W wyniku tych działań uczeń na końcowym etapie edukacji przyrodniczej w szkole podstawowej miał być ukształtowany ekologicznie, miał umieć posługiwać się mapami, wykresami, tabelami, orientować się w terenie, postrzegać całościowo otaczającą go rzeczywistość przyrodniczą, a także posiadać umiejętność właściwego korzystania z dostępnych źródeł wiedzy i rozwijać swoje zainteresowania naukami przyrodniczymi.

Jeżeli chodzi o elementy chemii w „starej” podstawie programowej [3], to jest ich niewiele. Można je zebrać w cztery grupy:

1. Właściwości różnych substancji i ich zastosowanie:
 - a) Metale i niemetale,
 - b) Mieszanki jednorodne i niejednorodne,
 - c) Woda i roztwory wodne, rozpuszczanie i krystalizacja,
 - d) Właściwości materii o różnych stanach skupienia,
 - e) Przemiany chemiczne znane z życia codziennego (spalanie, korozja).
2. Kinetyczno-molekularny model budowy materii, rozmiary molekuł, oddziaływania międzymolekularne.
3. Wpływ człowieka na środowisko przyrodnicze.
4. Wpływ środowiska na zdrowie człowieka:

- a) Substancje szkodliwe i ich wpływ na organizm człowieka,
- b) Rola wody, powietrza, gleby, ich odtwarzalność, czystość i skażenie.

Cele edukacyjne oraz treści z zakresu chemii w „nowej” podstawie programowej

„Nowa” podstawa programowa w nauczaniu przyrody [1] obowiązywać będzie od roku szkolnego 2012/2013 i obejmie na początku tylko uczniów klas IV szkoły podstawowej. Jej główne cele edukacyjne to:

- a) Zaciekawienie światem przyrody, które powinno odbywać się poprzez samodzielne poszukiwanie przez ucznia odpowiedzi na pytania: „dlaczego?”, „co się stanie, gdy?”,
- b) Stawianie hipotez na temat zjawisk i procesów zachodzących w przyrodzie oraz ich weryfikacja, dzięki temu uczeń powinien przewidywać przebieg niektórych zjawisk i procesów, powinien sam według instrukcji przeprowadzać i opisywać proste doświadczenia,
- c) Praktyczne wykorzystanie wiedzy przyrodniczej, co pozwala uczniowi na rozpoznawanie sytuacji zagrażających życiu oraz podejmowanie działań zwiększających bezpieczeństwo własne i innych,
- d) Poszanowanie przyrody, uczeń powinien działać na rzecz ochrony przyrody i dorobku kulturowego społeczności,
- e) Nabycie umiejętności prowadzenia obserwacji, dokonywania pomiarów i wykonywania doświadczeń, pozwalających na samodzielne korzystanie z różnych źródeł informacji, nabycie umiejętności przez ucznia korzystania z technologii informacyjno-komunikacyjnych, przetwarzania i zapisywania wyników dokonywanych pomiarów i badań.

Główne zadania szkoły zarówno w przypadku „starej” [3], jak i „nowej” [1] podstawy programowej są takie same, poza jednym wyjątkiem, według „nowej” podstawy uczeń powinien wszelkie badania prowadzić sam. Stanowi to poważne wyzwanie, ponieważ oznacza to, że szkoła powinna być wyposażona w niezbędne pomoce dydaktyczne.

W „nowej” podstawie programowej [1] znajduje się znacznie więcej treści z zakresu chemii, należą do nich:

1. Obserwacje, doświadczenia przyrodnicze i ich modelowanie, obejmujące treści dotyczące:
 - a) Zjawisk atmosferycznych zachodzących w Polsce,
 - b) Stanów skupienia wody, badania doświadczalnego zjawisk: parowania, skraplania, topnienia i zamarzania wody,
 - c) Drobin (molekuły) jako elementu budowy materii oraz prezentacji za pomocą modelu drobinowego trzech stanów skupienia,
 - d) Składu materii tworzących różne substancje i ich mieszaniny,
 - e) Dyfuzji - czyli ruchu drobin w gazach i cieczach,
 - f) Rozszerzalności cieplnej ciał stałych, cieczy i gazów.

2. Treści dotyczące relacji pomiędzy człowiekiem a środowiskiem, obejmujące:
 - a) Prowadzenie obserwacji i doświadczeń wykazujących zanieczyszczenia najbliższego otoczenia (powietrza, wody, gleby),
 - b) Kształtowanie odpowiednich zachowań w domu, w szkole, w miejscu zabawy na stan środowiska,
 - c) Działania sprzyjające środowisku przyrodniczemu,
 - d) Niekorzystne zmiany na środowisko wynikające z działalności człowieka,
 - e) Pozytywny i negatywny wpływ środowiska na zdrowie człowieka.
3. Treści dotyczące właściwości substancji, a w szczególności:
 - a) Właściwości prostych substancji (woda, sól, cukier) i ich mieszanin występujących w otoczeniu ucznia,
 - b) Masy i objętości ciał wykonanych z różnych substancji,
 - c) Wpływu czynników, takich jak woda, powietrze, temperatura, na przedmioty zbudowane z różnych substancji,
 - d) Wpływu różnych substancji i ich mieszanin na wzrost i rozwój roślin na podstawie doświadczeń,
 - e) Segregacji odpadów, przetwarzania ponownego odpadów przy wykorzystaniu właściwości substancji wchodzących w skład tychże odpadów.
4. Wiedzy na temat funkcjonowania organizmu człowieka:
 - a) Tlen - jako czynnik niezbędny w procesie oddychania, reakcje spalania, produkty spalania i oddychania: dwutlenek (ditlenek) węgla, para wodna.
5. Wprowadzenie do zagadnienia zdrowotności człowieka:
 - a) Wpływ alkoholu, nikotyny i substancji psychoaktywnych na zdrowie człowieka. Propozycje asertywnych zachowań w przypadku presji otoczenia.
6. Przemiany substancji, obejmujące:
 - a) Przykłady przemian odwracalnych: topnienie, krzepnięcie i nieodwracalnych: ścinanie białka, korozja,
 - b) Rozpuszczanie a topnienie - różnice czynników wpływających na rozpuszczanie substancji,
 - c) Czynniki wywołujące topnienie i krzepnięcie, parowanie i skraplanie,
 - d) Mieszanki jednorodne i niejednorodne, sporządzania mieszanin,
 - e) Sposoby rozdzielania mieszanin jednorodnych i niejednorodnych.

Wyraźnie widać, że ilość zagadnień z zakresu chemii jest o wiele większa w „nowej” podstawie programowej, co z pewnością bardzo ucieszy nauczycieli uczących chemii na kolejnych szczeblach edukacji. Uważamy, że jest to dobra zmiana, ponieważ dzięki niej zagadnienia przerobione na lekcjach przyrody w ciągu trzech lat szkoły podstawowej znacznie ułatwią rozpoczęcie nauczania chemii w gimnazjum [1].

Kilka uwag na temat programów nauczania przyrody w klasach IV-VI szkoły podstawowej

„Nowa” podstawa programowa nauczania przyrody [1] to nowe spojrzenie na przedmioty przyrodnicze oraz na treści

i umiejętności, jakie powinien przyswoić sobie i opanować uczeń w cyklu edukacyjnym. Przedmiot przyroda łączy w sobie treści geograficzne i biologiczne z uwzględnieniem elementów fizyki i chemii, a pojawił się po reformie szkolnictwa w 1997 roku [4]. Pedagodzy pracujący nad tą reformą zauważyli, że nauczanie w szkole podstawowej każdego z tych przedmiotów osobno jest nieefektywne. Brak było powiązań i połączeń między tymi przedmiotami, zbyt mała liczba godzin tygodniowo, przy jednoczesnym podkreślaniu ważności każdego z tych przedmiotów przez nauczycieli, powodowała niechęć uczniów do nauki. Dlatego też stworzono nowy przedmiot, którym stała się przyroda. Nauczanie tego przedmiotu jest bardzo ważne, ponieważ uczeń może określić swój stosunek do przyrody traktowanej całościowo [5].

Nauczyciel może decydować - podobnie jak było dotychczas - o tym, wg jakiego programu nauczania będzie uczył. Najważniejsze jest to, aby wybrany przez nauczycieli program był zgodny z podstawą programową ustaloną przez Ministerstwo Edukacji Narodowej. W szczególności nauczyciel będzie mógł:

1. Wybrać program nauczania spośród przedstawionych i zatwierdzonych do użytku szkolnego przez Ministerstwo Edukacji Narodowej [5, 6], stosownie do odpowiednich rozporządzeń MEN [7, 8].
2. Opracować własny program samodzielnie i po zatwierdzeniu realizować jako program autorski (opracowany np. wg koncepcji przedstawionych w [9]).

Przy wyborze programu nauczania należy wziąć pod uwagę to, czy przedmiot ten będzie nauczany przez jednego nauczyciela - co daje możliwość lepszego kontaktu z uczniami oraz wzbogaca umiejętności metodyczne nauczyciela, co jest jednak możliwe tylko w małych placówkach - czy też nauczanie przyrody prowadzone będzie przez kilku nauczycieli. Zobowiązuje to wtedy tychże nauczycieli do stałej współpracy przy ustalaniu wspólnych kryteriów oceniania, dzieleniu się doświadczeniami w sprawie określania metod i strategii nauczania oraz przygotowania odpowiednich środków dydaktycznych.

Autorzy niniejszej publikacji uważają, że program nauczania przyrody powinien być tak dobrany, by uwzględnił stosunek człowieka do szeroko przyjętej przyrody, zwracał uwagę na przeżycia, doświadczenia, wiedzę oraz możliwości kształtowania odpowiednich postaw. Program powinien też ukierunkowywać ucznia na wszechstronny rozwój jego indywidualnych uzdolnień i zainteresowań. Powinien także skłaniać młodego człowieka do podejmowania działań wymagających współpracy i poszukiwań. Działania te powinny być powiązane z życiem i najbliższym środowiskiem.

Obecnie do użytku szkolnego przez Ministerstwo Edukacji Narodowej jest dopuszczonych 29 programów nauczania przyrody [9]. Generalnie, w programach „urzędowych” nauczania przyrody mało mówi się o eksperymentach, wycieczkach, „zielonych szkołach”, natomiast duży nacisk położono na przekazywanie wiedzy, najczęściej w sposób werbalny i ewentualnie w pracowniach tego przedmiotu.

Po przeanalizowaniu przedstawionych w [2] programów ustaliliśmy, iż najlepszym z nich, naszym zdaniem, jest program [5]. Jego najważniejszymi zaletami, które naszym zdaniem zdecydowały o jego wyborze, są:

- a) zgodność programu nauczania z założeniami Ministerstwa Edukacji Narodowej,
- b) dostosowanie przez autorów treści nauczania do wieku i możliwości uczniów na danym poziomie kształcenia, tak aby uczeń mógł bezpiecznie poruszać się w otaczającym go środowisku,
- c) stopniowanie trudności,
- d) duży nacisk położono na propozycję doświadczeń i obserwacji, które każdy uczeń może samodzielnie wykonać,
- e) wprowadzenie różnych źródeł wiedzy przyrodniczej,
- f) program uczy myślenia przyrodniczego, mającego na celu rozwijanie ciekawości i aktywności badacza,
- g) wspólne przenikanie wiedzy z zakresu biologii, geografii, fizyki oraz chemii, co umożliwi rozumienie tego przedmiotu jako całości z wyeksponowanymi zależnościami przyczynowo-skutkowymi.

Program ten zawiera takie elementy chemii, jak:

- Dział Powietrze, a w nim treści: świat materii, ciała fizyczne, substancje chemiczne, model budowy gazu, właściwości gazu, dyfuzja, przemiany fizyczne i chemiczne, obieg tlenu i dwutlenku (ditlenku) węgla w przyrodzie, fotosynteza i oddychanie, zanieczyszczenia powietrza, procesy parowania, znaczenie tlenu w przyrodzie.
- Dział Woda, a w nim treści: budowa i właściwości cieczy, woda jako rozpuszczalnik, woda w atmosferze, skutki i źródła zanieczyszczenia wody, oczyszczanie ścieków, roztwory wodne w przyrodzie, stężenia roztworów.
- Dział Skąły i gleby, a w nim treści: budowa i właściwości ciał stałych, wykorzystanie właściwości ciał stałych, masa i gęstość ciała, model budowy atomu, podział surowców mineralnych, przetwarzanie odpadów.

Jak widać, treści te pozwalają uczniowi po ukończeniu nauki w szkole podstawowej bez trudności zacząć przyswajając sobie treści nauczania z zakresu chemii w pierwszej klasie gimnazjum [1].

Kilka uwag o dostępnych na rynku wydawniczym podręcznikach do nauczania przyrody

Obecnie na rynku wydawniczym można znaleźć - jak obliczyliśmy - 20 gotowych zestawów (63 podręczniki) do nauczania przyrody w klasach IV, V i VI szkoły podstawowej. Wszystkie te podręczniki otrzymały aprobatę Ministerstwa Edukacji Narodowej [10].

O wyborze podręcznika decyduje nauczyciel uczący danego przedmiotu. Zdaniem autorów niniejszej pracy, podręcznik taki powinien skutecznie pomagać uczniowi w stawianiu pierwszych kroków na nowym etapie edukacyjnym, a także skutecznie pomagać w osiąganiu zaplanowanych celów dydaktycznych, takich jak:

1. Wyrobienie u uczniów pozytywnych nawyków - samokształcenia, pracowitości i umiejętności dokonywania samooceny.

2. Pobudzenie zainteresowań otaczającym nas światem.
3. Nauczenie kluczowych umiejętności, takich jak:
 - a) Planowanie i prowadzenie obserwacji,
 - b) Rozpoznawanie prawidłowości w przebiegu zjawisk,
 - c) Dostrzeganie związków przyczynowo-skutkowych,
 - d) Ocenianie wpływu działalności człowieka na środowisko, rozpoznawania skutków tej działalności,
 - e) Posługiwania się źródłami informacji,
 - f) Stosowania modeli do wyjaśniania zjawisk,
 - g) Stosowania wiedzy w praktyce.

Analizując dostępne na rynku wydawniczym podręczniki, braliśmy pod uwagę następujące kryteria, które można byłoby nazwać „podstawowymi cechami dobrego podręcznika”:

- zgodność z podstawą programową,
- poprawność merytoryczną,
- poprawność języka dostosowaną do poziomu i wieku ucznia,
- logiczny układ materiału oraz wykorzystanie wniosków z poprzedniego działu w kolejnym dziale,
- dostosowanie użytych środków, takich jak: mapa, tabele, rysunki do poziomu ucznia,
- odpowiednie wyważenie ilości materiału, poświęconego odpowiednim tematom,
- logiczny podział materiału na poszczególne lata z uwzględnieniem rozwoju intelektualnego dziecka, który na każdym kolejnym poziomie kształcenia będzie rozwijał jego ciekawość i chęć poznania świata.

Analizując podręczniki według ww. kryteriów, autorzy niniejszej pracy doszli do wniosku, że najlepszym aktualnie podręcznikiem jest [11]. Według naszego rozeznania, tj. w kręgu nauczycieli przyrody, z którymi mamy kontakt, około 90% z nich korzysta z tego podręcznika. Wymienia się aż 7 zasadniczych powodów, dla których nauczyciele wybierają właśnie tę serię:

1. Potrafi zainteresować uczniów lekcją:
 - to podręcznik do przyrody, którego tekst jest w pełni dostosowany do wieku uczniów,
 - treść podręcznika zawiera tylko niezbędne informacje w ilości, jaką uczeń szkoły podstawowej jest w stanie przyswoić,
 - nie ma tu wiadomości podanych w encyklopedyczny sposób,
 - tekst pisany jest prostymi, niezawiłymi zdaniami, które są zrozumiałe również dla słabszych uczniów,
 - zawiera 20 wyjątkowych infografik, ilustrujących kluczowe zagadnienia z podręcznika.
2. skutecznie aktywizuje uczniów, ponieważ:
 - zawiera pomysły na proste, samodzielne obserwacje,
 - zawiera 21 ćwiczeń odwołujących się do wiadomości z Internetu, atlasu, encyklopedii, zwiększa zainteresowanie uczniów lekcjami,
 - zawiera 31 „spróbuj” - czyli pytań aktywizujących, które pomagają w poszerzaniu wiedzy i kształtowaniu umiejętności.
3. Seria wydawnicza do podręcznika [11] zawiera bezpłatny słowniczek „Przyroda od A do Z” dla klas IV-VI, który jest dodawany bezpłatnie do każdego

podręcznika [11], np. dla klasy IV, pomaga uczniom samodzielnie uporządkować wiedzę oraz zawiera 197 haseł, które uczniowie poznają w ciągu swej nauki w szkole podstawowej.

4. Zawiera wiele pomysłów na interesujące lekcje terenowe, które:

- można przeprowadzić nawet w pobliskim parku lub na skwerze,
- gotowe scenariusze lekcji w terenie z „Książki nauczyciela” [12] - która jest przekazywana gratis nauczycielom korzystającym z serii wydawnictw stanowiących komplet pomocy dydaktycznych z [11] - dają wiele możliwości łatwego ich przeprowadzenia.

5. Dodatkowo „Zeszyty ucznia” [13] i ilustrowany atlas „Świat przyrody” [14], wchodzące w skład kompletu dydaktycznego z [11], pomagają skutecznie kształcić w rozwijaniu pożądaných umiejętności.

Nie ma potrzeby kupowania dodatkowego zeszytu przedmiotowego. „Zeszyt ucznia” [12], stanowiący komplet pomocy dydaktycznych z [11], jest połączeniem tradycyjnego zeszytu ćwiczeń z zeszytem przedmiotowym. Posiada dostatecznie dużo wolnego miejsca na notatki z lekcji. Zeszyt ćwiczeń zawiera:

- 126 sprawdzonych w praktyce szkolnej ćwiczeń. Przede wszystkim kształtują one umiejętności, między innymi:
 - a) odczytywania i analizowania danych z tabel, wykresów i diagramów,
 - b) korzystania z map,
 - c) rozumienia tekstu i wiele innych umiejętności, niezbędnych na sprawdzianie po VI klasie, a w szczególności:
 - 12 różnorodnych form ćwiczeń i zadań, np. krzyżówek, rebusów, tabel, schematów, pytań otwartych, tekstów z lukami, labiryntów,
 - 6 ciekawych ćwiczeń terenowych, które kształtują umiejętność obserwacji przyrody najbliższej okolicy oraz uczących odpowiedzialności za środowisko.
6. Podręczniki zawierają wiele gotowych form podsumowania wiadomości, m.in. w podręczniku znajdują się:
- a) podsumowania „czy już wiesz?” w formie pytań i „to wiem” w formie odpowiedzi po każdym rozdziale,
 - b) 7 gier edukacyjnych podsumowujących wiedzę. Ponadto w załączniku „Testy i ćwiczenia” dołączonej do „Książki nauczyciela” [12] jest zamieszczonych:
 - a) 7 gotowych testów w dwóch wersjach A i B wraz z kartotekami odpowiedzi,
 - b) 2 sprawdziany semestralne, które pozwalają na skrupulatne kontrolowanie wiedzy i umiejętności uczniów,
 - c) podsumowujące karty pracy w zeszycie ucznia, które dodatkowo urozmaicają lekcje,
 - d) 30 kart pracy z „Książki nauczyciela” [12], które umożliwiają podsumowanie poszczególnych fragmentów lekcji.
7. Seria wydawnicza [11-14] zawiera atlas do przyrody [14] skorelowany z podręcznikiem [11]. Atlas [14] ilustruje treści przyrodnicze zarówno biologiczne, jak

i geograficzne. Ułatwia prowadzenie lekcji w terenie, gdyż zawiera klucze do oznaczania roślin i zwierząt, pomocne w rozpoznawaniu poszczególnych gatunków.

Metody aktywizujące w nauczaniu przyrody

W „nowej” podstawie programowej w nauczaniu przyrody [1] kładzie się nacisk na prowadzenie poprawnego metodycznie procesu dydaktycznego, a w szczególności uczniowie mają nie tylko wiedzieć czy też zapamiętać wiadomości, ale także je rozumieć.

Współcześnie na lekcjach przyrody dzieci:

1. aby wiedzieć - muszą: nazywać, definiować, wymieniać, rozpoznawać itp.,
2. aby rozumieć - muszą: streścić, wyjaśnić, zilustrować, rozróżnić itp.,
3. aby stosować wiadomości - muszą: rozwiązać, skonstruować, zastosować, porównać itp.,
4. aby umieć rozwiązywać problemy - muszą: dowieść, przewidzieć, zanalizować, wykryć, ocenić, zanalizować itp.

Dla osiągnięcia ww. celów nauczyciel powinien stosować w nauczaniu szereg metod aktywizujących. Odpowiednia metoda to nic innego jak sposób postępowania przy zdobywaniu wiadomości i umiejętności, nadający się do stałego powtarzania. Wybór odpowiedniej metody nauczania zależy głównie od tematu lekcji, wieku uczniów, poziomu wiedzy uczniów, a także od zaplecza dydaktycznego szkoły. Główną cechą metod aktywizujących jest przewaga czynności uczniów nad czynnościami nauczyciela. Właściwie do najczęściej stosowanych metod aktywizujących, jakie można - zdaniem autorów niniejszej pracy - zastosować w dydaktyce elementów chemii w nauczaniu przyrody, można zaliczyć [15-18]:

1. Wykład

Może stać się on metodą aktywizującą, o ile nauczyciel będzie omawiał dane zagadnienie w sposób dynamiczny, zmieniając ton głosu, dzięki czemu skupi uwagę uczniów. Czas wykładu nie powinien przekraczać 15÷20 minut. Po wykładzie należy z uczniami podsumować treść, wysłuchać opinii wszystkich uczniów na dany temat.

2. Praca z tekstem

Aktywna praca z tekstem musi polegać na przejściu przez kilka etapów:

- a) Uświadomienie uczniom celu czytania danego tekstu,
 - b) Analizę tekstu,
 - c) Właściwe czytanie tekstu, poszukiwanie odpowiednich informacji, formy zapisu notatki.
3. Pomoce wizualne

Na pomoce wizualne przede wszystkim składają się filmy, przeźrocza, programy komputerowe, modele przestrzenne, obrazy, plakaty, mapy, tablice, plansze itp. Dzięki temu uczniowie mogą wzrokowo zdobyć aż 75% wiedzy. Należy pamiętać o tym, aby filmy edukacyjne nie były dłuższe niż 10 minut, ponieważ zbyt długie powodują znużenie ucznia oglądanym obrazem. Nie należy też skupiać uwagi uczniów na zbyt wielu elementach na raz, gdyż spowoduje to chaos i w gruncie rzeczy uczeń nie zapamięta nic z prezentowanych obrazów.

4. Pytania i odpowiedzi

Jest to metoda, która może być stosowana we wszystkich fazach lekcji: wstępnej diagnozy przyrostu wiedzy, podsumowującej i ewaluacji wiedzy. Może być ona stosowana zarówno w formie pisemnej, jak i ustnej. Pytania oprócz nauczyciela powinni zadawać również uczniowie. Pytania mogą spełniać funkcje oceniające, wspomagające, diagnozujące i kontrolujące.

5. Dyskusja

Metoda ta polega na wymianie zdań, opinii, myśli czy poglądów ucznia bądź grupy uczniów na dany temat. Jest sztuką polegającą na wypracowaniu wspólnego stanowiska z zachowaniem szacunku dla przekonań innych.

Przykłady technik prowadzenia dyskusji:

- a) Dyskusja konferencyjna - stosowana wśród uczniów starszych, gdy zachodzi konieczność przeanalizowania jakiegoś obszernego zagadnienia,
- b) Dyskusja panelowa - „Gdyby ode mnie zależało...”, „Gdyby to była moja decyzja...”. Cechą charakterystyczną tego rodzaju dyskusji jest istnienie dwóch grup: dyskusyjnej i słuchającej,
- c) Dyskusja w formie debaty „za i przeciw” - stosowana najczęściej przy omawianiu kontrowersyjnego tematu, na który uczestnicy mają wyraźnie odmienne stanowiska. Główny cel tej dyskusji polega na prezentacji własnych poglądów w sposób przyjazny i kulturalny,
- d) Dyskusja punktowana to metoda, która polega na ocenie zarówno wypowiedzianych przez uczniów treści merytorycznych, jak i zachowania się podczas wymiany myśli (stosowanie punktów dodatnich i ujemnych). Dyskusję tę można traktować jako alternatywę wobec tradycyjnego odpytywania uczniów,
- e) Dyskusja okrągłego stołu - polega na swobodnej wymianie poglądów między uczniami a nauczycielem, a także między samymi uczniami. Tę wymianę myśli charakteryzuje swoboda wypowiedzi.

6. „Burza mózgów”

Jest to metoda zespołowego wytwarzania pomysłów, rozwiązywania problemów, np. na tablicy uczniowie zapisują wszystkie pomysły, jakie przyjdą im do głowy w celu rozwiązania omawianego problemu, nawet takie, które wydają się być bardzo absurdalne. W drugiej fazie nauczyciel wraz z całą klasą eliminuje po kolei niektóre rozwiązania i pozostawia tylko te, które są najwłaściwsze do rozwiązania konkretnego problemu.

7. Metody „aktywności kreatywnej”

Metody te mogą być wykorzystane w następujący sposób:

- a) Kreatywne pisanie (np. rozprawka, opowiadanie, reportaż na kontrowersyjne i prowokacyjne tematy),
- b) Kreatywne działanie (zaplanowanie akcji, projektów, happeningu) np. poprzez:
 - akcje tematyczne (m.in. przemeblowanie klasy, plakat),
 - akcje paradoksalne (m.in. świat według reklam),
 - działania (spontanicznie według terminarza wydarzeń).
- c) Kreatywne działania poprzez ćwiczenia, zabawy jako środka wyrazu stanów emocjonalnych,

d) Kreatywne mówienie (ćwiczenia i zabawy rozwijające ekspresję werbalną),

e) Kreatywne myślenie (rozwiązywanie określonego problemu).

8. Odgrywanie ról

Jest to metoda charakterystyczna dla dziecięcych zabaw „na niby”. Spełnia ona dwa ważne zadania. Umożliwia badanie osobistego doświadczenia poprzez obeerzenie siebie w sytuacji życiowej, a także pozwala lepiej poznać świat widziany z perspektywy innej osoby.

9. Drama

Jest to odmiana metody opisanej powyżej i polega na utożsamianiu się z określoną postacią, którą przydzielił nauczyciel. Bardzo mile widziane są rekwizyty przygotowane przez uczniów. Drama rozwija kreatywność ucznia, zachęca do działania, potwierdza opinię, że nauczanie przez przeżywanie podnosi znacznie skuteczność kształcenia.

10. Symulacja

Jest to metoda polegająca na naśladowaniu rzeczywistości. Ideą jej jest doskonalenie zdobytych umiejętności oraz uczenie się na wcześniej popełnianych błędach. Należy uzmysłowić uczniom, że trening jest zasadniczym mechanizmem osiągnięcia wysokiej sprawności w działaniu. Należy uświadomić dzieciom, że nie ma umiejętności gotowych, że należy powtarzać, powtarzać... Dobrze dobrane tematy uczą umiejętności życiowych, operacyjnych, zaradności oraz śmiałości. Każda symulacja wymaga podsumowania zebranego doświadczenia. Nauczyciel powinien mieć przygotowane pytania testujące emocje, wrażenia i opinie.

11. Mapy mentalne

To metoda polegająca na wizualnym opracowaniu problemów z wykorzystaniem rysunków, obrazków, zdjęć, wyrazów, haseł itp. Mapy mentalne ilustrują spiralność i złożoność myślenia i symultanicznego przebiegu procesów oraz występowania problemów. Punktem rozpoczynającym może być dowolny złożony problem.

12. Karty dydaktyczne

Metoda ta umożliwia pełną indywidualizację nauczania, dostosowaną do tempa pracy i stopnia trudności każdego z uczniów. Jest ona bardzo efektywna, ale też i bardzo pracochłonna, ponieważ wymaga od nauczyciela opracowania na kartach odpowiedniej dawki wiadomości oraz zadań do samodzielnego rozwiązania przez ucznia o różnym stopniu trudności. Nauczyciel powinien chodzić od ucznia do ucznia i pomagać zrozumieć treści oraz zachęcać ucznia do samodzielnego rozwiązywania zadań zawartych na karcie pracy.

13. Praca w grupach

Metoda ta w głównej mierze uczy kooperacji, respektowania przyjętych przez grupę zasad i dyscypliny, pozwala na doskonalenie kompetencji komunikacyjnych, ułatwia aktywizację wszystkich uczniów oraz działa wzajemnie inspirująco. Klasę należy podzielić na grupy kiluosobowe, podziału na grupy najlepiej dokonać w sposób przypadkowy. W ramach danej grupy uczniowie

mają do wykonania określone zadania. W każdej grupie można wyróżnić funkcje:

- a) Uczniowie mogą mieć nieokreślone role (wszyscy pracują na równych prawach),
- b) Wszyscy pracują na równych prawach, plus jedna osoba jest wyznaczona do kontaktu z nauczycielem,
- c) Każda osoba w grupie pełni jakąś funkcję.

14. Wizualizacja

To metoda wykorzystująca umiejętność kreowania w myślach obrazów rozmaitych stanów rzeczy. To trening wyobraźni i praca na wyobraźniach stanów przeszłych, aktualnych i przyszłych, dla ich lepszego pamięciowego opracowania lub dokonywania nowych interpretacji i rekonstrukcji doświadczenia. Wizualizacja jest techniką lepszego zapamiętywania liczb i wielkości.

15. Metoda metaplanu

Jest to plastyczny zapis dyskusji, prowadzonej przez uczestników, dyskutujących na dany temat, tworzących plakat, na którym powinny znaleźć się trzy sformułowania: „jak było?”, „jak jest?”, „jak być powinno?”. Uczniowie zapisują odpowiedzi na te pytania, a następnie jedna osoba z grupy prezentuje plakat. W trakcie tej prezentacji nauczyciel nie ingeruje w wypowiedzi ucznia. Nauczyciel zbiera plakaty z wnioskami uczniów, przykleja je na tablicy i otwiera dyskusję, której celem ma być przewartościowanie zaproponowanych wniosków, ustalenie wniosków końcowych i ich zapisanie.

16. „Gwiazda pytań”

Jest to najprostsza technika planowania zmian, której istota polega na szukaniu odpowiedzi na pytania rozmieszczone na tablicy w formie gwiazdy (gdzie? jak? po co? kto? kiedy? co?). Podstawowym pytaniem jest pytanie: po co? - jest to pytanie o uzasadnienie tego, co chcemy zmienić, pozostałe pytania są tylko jego konsekwencją. Jeśli potrafimy odpowiedzieć na pytanie podstawowe, to przechodzimy do kolejnych.

17. Metody gier dydaktycznych

Metody te uczą racjonalnego podejmowania decyzji na podstawie analizy różnych sytuacji i czynników na nie wpływających. Jest to głównie dobra zabawa połączona z nauką. Oto przykładowe gry: chemino, „tor przeszkód”, puzzle, krzyżówki, rebusy, „worek niespodzianek” i „cztery rogi”.

18. Zajęcia terenowe

Są to zajęcia odbywające się poza budynkiem szkoły, które umożliwiają wykorzystanie środowiska jako źródła wiedzy, nie tylko ułatwiają uczniowi zrozumienie przemian dokonujących się we własnym kraju, ale jednocześnie przysposabiają go do udziału w życiu praktycznym, gospodarczym i społecznym. Sprzyjają kształtowaniu społecznej postawy ucznia. Zajęcia terenowe można podzielić na:

- a) Lekcje w terenie - to zajęcia odbywające się na jednej lub dwóch jednostkach lekcyjnych, wiążące się z bieżąco realizowanymi zagadnieniami programowymi i obejmujące kolejny, wynikający z planu dydaktycznego materiał nauczania,

- b) Ćwiczenia w terenie - to dłuższe zajęcia obejmujące kompleks zagadnień dotyczących danego środowiska, dostępnych dla ucznia na określonym poziomie nauczania,
- c) Wycieczka - to celowe, planowe, odpowiednio kierowane wyjście lub wyjazd uczniów poza teren szkoły w celu poznania środowiska w ujęciu krajoznawczym i rekreacyjnym,
- d) Ścieżki dydaktyczne - na których uczniowie korzystają ze sprzętu pomiarowego, atlasów, kluczy do oznaczania roślin i zwierząt, robią pomiary, zapisują wyniki i wyciągają wnioski.

Jest to metoda bardzo lubiana przez uczniów, ponieważ ułatwia im:

- a) poznanie wybranych metod pracy w terenie,
- b) poznanie najbliższego środowiska,
- c) rozwijanie ważnych umiejętności, takich jak: koncentrowanie uwagi na określonych elementach przyrody ożywionej i nieożywionej, dokonywanie samodzielnych obserwacji, posługiwanie się sprzętem terenowym, organizowanie własnej pracy oraz współpracowanie z zespołem.

19. „Rybi szkielet”

Metoda ta służy poszukiwaniu przyczyn powstania danego problemu, planowania działań, które mają dać określone wyniki.

20. Doświadczenia

Przy tej metodzie ważne jest, aby uczniowie w dużej mierze pracowali samodzielnie według instrukcji opracowanej przez nauczyciela, która powinna być zrozumiała i poprzedzona wyjaśnieniami. Metoda umożliwia uczniom wykonanie określonych eksperymentów, które mają służyć do zilustrowania poznanych wcześniej praw czy zasad lub też do uogólnienia poznanych zjawisk. Metoda ta aktywizuje myślenie produktywnie i reproduktywnie. Zaletą metod laboratoryjnych jest to, że ułatwiają one dzieciom bezpośrednio i zarazem skutecznie poznawanie rzeczywistości. Wymagają one od nauczyciela wielu umiejętności, np. przeprowadzanie próbnego eksperymentu i odpowiedniego przygotowania uczniów do przeprowadzenia ćwiczeń. Metody oparte na działalności praktycznej uczniów polegają na celowości racjonalnego łączenia wiedzy z czynnościami praktycznymi. W nauczaniu przyrody wiele tematów można zrealizować, działając tą metodą. Uczniowie wykazują więcej aktywności i samodzielności niż podczas pokazu, kiedy są tylko obserwatorami.

Są to najczęściej wykorzystywane przez nauczycieli metody aktywizujące. Podsumowując, należy odpowiedzieć sobie na pytanie, czy warto pracować metodami aktywizującymi. Na pewno tak, ponieważ:

- a) zwiększają one skuteczność nauczania i uczenia się,
- b) zwiększają umiejętność organizowania pracy własnej i innych,
- c) zwiększają umiejętność współpracy i komunikacji w grupie,

- d) zwiększając możliwość twórczego rozwiązywania problemów, czyli zwiększając motywację uczniów do działania,
- e) integrują wiedzę z wielu przedmiotów,
- f) są to zajęcia interesujące i ciekawe.

Przykładowe konspekty lekcji przyrody zawierające elementy chemii z wykorzystaniem metod aktywizujących

Niewątpliwie najważniejszą rolę w nauczaniu przyrody z elementami chemii - naszym zdaniem - będzie odgrywać metoda polegająca na wykorzystaniu doświadczeń, ważna jest także metoda zajęć terenowych, gier dydaktycznych oraz „metaplanu”, „rybiego szkieletu”, a także „gwiazdy pytań”. Zasadniczą rolę będą odgrywały w dydaktyce chemii w nauczaniu przedmiotu przyroda wszelkie pomoce wizualne [14].

Niżej przedstawiamy przykładowe autorskie opracowania konspektów lekcji z wykorzystaniem kilku spośród ww. metod aktywizujących:

Temat 1: „Jak pracuje chemik?” - wykorzystanie doświadczeń z licznymi pomocami wizualnymi

1. Cele ogólne:
 - a) zapoznanie uczniów z ogólnymi zasadami bezpieczeństwa obowiązującymi w pracowni chemicznej przy wykonywaniu doświadczeń,
 - b) poznanie podstawowego szkła i sprzętu laboratoryjnego, którym posługuje się chemik.
2. Cele szczegółowe:
 - a) uczeń rozpoznaje podstawowe szkło i sprzęt laboratoryjny,
 - b) uczeń zna zasady bezpiecznego korzystania z pracowni chemicznej,
 - c) uczeń wie, jak należy zachować się w razie nagłych wypadków,
 - d) uczeń zna oznaczenia występujące na etykietach odczynników chemicznych.
3. Materiały dydaktyczne:
 - a) opakowania po odczynnikach chemicznych,
 - b) szkło laboratoryjne,
 - c) sprzęt laboratoryjny,
 - d) regulamin bhp pracowni chemicznej.
4. Metody pracy:
 - a) pokaz,
 - b) pogadanka.
5. Formy pracy:
 - a) indywidualna
6. Przebieg lekcji:
 - a) sprawy organizacyjno-porządkowe,
 - b) podanie tematu i celów lekcji,
 - c) zapoznanie uczniów z regulaminem bhp gabinetu chemicznego i szczegółowe omówienie każdego z punktów,
 - d) zapoznanie uczniów z informacjami umieszczonymi na etykietach opakowań odczynników chemicznych,

- e) zapoznanie uczniów z niebezpieczeństwami, jakie grożą uczniom w przypadku niewłaściwego użytkowania sprzętu oraz odczynników chemicznych, a także z zasadami postępowania w nagłych wypadkach,
- f) pokaz szkła i sprzętu laboratoryjnego oraz wyjaśnienie, do czego one służą.

7. Podsumowanie lekcji: „Jak pracuje chemik?”

Chemicy posługują się różnymi narzędziami pracy, najczęściej związanymi z techniką laboratoryjną (szkło laboratoryjne, sprzęt badawczy oraz odczynniki chemiczne). Właściwe użycie tych narzędzi jest warunkiem bezpiecznego eksperymentowania. Stosowane przez chemików narzędzia nie tylko ułatwiają pracę, ale często pomagają w poznaniu otaczającego nas świata i odkrywaniu rządzących nim praw. W pracy współczesnego chemika niezbędne są także komputery wykorzystywane jako aparaty badawcze, sprzęt pomiarowy oraz źródło niezbędnej informacji.

8. Zadanie domowe:

- a) napisz, do czego służy probówka i cylinder miarowy,
- b) wyjaśnij, w jakim celu na etykietach odczynników chemicznych i środków czystości umieszcza się specjalne oznaczenia.

Temat 2: Od czego zależy szybkość rozpuszczania się substancji stałych w wodzie? - wykorzystanie doświadczeń chemicznych

1. Cele ogólne:
 - a) poznanie czynników przyspieszających lub opóźniających proces rozpuszczania się substancji stałych w wodzie
2. Cele szczegółowe:
 - a) uczeń wymienia czynniki, które wpływają na przyspieszenie procesu rozpuszczania,
 - b) uczeń wymienia czynniki, które wpływają na opóźnienie procesu rozpuszczania,
 - c) uczeń uzasadnia wpływ czynników przyspieszających rozpuszczanie na podstawie ziarnistej budowy materii.
3. Materiały dydaktyczne:
 - a) książka,
 - b) odczynniki chemiczne (woda, cukier sypki i w kostkach),
 - c) sprzęt laboratoryjny (zlewki, moździerz porcelanowy, szklana bagietka).
4. Metody pracy:
 - a) doświadczenia.
5. Formy pracy:
 - a) indywidualna (jeśli klasa jest mniej liczna),
 - b) w grupie.
6. Przebieg lekcji:
 - a) sprawy organizacyjne,
 - b) przypomnienie wiadomości o roztworach (roztwór, rozpuszczalnik, rozpuszczanie),
 - c) podanie tematu i celów lekcji,
 - d) sformułowanie problemu: czy możemy przyspieszyć rozpuszczanie się substancji stałych w wodzie,
 - e) przypomnienie regulaminu bhp pracowni chemicznej,

- f) rozdanie uczniom niezbędnego sprzętu, szkła laboratoryjnego oraz odczynników,
- g) pogadanka o znanych z życia codziennego sposobach przyspieszenia zjawiska rozpuszczania,
- h) wykonanie doświadczeń.

Doświadczenie 1: Wpływ rozdrobnienia substancji na szybkość rozpuszczania

Wybieramy dwie kostki cukru. Jedną kostkę wkładamy do zlewki, a drugą do moździerza porcelanowego i rozdrabniamy. Po rozdrobnieniu przenosimy do drugiej zlewki. Obie zlewki napełniamy jednakową ilością wody. Obserwujemy, w której zlewce rozpuszczanie cukru zachodzi szybciej.

Spostrzeżenia: W zlewce, w której cukier był rozdrobniony, proces rozpuszczania zachodzi szybciej.

Doświadczenie 2: Wpływ mieszania na szybkość rozpuszczania się substancji

Do dwóch zlewek wsypujemy jednakowe ilości sypkiego cukru. Następnie do każdej ze zlewek wlewamy jednakową ilość wody. Zawartość jednej ze zlewek intensywnie mieszamy szklaną bagietką, natomiast drugą pozostawiamy w spokoju. Obserwujemy, w której zlewce rozpuszczanie cukru zachodzi szybciej.

Spostrzeżenia: W zlewce, w której zawartość mocno mieszano, cukier rozpuścił się znacznie szybciej ze względu na większy kontakt substancji rozpuszczanej z rozpuszczalnikiem.

Doświadczenie 3: Wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania się substancji

W dwóch zlewkach umieszczamy jednakowe ilości sypkiego cukru. Do jednej ze zlewek wlewamy zimną wodę, a do drugiej zlewki taką samą ilość, ale wody gorącej. Obserwujemy, w której zlewce rozpuszczanie cukru zachodzi szybciej.

Spostrzeżenia: W zlewce z wodą gorącą cukier rozpuścił się znacznie szybciej.

7. Podsumowanie lekcji: Od czego zależy szybkość rozpuszczania się substancji stałych w wodzie:

- a) zebranie spostrzeżeń uczniów z wykonanych doświadczeń oraz sformułowanie odpowiednich wniosków,
- b) zapisanie w zeszycie notatki zawierającej opis doświadczeń, wnioski, zapis czynników wpływających na przyspieszenie procesu rozpuszczania.

8. Zadanie domowe:

Podaj 5 przykładów wykorzystania procesu rozpuszczania w życiu codziennym.

Temat 3: Śmieci nasze powszednie - zajęcia w terenie

1. Cele ogólne:

- a) poznanie głównych źródeł powstawania śmieci,
- b) poznanie metod przerobu odpadów,
- c) wyrobienie w uczniach pozytywnych świadomości dotyczących segregacji odpadów.

2. Cele szczegółowe:

- a) uczeń potrafi klasyfikować i segregować odpady,
- b) uczeń zna źródła odpadów komunalnych,
- c) uczeń omawia drogę od produktu do odpadu i dalsze losy odpadu,
- d) uczeń porównuje jakość i ilość odpadów w mieście i na wsi,
- e) uczeń podaje przykłady zachowań konsumentów sprzyjające zwiększeniu ilości produkowanych odpadów, ocenia własne zachowania konsumenckie,
- f) uczeń potrafi przewidzieć konsekwencje wytwarzania coraz to większych ilości odpadów oraz proponuje działania, aby temu przeciwdziałać,
- g) analizuje i opracowuje wyniki ankiety.

3. Materiały dydaktyczne:

- a) karta pracy przygotowana przez nauczyciela, wypełniana przez uczniów podczas wycieczki po zakładzie utylizacji odpadów,
- b) materiały dotyczące działalności zakładu przygotowane przez przedstawiciela przedsiębiorstwa.

4. Metody pracy:

- a) pogadanka,
- b) wycieczka po zakładzie.

5. Formy pracy:

- a) indywidualna.

6. Przebieg lekcji:

- a) czynności organizacyjne,
- b) podanie tematu i celów lekcji,
- c) zapoznanie uczniów z zasadami bhp zakładu utylizacji odpadów,
- d) przedstawienie uczniom zasad pracy podczas wycieczki,
- e) rozdanie kart pracy,
- f) wycieczka po zakładzie z przedstawicielem i omówienie przez niego kolejnych etapów utylizacji odpadów.

Karta pracy

Imię i nazwisko:

Klasa:

Numer w dzienniku:

- 1) Na pewno wielokrotnie robiłeś(aś) zakupy samodzielnie bądź z rodzicami. Przypomnij sobie, co decydowało o wyborze określonego produktu. Wypełnij ankietę. Zaznacz te odpowiedzi, które najlepiej charakteryzują Twoje zachowania konsumenckie, a następnie zapisz dwa wnioski do ankiety.

Wybierając w sklepie towar, najczęściej zwracam uwagę

na:

- a) cenę produktu,
- b) jakość produktu pod względem wykonania,
- c) jakość produktu pod względem użytkowania,
- d) bliskość serwisu naprawczego,
- e) energochłonność produktu podczas użytkowania,
- f) długość gwarancji,
- g) opakowanie produktu (wygląd, estetyka),
- h) miejsce produkcji (produkt krajowy czy zagraniczny),
- i) datę przydatności do spożycia,
- j) wybieram produkty aktualnie najmodniejsze,

- k) wybieram produkty intensywnie reklamowane w mediach,
- l) sprzedaż w tzw. promocji,
- m) skład chemiczny produktu,
- n) zasady uczciwego handlu (np. czy przy produkcji były zatrudniane dzieci),
- o) wybieram produkty w opakowaniach zwrotnych,
- p) nie zwracam uwagi na to, czy produkt jest w opakowaniu zwrotnym,
- q) wybieram produkty, które można poddać recyklingowi,
- r) zwracam uwagę na to, czy produkt jest przyjazny środowisku,
- s) nie zwracam uwagi na to, czy produkt jest przyjazny środowisku.

Wnioski z ankiety:

- 2) Kraje wysokorozwinięte charakteryzują się tzw. syndromem konsumpcyjnym. Wyjaśnij krótko, jak rozumiesz określenie „syndrom konsumpcyjny”.
- 3) Statystyczny mieszkaniec miasta produkuje w ciągu roku średnio 400 kg śmieci, a mieszkaniec wsi 200 kg. Wytłumacz, dlaczego tak jest.
- 4) Wyjaśnij pojęcie „odpady komunalne”.
- 5) Wymień, jakie korzyści środowiskowe daje powtórne wykorzystanie (recykling) papieru, szkła i metalu.

Papier -
Szkło -
Metal -

- 6) Sformuj i zapisz 3 argumenty, którymi mógłbyś (mogłabyś) przekonać kolegę bądź koleżankę, że naprawdę warto podjąć trud segregacji odpadów już w domu.

Argument 1:
Argument 2:
Argument 3:

- 7) Wymień trzy podstawowe metody unieszkodliwiania odpadów komunalnych.
 - 8) Krótko wyjaśnij, na czym polega proces kompostowania.
7. Podsumowanie lekcji: Śmieci nasze powszednie.
- a) zebranie przez uczniów wszystkich informacji uzyskanych podczas wycieczki po zakładzie utylizacji odpadów,
 - b) ocena kart pracy.
8. Zadanie domowe:
Oblicz, ile śmieci tygodniowo wytwarza każdy członek Twojej rodziny. W tym celu:
- a) oblicz objętość domowego pojemnika na śmieci,

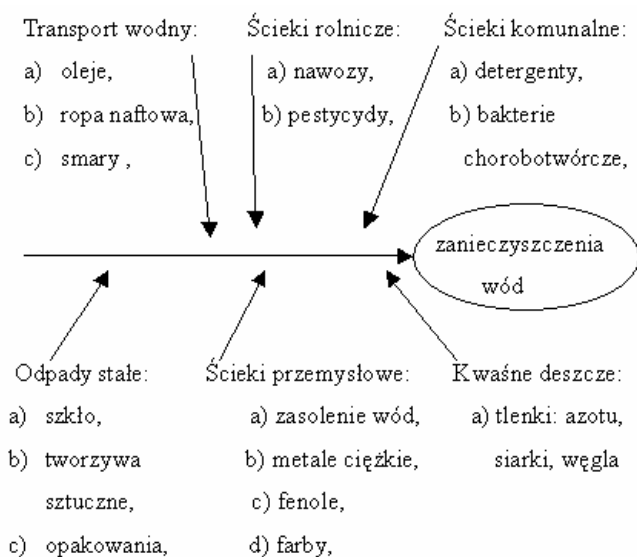
- b) policz, ile razy w tygodniu pojemnik jest pełny,
- c) pomnóż otrzymany wynik przez 7,
- d) podziel otrzymany wynik przez liczbę osób, z których składa się Twoja rodzina,
- e) zapisz odpowiedź.

Temat 4: „Alkohol - wróg czy przyjaciel człowieka?” - wykorzystanie gry dydaktycznej „cztery rogi”

1. Cele ogólne:
 - a) poznanie głównych zagrożeń wynikających z picia alkoholu,
 - b) poznanie wpływu alkoholu na poszczególne narządy organizmu ludzkiego,
 - c) poznanie asertywnych zachowań w przypadku presji otoczenia.
2. Cele szczegółowe:
 - a) uczeń potrafi wymienić zagrożenia wynikające z nadużywania alkoholu, choroby poszczególnych narządów.
3. Materiały dydaktyczne:
 - a) broszury udostępnione przez pedagoga szkolnego dotyczące alkoholu i uzależnienia tą używką,
 - b) podręcznik.
4. Metody pracy:
 - a) pogadanka,
 - b) gra dydaktyczna „cztery rogi”.
5. Formy pracy:
 - a) w grupie.
6. Przebieg lekcji:
 - a) czynności organizacyjne,
 - b) podanie tematu i celów lekcji,
 - c) wyjaśnienie uczniom, na czym polega zabawa „cztery rogi”,
 - d) podział uczniów na grupy i przekazanie każdej z grup odpowiednich materiałów do wypracowania swojego stanowiska (producenci alkoholu, sprzedawcy, lekarze, rodziny osób uzależnionych),
 - e) praca uczniów w grupach (każda grupa szuka i wypisuje argumenty przemawiające za ich działalnością),
 - f) dyskusja uczniów, zajmowanie określonych stanowisk, przedstawianie argumentów za i przeciw. Uczniowie wypowiadają się w sposób kulturalny,
 - g) na zakończenie dyskusji, przedstawiciele grup szukają wspólnego rozwiązania, które zadowoliloby wszystkie grupy.
7. Podsumowanie lekcji: „Alkohol - wróg czy przyjaciel człowieka?”
 - a) Zamieszczenie na tablicy głównych powodów określonej działalności każdej z grup oraz jednego wspólnego rozwiązania, do jakiego doszli przedstawiciele.
8. Zadanie domowe:
Odpowiedz w kilku zdaniach na pytanie zawarte w temacie lekcji.

Temat 5: Zanieczyszczenia wód naturalnych zagrożeniem dla organizmów żywych - zastosowanie metody „rybiego szkieletu”

- Cele ogólne:
 - poznanie głównych przyczyn wpływających na zanieczyszczenia wód,
 - poznanie rodzajów zanieczyszczeń,
 - poznanie skutków zanieczyszczeń.
- Cele szczegółowe:
 - uczeń potrafi zastosować zdobytą wiedzę w życiu codziennym poprzez podejmowanie właściwych decyzji mogących zapobiec zanieczyszczeniom wód,
 - uczeń potrafi rozwiązywać problemy ekologiczne w twórczy sposób,
 - uczeń umie współpracować w grupie,
 - uczeń wykazuje aktywną postawę wobec zagrożeń środowiska.
- Materiały dydaktyczne:
 - podręcznik,
 - ilustracje przedstawiające zanieczyszczone zbiorniki wodne,
 - film edukacyjny.
- Metody pracy:
 - pogadanka,
 - pokaz,
 - metoda „rybiego szkieletu”.



- Formy pracy:
 - w grupie.
- Przebieg lekcji:
 - czynności organizacyjne,
 - podanie tematu i celów lekcji,
 - przedstawienie uczniom zasad pracy na lekcji metodą rybiego szkieletu,
 - ustalenie głównych przyczyn powodujących zanieczyszczenia wód,
 - podział klasy na grupy, każda z grup otrzymuje inną kategorię zanieczyszczeń,

- praca uczniów w grupach, przedstawienie ustalonych przez grupę czynników wpływających na zanieczyszczenia wód na schemacie „rybiego szkieletu”.
- Podsumowanie lekcji: Zanieczyszczenia wód naturalnych zagrożeniem dla organizmów żywych.
Zebranie przez uczniów wszystkich nowych informacji oraz zapisanie ich do zeszytu.
 - Zadanie domowe:
Odpowiedz na pytanie: Co Ty, jako młody człowiek, możesz zrobić dla ochrony wód naturalnych?

Wnioski

- Podstawa programowa w nauczaniu przyrody w klasach IV-VI szkoły podstawowej, która będzie realizowana stopniowo, poczynając od klasy IV od roku 2012/2013 (tzw. „nowa” podstawa programowa), zawiera znacznie więcej treści programowych z zakresu chemii w porównaniu z podstawą programową aktualnie obowiązującą (tzw. „stara” podstawa programowa), równocześnie realizacja programu nauczania będzie wymagała większego zaangażowania uczniów na zasadzie „pomyśl sam i zrób sam”, tzn. większej niż dotychczas samodzielności, tak by prowadziło to skuteczniej do ukształtowania postaw proekologicznych u młodzieży kończącej szkołę podstawową.
- Kolejny etap reformy edukacyjnej będzie wymagał przygotowania odpowiedniej bazy w postaci środków dydaktycznych, w tym podręczników według zgromadzonych przez autorów niniejszej publikacji informacji, za najlepsze podręczniki (wraz z dołączonymi zeszytami ucznia, atlasami i materiałami pomocniczymi dla nauczycieli) uważane są pomoce dydaktyczne wydawane przez Wydawnictwo Nowa Era, będą one w ocenie autorów niniejszej publikacji wydawnictwami, które mogą być wykorzystywane przy realizacji „nowej” podstawy programowej.
- Realizacja celów programowych „nowej” podstawy programowej będzie wymagała aktywnego nauczania elementów chemii w nauczaniu przyrody, tj. z jak największym wykorzystaniem metod aktywizujących uczniów, dlatego też, podejmując dyskusję na ten temat, dokonano przeglądu możliwych do wykorzystania znanych metod aktywizującego nauczania, wskazując na przydatność przy realizacji programu metod stosujących pokazy i samodzielnie wykonywane przez uczniów ćwiczenia laboratoryjne, zajęcia terenowe i gry dydaktyczne (np. „cztery rogi”) oraz z innych metod - przykładowo metodę „rybiego szkieletu” - co zilustrowano przykładowymi konspektami lekcji prowadzonych z wykorzystaniem ww. metod.

Literatura

- Rozporządzenie Ministra Edukacji Narodowej z dn. 23 grudnia 2008 r. DzU 2009, Nr 4, poz. 17.
- Ministerstwo Edukacji Narodowej: Podstawa programowa z komentarzami, T. 5. Edukacja przyrodnicza w szkole podstawowej, gimnazjum i liceum: przyroda, geografia, biologia, chemia, fizyka, MEN, 2009.

- [3] Rozporządzenie Ministra Edukacji Narodowej z dn. 23 sierpnia 2007 r. DzU 2007, Nr 157, poz. 1100.
- [4] Biuletyn internetowy dla nauczycieli przyrody. NOWA ERA - Rożak, 2-9 (<http://www.nowaera.pl/images/stories/biuletyn/nr...>).
- [5] Augustyniak M.M.: Przyroda. Program nauczania przedmiotu blokowego w klasach IV-VI szkoły podstawowej (II etap edukacyjny). Wyd. Rożak, Straszyn k. Gdańska 1999.
- [6] Majcher I., Kossobucka A., Sadoń-Osowiecka T. i Zielińska I.: Przyroda. Program nauczania przyrody w szkole podstawowej. OPERON, Gdynia 2009.
- [7] Rozporządzenie Ministra Edukacji Narodowej z dn. 15 lutego 1999 r. DzU 1999, Nr 14, poz. 130.
- [8] Rozporządzenie Ministra Edukacji Narodowej z dn. 6 stycznia 2009 r. DzU 2009, Nr 4, poz. 18.
- [9] Taraszkiewicz M.: Jak uczyć lepiej? Czyli refleksyjny praktyk w działaniu. CODN, Warszawa 2000.
- [10] Reforma Programowa Ministra Edukacji Narodowej. Wykaz podręczników przeznaczonych do kształcenia ogólnego dopuszczonych po 10 marca 1999 r. dla klas, w których stosuje się dotychczasową podstawę programową kształcenia ogólnego (<http://www.reformaprogramowa.men.gov.pl/podreczniki/58>).
- [11] Augustyniak M.M.: Mój świat. NOWA ERA, Straszyn k. Gdańska 2007.
- [12] Radomska M. (red.): Książka nauczyciela. NOWA ERA, Straszyn k. Gdańska 2007.
- [13] Augustyniak M.M.: Zeszyt ucznia. NOWA ERA, Straszyn k. Gdańska 2007.
- [14] Atlas ilustrowany „Świat przyrody”. Praca zbiorowa. NOWA ERA, Warszawa 2006.
- [15] Krzyżewska J.: Aktywizujące metody i techniki w edukacji wczesnoszkolnej. AU OMEGA, Suwałki 1998.
- [16] Krzyżewska J.: Aktywizujące metody i techniki w edukacji. Cz. II. AU OMEGA, Suwałki 2000.
- [17] Burewicz A. i Gulińska H.: Dydaktyka chemii. UAM, Poznań 1993.
- [18] Berne I.: Zajęcia w terenie. WSiP, Warszawa 1984.

Elżbieta Królak, Małgorzata Korycińska, Izabela Mazurek i Olga Szynkarczyk

Katedra Ekologii i Ochrony Środowiska
 Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach
 ul. B. Prusa 12, 08-110 Siedlce
 tel. 25 641 12 17
 email: kruell@o2.pl

WYKORZYSTANIE PROSTEJ METODY BIOINDYKACYJNEJ DO OCENY JAKOŚCI WODY RZECZNEJ W WARUNKACH SZKOLNYCH

USING OF A SIMPLE BIOINDICATION METHOD IN THE ASSESSMENT OF RIVERS WATER QUALITY IN SCHOOL CONDITIONS

Abstrakt: W pracy przedstawiono prostą metodę oceny jakości rzek za pomocą biotycznego indeksu szkolnego (BIS) oraz sposób interpretacji wyników za pomocą tej metody. Analiza statystyczna ponad 300 próbek wody i makrobezkręgowców wykazała statystycznie istotne korelacje pomiędzy wartościami indeksu BMWP-PL i BIS oraz wybranymi fizyczno-chemicznymi wskaźnikami jakości wody a wartościami indeksu BIS.

Słowa kluczowe: jakość wód rzecznych, makrobezkręgowce, indeksy biotyczne

Abstract: The paper presents a simple method of assessing rivers water quality with the use of Biotic School Index (BIS), as well as the method of the interpretation of the results obtained with the application of the index. After analyzing more than 300 samples of water and macroinvertebrates, statistically significant correlations between the BMWP-PL and the BIS index values, as well as chosen physical and chemical water indices and the BIS index were presented.

Keywords: water quality, macroinvertebrates, biotic indices

Makrobezkręgowce jako wskaźniki jakości wód powierzchniowych

W ostatnich latach wskaźnikom biologicznym przypisuje się duże znaczenie w ocenie jakości wód powierzchniowych. Do tego celu wykorzystuje się zarówno organizmy roślinne, jak i zwierzęce. Stan organizmów wodnych najlepiej świadczy o jakości środowiska. Wśród elementów biologicznych, uwzględnianych przy ocenie jakości rzek, znajdują się makrobezkręgowce bentosowe. Reprezentują one szereg jednostek taksonomicznych o zróżnicowanej wrażliwości na zanieczyszczenia. Wody czyste preferują larwy jętek, widelnic i chrzączek. W miarę wzrostu zanieczyszczenia zmniejsza się zróżnicowanie taksonomiczne organizmów „czystolubnych”, wzrasta liczebność chrząszczy, pluskwiaków, mięczaków i skorupiaków. W wodach zanieczyszczonych, zwłaszcza ściekami komunalnymi, masowo występują skąposzczety oraz larwy muchówek z rodziny *Chironomidae* koloru czerwonego. Zanieczyszczenie wód prowadzi do zubożenia składu gatunkowego, ograniczonego do tych taksonów, które są w stanie tolerować skrajne warunki środowiskowe [1].

Skład taksonomiczny makrofauny bezkręgowej jest podstawą wielu indeksów biotycznych, stosowanych

zarówno w krajach europejskich [2-8], jak i na świecie [7, 9-11].

Obowiązujące w wielu krajach indeksy biotyczne uwzględniają taksony makrobezkręgowców charakterystyczne dla danego regionu geograficznego. Podstawą oceny jakości wód za pomocą indeksów biotycznych jest określenie liczby grup (rodzajów lub rodzin) makrobezkręgowców obecnych w próbce i, w zależności od wrażliwości na zanieczyszczenia wody, przypisanie im, według standardowych tabel, odpowiedniej liczby punktów. Opracowany na potrzeby oceny rzek w Polsce indeks BMWP-PL [12] jest modyfikacją indeksu angielskiego BMWP [13]. Oznaczonym w próbce rodzinom makrobezkręgowców wg standardowej tabeli [12] przypisuje się punkty w skali od 1 do 10. Większą liczbę punktów przypisuje się rodzinom „czystolubnym”, niższą liczbę taksonom o mniejszych wymaganiach środowiskowych. Końcowa ocena jest sumą punktów przypisanych poszczególnym rodzinom, a jej interpretacja przedstawia się następująco: klasa I - ≥ 100 punktów, klasa II - 70÷99, klasa III - 40÷69, klasa IV 10÷39, klasa V < 10 punktów [14].

Oznaczanie makrofauny bezkręgowej z dokładnością do rodziny lub rodzaju wymaga dużej wiedzy i doświadczenia oraz dostępu do dobrych kluczy, ułatwiających to oznaczanie. Jest ono stosunkowo trudne do wykonania w warunkach szkolnych.

Biotyczny indeks szkolny - założenia

W 2000 roku w Katedrze Ekologii i Ochrony Środowiska Akademii Podlaskiej w Siedlcach opracowano prostą metodę oceny jakości wód powierzchniowych z wykorzystaniem metod bioindykacyjnych, przydatnych do pracy z uczniami gimnazjum czy liceum [15]. Metoda ta była kilkakrotnie prezentowana w ramach szkoleń dla nauczycieli, prowadzonych przez Centrum Edukacji Ekologicznej Wsi w Krośnie.

Według założeń tzw. „szkolnego monitoringu wód metodą bioindykacyjną”, organizmy, uznane jako wskaźnikowe, oznaczane są na poziomie gromad lub rządów. W zależności od liczby osobników wskaźnikowych znalezionych w próbce przypisuje się im odpowiednią liczbę punktów. Końcową ocenę jakości wody przyjmuje się jako średnią arytmetyczną z sumy punktów przypisanych wg opracowanej tabeli w skali od 0 do 11 punktów, dokonując podziału wód na wody czyste, umiarkowanie zanieczyszczone i silnie zanieczyszczone [15].

Na podstawie wyników z kilkuletnich badań, dotyczących oceny jakości rzek Niziny Południowopodlaskiej, m.in. Liwca i jego dopływów [16-18], oraz nawiązując do obowiązującej w krajach Unii Europejskiej 5-stopniowej klasyfikacji wód [19], w niniejszej pracy podjęto próbę wykazania przydatności tzw. *biotycznego indeksu szkolnego* (BIS) do oceny jakości wód powierzchniowych, dokonując modyfikacji tzw. *Szkolnego Monitoringu Wód Metodą Bioindykacji*, zaproponowanego przez Stańczykowską [15]. Sposób obliczenia wartości biotycznego indeksu szkolnego (BIS) podano w tabeli 1.

Tabela 1. Liczba punktów przypisanych poszczególnym taksonom makrobezkręgowców w zależności od ich wrażliwości na zanieczyszczenia oraz liczebności w próbce (modyfikacja danych zamieszczonych w pracy Stańczykowskiej) [15]

Table 1. The number of scores given to individual macroinvertebrate taxa dependent on their sensitivity to contamination and their abundance in a sample (the modification of data given by Stańczykowska) [15]

Przedstawiciele bezkręgowców			Liczba organizmów w próbce			
			1÷4	5÷10	11÷20	> 20
Tolerancja na zanieczyszczenia	wrażliwe	widelnice jętki, chruściki, ważki	7	8	9	10
	średnio wrażliwe	kielże, ośliczki, małże, pijawki, chrząszcze, pluskwiaki, ślimaki	4	5	6	7
	tolerancyjne	skąposzczety, ochotkowate	4	3	2	1

Końcową klasyfikację wód powierzchniowych uzyskuje się poprzez zsumowanie poszczególnych wartości punktowych przypisanych organizmom w zależności od ich

wrażliwości na zanieczyszczenia oraz liczebności w próbce, a następnie dzieli się przez liczbę jednostek znalezionych w badanej próbce. Na podstawie uzyskanej wartości punktów proponuje się dokonanie oceny badanej wody w 5-stopniowej klasyfikacji. Sposób klasyfikacji jakości rzek za pomocą wartości indeksu BIS został zaproponowany na podstawie wyników analizy statystycznej zaprezentowanej poniżej.

Przydatność biotycznego indeksu szkolnego

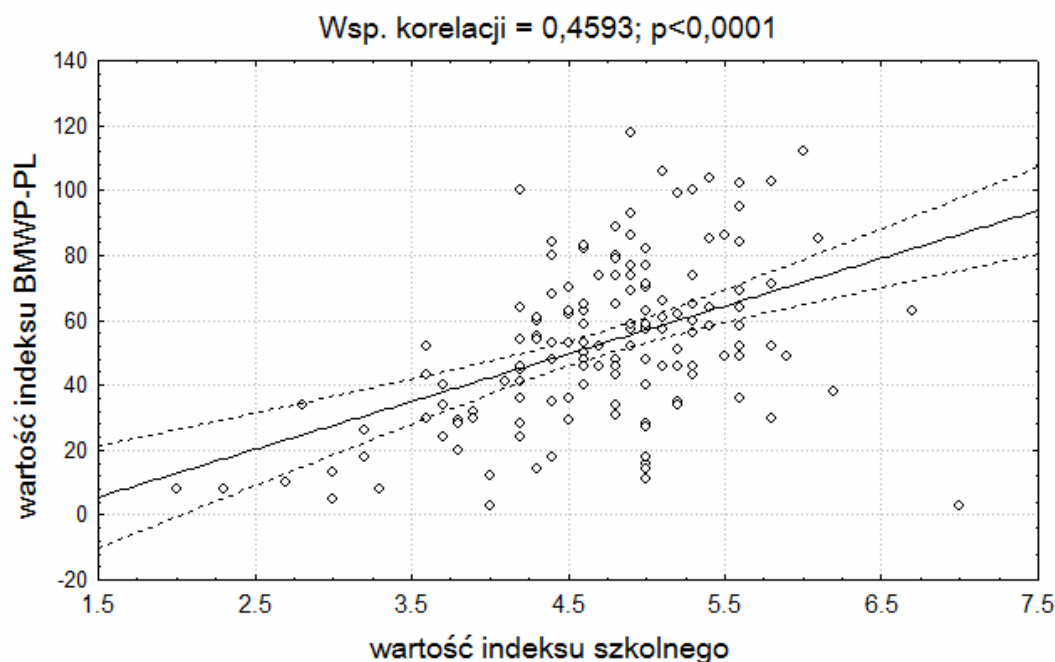
W celu wykazania przydatności indeksu BIS do pracy z uczniami wykorzystano wyniki analiz 316 próbek materiału biologicznego oraz wody pobranych w rzece Liwiec i jej dopływach. Materiał biologiczny stanowiły próbki makrobezkręgowców, oznaczonych z dokładnością do rodziny. Wyniki analizy składu taksonomicznego makrobezkręgowców posłużyły do obliczenia wartości indeksu BMWP-PL [12] oraz wartości *biotycznego indeksu szkolnego* (BIS), wg założeń podanych powyżej. W równolegle pobranych z makrobezkręgowcami próbkach wody oznaczano konduktywność (przewodność elektrolityczną, właściwą), stężenie tlenu, stężenie jonów azotanowych(V) oraz fosforanowych(V). Wyniki obliczeń wartości indeksów BMWP-PL i BIS oraz wybranych parametrów fizyczno-chemicznych wody dla próbek pobranych w wytypowanych rzekach Niziny Południowopodlaskiej poddano analizie statystycznej. Za pomocą programu statystycznego STATISTICA przeprowadzono analizę korelacji pomiędzy wartościami biotycznego indeksu szkolnego (BIS) a wartościami indeksu BMWP-PL (rys. 1) oraz wartościami BIS a wynikami badanych wskaźników fizyczno-chemicznych wody (tab. 2).

Tabela 2. Wartości współczynników korelacji liniowej Pearsona (r) pomiędzy wartościami biotycznego indeksu szkolnego (BIS), BMWP-PL a wybranymi wartościami wskaźników fizyczno-chemicznych wody

Table 2. Pearson's linear correlation coefficients (r) between Biotic School Index (BIS) values, BMWP-PL index values and chosen physical and chemical parameters

Wskaźnik	Wartość r	Poziom istotności p
BIS	Konduktywność	-0,2731 p < 0,001
	Tlen	0,1773 p = 0,002
	Azotany(V)	-0,2068 p < 0,001
	Fosforany(V)	-0,2045 p < 0,001
BMWP-PL	Konduktywność	-0,1454 p = 0,010
	Tlen	nie stwierdzono korelacji statystycznie istotnej
	Azotany(V)	-0,2189 p < 0,001
	Fosforany(V)	-0,1929 p < 0,001

Wyniki obliczeń współczynników korelacji liniowej Pearsona wskazują na statystycznie istotne zależności pomiędzy wartościami BIS, BMWP-PL a wybranymi wskaźnikami fizyczno-chemicznymi wody. Dodatnia wartość współczynnika korelacji pomiędzy stężeniem tlenu a wartościami *biotycznego indeksu szkolnego* wskazuje, że wraz ze wzrostem natlenienia wody BIS osiąga większe wartości, co oznacza obecność w wodzie taksonów „czystolubnych”, np. larw jętek czy chruścików.



Rys. 1. Korelacja pomiędzy wartościami BIS a BMWP-PL

Fig. 1. The correlation between the BIS and BMWP-PL values

Wraz ze wzrostem zanieczyszczenia wody, objawiającym się m.in. wzrastającym stężeniem azotanów, fosforanów oraz większym zasoleniem wody (wskazuje na to konduktywność), analizowane indeksy biotyczne BIS i BMWP-PL osiągają mniejsze wartości; wskazuje to na dominację w wodzie organizmów o mniejszych wymaganiach środowiskowych.

Odnotowana statystycznie istotna zależność pomiędzy wartościami BIS a BMWP-PL ($r = 0,4593$ $p < 0,0001$) wskazuje na przydatność zaproponowanej metody oceny jakości rzek do pracy z uczniami.

Na podstawie wyników przeprowadzonej analizy korelacyjnej proponujemy przyjęcie zaproponowanej w tabeli 3 klasyfikacji rzek z wykorzystaniem wartości *biotycznego indeksu szkolnego*.

Tabela 3. Klasyfikacja wody na podstawie wartości BIS

Table 3. The classification of water on the basis of the BIS index values

Liczba punktów	Klasa czystości wody	Ocena jakości wody
8,1÷10,0	I	bardzo dobra
6,1÷8,0	II	dobra
4,1÷6,0	III	umiarkowanie zanieczyszczona
2,1÷4,0	IV	zanieczyszczona
2÷1	V	zła

Zaproponowany sposób oceny jakości rzek metodą BIS był wielokrotnie testowany w pracy z uczniami szkół gimnazjalnych i ponadgimnazjalnych, a także ze studentami kierunków biologia i chemia Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach w ramach zajęć z przedmiotu laboratorium terenowe. Identyfikacja organizmów

z dokładnością do rzędów lub gromad nie wymaga specjalistycznej wiedzy.

Zalecenia przy wykorzystaniu biotycznego indeksu szkolnego

Propozycja oceny jakości wody metodą biologiczną możliwa jest do przeprowadzenia w terenie. Do tego celu wybieramy reprezentatywny odcinek rzeki o długości około 50÷100 m. Próbkę makrofauny bezkręgowej pobieramy z różnych siedlisk zlokalizowanych w strefie przybrzeżnej rzeki, w nurcie, z roślinności wodnej. Do pobrania próbek może być wykorzystany skrobak dna lub kasarek (opis i wygląd tych przyrządów można znaleźć na stronach internetowych). Materiał biologiczny do badań najlepiej pobierać jest w okresie wiosennym (maj) lub jesiennym (wrzesień lub październik). Próbkę pobieraną latem cechują się mniejszą różnorodnością ze względu na przeobrażenia larwalnych postaci owadów (jętki, chruszciki, ważki i muchówki) i ich wyloty.

Analiza chemiczna próbek wody, przeprowadzana równoległe, może stanowić uzupełnienie badań biologicznych.

Przedstawiony sposób oceny jakości rzek może być wykorzystany na zajęciach z ekologii, ochrony środowiska, a także w ramach kół zainteresowań w szkołach różnego typu.

Literatura

- [1] Turoboyski L.: Hydrobiologia techniczna. PWN, Warszawa 1979.
- [2] Extence C.A., Bates A.J., Forbes W.J. i Barham P.J.: *Biologically based water quality management*. Environ. Pollut., 1987, **45**, 221-236.

- [3] De Pauw N. i Vanhooren G.: *Method for biological quality assessment of watercourses in Belgium*. Hydrobiologia, 1983, **100**, 153-168.
- [4] Camargo J.A.: *Macrobenthic surveys as a valuable tool for assessing freshwater quality in the Iberian Peninsula*. Environ. Monit. Assess., 1993, **24**, 71-90.
- [5] Knoblen R.A.E., Roos C.M. i Van Oirschot M.C.M.: *Biological assessment methods for watercourses*. UN/ECE Task Force on Monitoring and Assessment 1995, **3**.
- [6] Solimini A.G., Gulia P., Monfrinotti M. i Carchini G.: *Performance of different biotic indices and sampling methods in assessing water quality in the lowland stretch of the Tiber River*. Hydrobiologia, 2000, **442/423**, 197-208.
- [7] Barton D.R. i Metcalfe-Smith J.L.: *A comparison of sampling techniques and summary indices for assessment of water quality in the Yamaska river, Quebec, based on benthic macroinvertebrates*. Environ. Monit. Assess., 1992, **21**, 225-244.
- [8] Mustow S.E.: *Biological monitoring of rivers in Thailand: Use and adaptation of the BMWP score*. Hydrobiologia, 2002, **479**, 191-229.
- [9] Chessman B.C. i McEvoy P.: *Towards diagnostic biotic indices for river macroinvertebrates*. Hydrobiologia, 1998, **364**, 169-182.
- [10] Norris R.H. i Hawkins C.P.: *Monitoring river health*. Hydrobiologia, 2000, **435**, 5-17.
- [11] Capitulo A.R., Tangorra M. i Ocon C.: *Use of benthic macroinvertebrates to assess the biological status of Pampean streams in Argentina*. Aquatic Ecol., 2001, **35**, 109-119.
- [12] Kownacki A., Soszka H., Fleituch T. i Kudelska D.: *Bioassessment of Polish river based on macroinvertebrates*. Proc. of the 11th Magdeburg Seminar on Waters in Central and Eastern Europe: Assessment, Protection, Management, W. Geller et al. (eds). HF2 Leipring - Helle, Leipzig 2004.
- [13] Armitage P.D., Moss D., Wright J.T. i Furse M.T.: *The performance of the new biological water quality score system based on macroinvertebrates over a wide range of unpolluted running water sites*. Water Res., 1983, **17**, 333-347.
- [14] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. DzU Nr 32, poz. 283 i 284.
- [15] Stańczykowska A.: *Szkolny monitoring wód metodą bioindykacji*. Wyd. Fundacja Centrum Edukacji Ekologicznej Wsi w Krośnie, Krosno 2000.
- [16] Korycińska M. i Królak E.: *The use of BMWP-PI index assessment of water quality in the lowland Liwiec River and its tributaries (Central-Eastern Poland)*. Arch. Environ. Protect., 2007, **33**(2), 42-57.
- [17] Korycińska M. i Królak E.: *The effect of selected environmental factors on the occurrence of macroinvertebrates in the Osownica River*. Oceanol. Hydrobiol. Stud., 2007, **36**(4), 55-61.
- [18] Królak E. i Korycińska M.: *Taxonomic composition of macroinvertebrates in the Liwiec River and its tributaries (Central and Eastern Poland) on the basis of chosen physical and chemical parameters of water and season*. Polish J. Environ. Stud., 2008, **17**(1), 39-50.
- [19] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 Oct. 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. OJEC L 327/1 of 22.12.2000.

Andrzej Łach

Technikum Ochrony Środowiska
Zespół Szkół nr 2 im. Grzegorza z Sanoka
ul. Stróżowska 15, 38-500 Sanok
tel. 13 46 40 428
email: andrzejlach@poczta.onet.pl

DEMINERALIZACJA WODY NATURALNEJ ZA POMOCĄ WYMIENIACZY JONOWYCH

DEMINERALIZATION OF NATURAL WATER WITH USE OF IONS EXCHANGERS

Abstrakt: W artykule scharakteryzowano pięć wskaźników jakości wody naturalnej oraz przedstawiono przepisy analityczne ich oznaczania. W rezultacie, badając poziom wybranych wskaźników jakości wody, możemy określić efektywność demineralizacji wody naturalnej za pomocą wymienniczy jonowych. Wymieniaczami jonowymi użytymi w doświadczeniach są: kationit wodorowy i anionit wodorotlenowy. Dodatkowo uwzględniono przykładowe reakcje chemiczne zachodzące na jonitach zarówno w trakcie procesu demineralizacji, jak i ich regeneracji. Badania laboratoryjne przedstawiają prace wymienniczy jonowych ze szczególnym uwzględnieniem demineralizacji wody naturalnej.

Słowa kluczowe: wskaźniki jakości wody, oznaczenia analityczne wskaźników, wymiennicze jonowe, demineralizacja wody, reakcje regeneracji jonitów, kationit wodorowy, anionit wodorotlenowy

Abstract: The article contains information about five indicators of natural water quality. The effectiveness of natural water demineralization by using ions exchangers was shown. The representatives of ions exchangers used in the experiments are hydrogen cation and hydroxyl anion. The article contains technical parameters of these ions exchangers. Additionally, some chemical reactions which take place in ions exchangers during demineralization and regeneration process are also presented.

Keywords: indicators of quality of water, analytical symbols of indicators, ions exchangers, demineralization of water, reactions of ions exchangers regeneration, hydrogen cation exchanger, hydroxyl anion exchanger

Wskaźniki jakości wody***Przewodnictwo elektrolityczne (konduktywność)***

Wysoka wartość tego wskaźnika świadczy o dużej zawartości substancji mineralnych (wysoka mineralizacja). Jednostką przewodnictwa właściwego jest $\mu\text{S}/\text{cm}$. Przewodnictwo właściwe jest odwrotnością oporu właściwego (rezystywności) i - zgodnie z Polską Normą - w wodzie wodociągowej nie może przekraczać $1600 \mu\text{S}/\text{cm}$. Pomiar przewodnictwa przeprowadza się za pomocą konduktometru [1].

Kwasowość ogólna

Jest to miara zdolności wody do zobojętniania mocnej zasady. Informuje o obecności kwasów mineralnych oraz zawartości wolnego CO_2 . Oznacza się ją przez miareczkowanie wodorotlenkiem sodu wobec fenoloftaleiny dla zmiany zabarwienia z bezbarwnej na różową ($\text{pH} = 8,3$); jednostką kwasowości ogólnej jest $\text{mmol H}^+/\text{dm}^3$.

Zasadowość ogólna

Jest to miara zdolności wody do zobojętniania mocnego kwasu. Świadczy o zawartości wodorowęglanów i wodorotlenków wapnia, magnezu i sodu. Oznacza się ją przez miareczkowanie kwasem solnym wobec oranżu metylowego do zmiany barwy z żółtej na czerwoną ($\text{pH} = 4,5$); jednostką zasadowości ogólnej jest $\text{mmol OH}^-/\text{dm}^3$.

Twardość ogólna

Twardość wody określa zawartość w wodzie kationów dwuwartościowych, głównie wapnia Ca^{2+} i magnezu Mg^{2+} . Twardość ogólna jest sumą twardości węglanowej i niewęglanowej; oznacza się ją kompleksometrycznie za pomocą EDTA wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika do zmiany barwy z fioletowej na niebieską; jednostką twardości ogólnej jest stopień niemiecki [$^{\circ}\text{n}$].

Woda ma twardość 1 °n, jeżeli w 1 dm³ wody znajduje się taka ilość soli wapnia i magnezu, która odpowiada 10 mg CaO [2].

Masy jonowymienne

Wymiana jonowa polega na usunięciu z wody zawierającej składniki mineralne określonych jonów i wprowadzeniu na ich miejsce innych jonów, powiązanych pierwotnie z masami jonowymiennymi. Masy jonowymienne wykazują zdolność wymiany jonów wchodzących w ich skład na jony z roztworu wodnego. W zależności od tego, czy wymieniają kationy czy aniony, nazywane są kationitami lub anionitami. W praktyce występuje duża różnorodność mas jonowymiennych. Użyte w naszym doświadczeniu masy to:

Kationit - Lewatyf CNP

słabo kwaśny

czynna grupa funkcyjna: -COOH

dopuszczalna maks. temperatura: 80°C

zakres pH: 0÷14

zdolność wymienna całkowita: 4,1 mol/dm³

obciążenie właściwe: 5÷30 m³/dm³

środek regeneracyjny: HCl

Anionit - Wofatyf SBW

silnie zasadowy

czynna grupa funkcyjna: -N(CH₃)₃OH

dopuszczalna maks. temperatura: 60°C

zakres pH: 0÷11

zdolność wymienna całkowita: 0,9 mol/dm³

obciążenie właściwe: 5÷30 m³/dm³

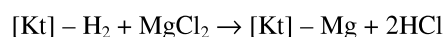
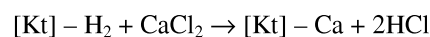
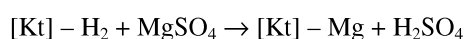
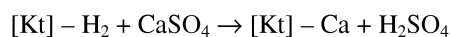
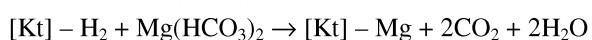
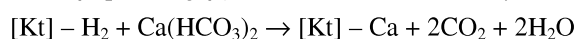
środek regeneracyjny: NaOH [3]

- Całkowita zdolność wymienna jonitu jest to całkowita ilość usuwanych z roztworu jonów [mol] przez jednostkę masy [kg] lub objętości [dm³] jonitu do chwili jego wyczerpania, tj. do momentu ustania procesu wymiany jonowej.
- Obciążenie właściwe jonitu jest to ilość wody [m³] przepuszczonej przez 1 dm³ jonitu do chwili jego wyczerpania, tj. do momentu ustania procesu wymiany jonowej.

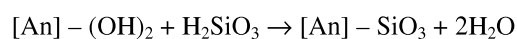
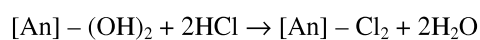
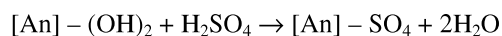
Demineralizacja wody naturalnej

Mineralizacja wód naturalnych wynika głównie z zawartości wodorowęglanów wapnia Ca(HCO₃)₂ i magnezu Mg(HCO₃)₂ oraz w znacznie mniejszych ilościach chlorków, siarczanów(VI), krzemianów wapnia, magnezu i sodu. Demineralizacja wody to usunięcie z niej soli mineralnych. Pełną demineralizację wody za pomocą wymienniczy można uzyskać w układzie: kationit wodorowy, [Kt]-H₂, anionit wodorotlenowy, [An]-(OH)₂.

Reakcje przebiegające na kationicie wodorowym [3]:

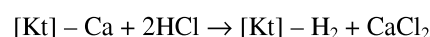
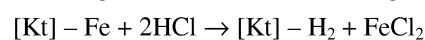
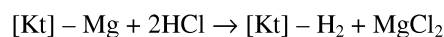


Reakcje przebiegające na anionicie wodorotlenowym:

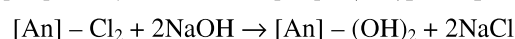
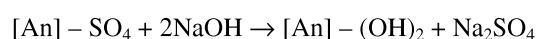
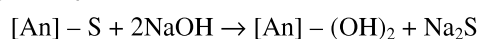


Wymiana w wyżej podanym układzie prowadzi w efekcie do cząsteczki (molekuły) wody, a jony zatrzymywane są na masach jonowymiennych. Regeneracji kationitu wodorowego dokonuje się za pomocą 6% roztworu HCl, a regeneracji anionitu wodorotlenowego za pomocą 3% roztworu NaOH. Reakcje zachodzące w procesie regeneracji mają przebieg odwrotny niż w procesie wymiany.

Regeneracja kationitu:



Regeneracja anionitu:



Wykonanie doświadczenia

Proces „pęcznienia” wymienniczy jonowych

Tydzień przed doświadczeniem „Demineralizacja wody...” kationit i anionit namoczono w wodzie destylowanej tak, aby doszło do ich „napęcznienia”, czyli uzyskania zdolności jonowymiennej.

W tym celu:

- za pomocą lejka i cylindra miarowego odmierzone 100 cm³ kationitu (żółte kuleczki), przeniesiono do zlewki na 1 dm³ i zalano wodą destylowaną do kreski odpowiadającej objętości 200 cm³; zlewkę podpisano „kationit”,
- za pomocą lejka i cylindra miarowego odmierzone 100 cm³ anionitu (białe kuleczki), przeniesiono do zlewki na 1 dm³ i zalano wodą destylowaną do kreski odpowiadającej objętości 200 cm³; zlewkę podpisano „anionit”.

Przygotowanie wymienniczy jonowych do pracy

Napęczniałe wymiennicze jonowe mogą być zanieczyszczone związkami mineralnymi z poprzednich doświadczeń, które to związki należy usunąć. O obecności związków mineralnych informuje wskaźnik przewodnictwa właściwego (wyznaczany za pomocą konduktometru) - im większe przewodnictwo wody, tym więcej zawiera ona soli mineralnych. W celu przygotowania jonitów do pracy wypłukiwano je wodą destylowaną aż do uzyskania odpowiednio małego przewodnictwa elektrycznego wody po płukaniu. Czynności te przeprowadzono w następujący sposób:

- a) Do zlewki z kationitem wiano wodę destylowaną do objętości 700 cm^3 , wymieszano zawartość zlewki pręcikiem szklanym i zdekantowano wodę do zlewu. Czynność tę wykonano trzykrotnie, a za trzecim razem dekantowaną wodę zlano do zlewki na $0,5 \text{ dm}^3$ i zmierzono jej przewodnictwo za pomocą konduktometru. Jeżeli przewodnictwo wody było mniejsze od $15 \mu\text{S/cm}$, to kationit był gotowy do pracy, w przeciwnym razie płukanie należało powtarzać aż do uzyskania przewodnictwa równego co najwyżej $15 \mu\text{S/cm}$.
- b) Anionit (białe kuleczki) zachowuje się w wodzie nieco inaczej, podobnie jak zawiesina utrzymuje się w całej objętości cieczy, dlatego należało dodatkowo przewidzieć sączenie, chociaż zasada postępowania jest taka sama jak z kationitem. Sączenie było konieczne ze względu na niedopuszczenie do kontaktu białych kuleczek anionitu do elektrody konduktometru. Do zlewki z anionitem wiano wodę destylowaną do objętości 700 cm^3 , całość wymieszano pręcikiem szklanym i zdekantowano wodę do zlewu. Czynność tę wykonano trzykrotnie, a za trzecim razem dekantowaną wodę zlano do zlewki na $0,5 \text{ dm}^3$ i przesączono przez sączonek miękki do drugiej zlewki na $0,5 \text{ dm}^3$. Następnie zmierzono przewodnictwo przesączu i jeżeli było ono mniejsze od $15 \mu\text{S/cm}$, to anionit był gotowy do pracy, w przeciwnym razie czynności płukania, sączenia i pomiaru przewodnictwa należało wykonywać aż do uzyskania max $15 \mu\text{S/cm}$.

UWAGA: kationit i anionit przygotowane do pracy powinny być przykryte minimalną warstwą wody pozostającą nad powierzchnią „kuleczek”!

Pobranie trzech próbek wody do oznaczeń analitycznych (proces demineralizacji)

A. I próbka wody - “Woda wodociągowa”

Z kranu z wodą wodociągową najpierw wypuszczono pewną ilość wody, następnie nalano 300 cm^3 tej wody do zlewki na około $0,5 \text{ dm}^3$, podpisanej “woda wodociągowa”.

B. II próbka wody - “Woda po kationicie”

Do zlewki z kationitem wiano wodę wodociągową do kreski odpowiadającej objętości 600 cm^3 , mieszano zawartość pręcikiem szklanym przez około 2 min (demineralizacja) i dekantowano wodę do zlewki na ok. $0,5 \text{ dm}^3$ w ilości 300 cm^3 wody. Nową zlewkę podpisano “woda po kationicie”.

C. III próbka wody - “Woda po anionicie”

UWAGA: III próbkę wody uzyskano poprzez mieszanie bagietką w zlewce wody wodociągowej z kationitem, a następnie z anionitem.

Do zlewki z kationitem po doświadczeniu B dodano analogicznie wody wodociągowej do kreski na 600 cm^3 (zdolność wymienna kationitu nie została jeszcze wyczerpana), mieszano 2 minuty. Zdekantowano 400 cm^3 wody znad kationitu do zlewki z anionitem. Mieszano 2 minuty. Przesączono wodę znad anionitu przez sączonek miękki w ilości około 300 cm^3 przesączu do zlewki na

$0,5 \text{ dm}^3$ (sączenie jest konieczne ze względu na to, że anionit w przeciwieństwie do kationitu utrzymuje się w całej objętości roztworu). Nową zlewkę podpisano “woda po anionicie”.

Ilość wody potrzebna do oznaczeń

Należy pamiętać, że otrzymaliśmy trzy próbki wody po 300 cm^3 każda. Do oznaczeń analitycznych wymagane są następujące ilości wody:

- oznaczanie zasadowości: 100 cm^3
- oznaczanie kwasowości: 100 cm^3
- oznaczanie twardości: $\frac{50 \text{ cm}^3}{250 \text{ cm}^3}$

Pomiary pH i przewodnictwa można natomiast wykonać w pierwszej kolejności, w całej objętości wody, tj. 300 cm^3 , gdyż w oznaczeniach tych woda nie ulega zużyciu.

Wykonanie oznaczeń analitycznych

Otrzymano trzy próbki wody - I, II, III. Dla każdej próbki wykonano pięć oznaczeń analitycznych - wyniki zapisano w tabeli.

Oznaczenie pH wody metodą potencjometryczną

Pomiar rozpoczęto od skalibrowania elektrody szklanej. W tym celu zanurzono elektrodę w roztworze buforowym o znanym pH i doprowadzono (za pomocą pokrętła „kalibracja”) wychylenie wskazówki do wartości odpowiadającej pH buforu. Czynność przeprowadzono dwukrotnie, używając dwóch buforów - jednego o odczynie pH poniżej 7, a drugiego powyżej 7. Oznaczenie polegało na włączeniu odpowiedniego zakresu przyrządu, włożeniu elektrody szklanej do badanej próbki wody i odczytaniu wyniku na skali pH [4].

Oznaczenie przewodnictwa wody za pomocą konduktometru

Oznaczenie wykonano za pomocą konduktometru po wcześniejszym jego skalibrowaniu na podstawie stałej kalibracji. Stała kalibracji to wartość liczbową podaną przez producenta konduktometru, którą ustawia się za pomocą pokrętła „kalibracja” i odczytuje na specjalnej czerwonej skali przyrządu oznaczonej jako „K”. Wykonanie tej czynności pozwala na prawidłowe odczyty przewodnictwa właściwego mierzonego przez konduktometr. Analogicznie wyregulowano temperaturę, nastawiając na skali „T” przyrządu wartość, jaką mają badane roztwory. Temperaturę roztworów zmierzono za pomocą czujnika, który jest w zestawie dołączony do elektrody. Pomiar przewodnictwa przeprowadzono w temperaturze pokojowej, co jest o tyle istotne, że przewodnictwo elektryczne roztworu elektrolitu zależy od temperatury. Oznaczenie polegało na zanurzeniu elektrody i czujnika temperatury w badanej próbce wody, ustawieniu przyrządu na odpowiednim zakresie i odczytaniu wyników ze skali.

Oznaczenie kwasowości ogólnej [5]

Do zlewki o pojemności 250 cm³ odmierzone 100 cm³ badanej wody, dodano 5 kropli 1% roztworu fenoloftaleiny w alkoholu etylowym, a następnie miareczkowano tak sporządzoną próbkę 0,05-molowym roztworem NaOH do słabioróżowego zabarwienia wskaźnika, utrzymującego się około 3 minut.

Obliczenia:

Kwasowość ogólną oblicza się ze wzoru:

$$K_w = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_1}$$

gdzie:

K_w - kwasowość ogólna [mmol H⁺/dm³],

C - stężenie molowe NaOH [mol/dm³],

V - objętość NaOH zużyta do miareczkowania [cm³],

V_1 - objętość badanej próbki wody [cm³].

Oznaczenie zasadowości ogólnej [5]

Do 100 cm³ badanej wody dodano 2-3 krople 0,1% wodnego roztworu oranżu metylowego i tak sporządzoną próbkę miareczkowano na gorąco 0,2-molowym HCl do pierwszej trwałej zmiany barwy wskaźnika (z żółtej na czerwonoróżową).

Zasadowość ogólną obliczamy ze wzoru:

$$Z_{og} = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_1}$$

gdzie:

Z_{og} - zasadowość ogólna [mmol OH⁻/dm³],

C - stężenie molowe HCl [mol/dm³],

V - objętość zużytego HCl [cm³],

V_1 - objętość badanej próbki wody [cm³].

Oznaczenie twardości ogólnej [6]

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzone 50 cm³ badanej wody, zakwaszono ją roztworem kwasu solnego do pH około 3, odczyn określono, używając

papierka uniwersalnego, i wodę ogrzano do wrzenia w celu usunięcia ewentualnie obecnych węglanów i wodorowęglanów. Następnie roztwór ostudzono i zalkalizowano roztworem amoniaku do pH około 9 (papierek), w celu wytrącenia w postaci wodorotlenków jonów glinu i żelaza (zdarzają się wody wodociągowe o złej jakości zawierające związki żelaza i manganu). W przypadku obecności osadu po alkalizacji roztwór należy przesączyć. Do klarowanego roztworu dodano 1 cm³ buforu o pH = 10 oraz 3 krople roztworu czerni eriochromowej T i tak sporządzoną próbkę miareczkowano 0,01-molowym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia roztworu z fiołkowego na niebieski.

Odczynniki

Roztwór 0,01-molowy EDTA - odważyć na wadze analitycznej 3,7210 g EDTA · 2H₂O, rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć roztwór wodą destylowaną w kolbie miarowej do 1 dm³.

Roztwór buforowy o pH = 10 - rozpuścić 7,0 g NH₄Cl (cz.d.a) w wodzie, dodać 57 cm³ stężonego amoniaku i rozcieńczyć roztwór wodą w kolbie miarowej do 100 cm³.

Czerń eriochromowa T - rozpuścić 100 mg czerni eriochromowej T w 50 cm³ alkoholu; roztwór nie jest trwały i powinien być przechowywany nie dłużej niż tydzień.

Twardość ogólną obliczamy ze wzoru:

$$T_w = \frac{V \cdot C \cdot 56,08 \cdot 1000}{10 \cdot V_1}$$

gdzie:

T_w - twardość ogólna w stopniach niemieckich [°n],

V - objętość roztworu EDTA zużyta do miareczkowania [cm³],

C - stężenie molowe EDTA [0,01 mol/dm³],

V_1 - objętość badanej próbki wody [50 cm³],

56,08 - masa 1 mmol CaO [mg],

10 - masa CaO odpowiadająca 1°n [mg].

Tabela 1. Wyniki [7]

Table 1. Results [7]

Próbka wody \ Oznaczenie		pH	Przewodnictwo [μS/cm]	Zasadowość [mmol/dm ³]	Kwasowość [mmol/dm ³]	Twardość całkowita [°n]
I próbka Woda wodociągowa	Wynik	7,5	300	3,0	0,2	7,2
II próbka	Wynik	-	105	1,0	0,6	0,45
Woda po kationicie	Redukcja %	4,5	65%	66,7%	-	93,7%
III próbka	Wynik	-	55	1,4	0,1	0,45
Woda po anionicie	Redukcja %	7,2	82,7%	53,4%	50%	93,7%

Interpretacja wyników

W procesie demineralizacji woda ma kontakt (tab. 1) kolejno z masami jonowymiennymi typu:

- kationit wodorowy,
- anionit wodorotlenowy [7].

Kationity wodorowe pochłaniają z roztworu wszystkie kationy rozpuszczonych soli, a wydzielają jony H^+ , anionity wodorotlenowe pochłaniają z roztworu wszystkie aniony, a wydzielają jony OH^- . Twardość wody powodują jony Ca^{2+} i Mg^{2+} . Kationit powoduje wymianę jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} na jony H^+ , co w znacznym stopniu obniża twardość wody. Przejście wody przez anionit nie wpływa na zawartość jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} , dlatego poziom twardości wody pozostaje niezmienny po kontakcie z anionitem. W wyniku reakcji zachodzących na kationicie wodorowym sole zamieniane są na odpowiednie kwasy (wzrost kwasowości), anionit natomiast zamienia te kwasy na wodę (redukcja kwasowości). Zasadowość wody świadczy o zawartości wodorowęglanów i wodorotlenków wapnia, magnezu i sodu. Kationit wymienia te kationy na jony wodorowe i zasadowość zmniejsza się, a anionit zamienia aniony soli na wodorotlenki i przez to wzrasta zasadowość wody. Wysoka wartość przewodnictwa właściwego świadczy o dużej zawartości substancji mineralnych, czyli dużym zasoleniu wody naturalnej. W naszym doświadczeniu przewodnictwo maleje po kontakcie wody z kationitem i anionitem, ponieważ zawartość soli się zmniejsza. Wartość pH po kontakcie wody z kationitem obniżyła się, gdyż kationit wprowadza jony wodorowe, a następnie anionit wprowadza jony OH^- zobojętniające te kationy i wartość pH wzrasta do wartości zbliżonej do tej, jaką wykazywała woda wodociągowa.

Przygotowanie jonitów do przechowywania

Wymieniacze jonowe po doświadczeniu z wodą wodociągową należy przed przechowywaniem przepłukać wodą destylowaną wg pkt. 2a i 2b, a następnie pozostawić w zlewkach na 1 dm^3 do odparowania wody destylowanej. Po odparowaniu wody (co trwa od 1 do 2 tygodni) suche jonity przesypujemy do oznakowanych słoików z odpowiednim napisem. Po wielokrotnym użyciu jonitów do demineralizacji wody wodociągowej może dojść do wyczerpania ich zdolności jonowymiennych, należy wtedy poddać je regeneracji.

Podsumowanie i wnioski

Doświadczenie miało wykazać, że woda wodociągowa po przejściu przez układ kationit wodorowy-anionit

wodorotlenowy ulegnie demineralizacji. Fakt ten można było zauważyć poprzez pomiar przewodnictwa elektrolitycznego, który to wskaźnik został zredukowany w znacznym stopniu (zasolenie). Ciekawostką jest, że kontakt wody wodociągowej z kationitem wodorowym doprowadził prawie do 100% redukcji twardości całkowitej, czyli praktycznie do silnego zmiękczenia wody. W omawianym opracowaniu nie analizowano zasady działania kationitu sodowego, ale to właśnie on jest najczęściej stosowany do zmiękczenia wody. Kationit wodorowy służy do demineralizacji. Dlatego w końcowym etapie doświadczenia woda ma odczyn pH prawie identyczny jak przed doświadczeniem. Nie bez znaczenia jest proces regeneracji, dzięki któremu wymieniacze praktycznie się nie zużywają. Po regeneracji odpowiednimi odczynnikami (taniami) wymieniacze są „gotowe do pracy”. Coraz częściej, np. na stacjach benzynowych, nie mamy do czynienia z „wodą destylowaną” tylko z „wodą zdemineralizowaną”. Destylacja jest procesem drogim, gdyż korzysta z drogiej energii cieplnej. Dlatego demineralizacja za pomocą wymieniaczy jonowych, gdy parametry na to pozwalają, jest i będzie tańsza od destylacji [7].

Podziękowania

Serdecznie dziękuję absolwentkom Policealnego Studium Ochrony Środowiska w Sanoku Renacie Duduś, Katarzynie Patronik, Adriannie Wojtyła za wkład pracy włożony w badania i udział w opracowaniu zagadnień teoretycznych.

Literatura

- [1] Dojlido J.R.: Chemia wody. Arkady, Warszawa 1987.
- [2] Heidrich Z.: Urządzenia do uzdatniania wody. Arkady, Warszawa 1987.
- [3] Kowal A.L. i Świdorska-Bróż M.: Oczyszczanie wody. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa-Wrocław 2000.
- [4] Adamowicz A., Dziedzic J., Miałkowski F. i Petruszewicz W.: Analiza instrumentalna. PZWL, Warszawa 1983.
- [5] Klepaczek-Filipiak B. i Koin J.: Pracownia chemiczna - analiza techniczna. WSiP, Warszawa 1994.
- [6] Minczewski J. i Marzenko Z.: Chemia analityczna. T. 2. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1997.
- [7] Duduś R., Patronik K. i Wojtyła A.: Praca dyplomowa. Policealne Studium Ochrony Środowiska, ZSM Sanok 1998.

Wiktor Paskal^{*}, Elżbieta Malendowicz^{*,} i Jan Paczesny^{***}**

^{*}Katolickie Liceum Ogólnokształcące im. Jana Pawła II
ul. R. Kalinowskiego 15, 68-200 Żary

^{**}I Liceum Ogólnokształcące im. Bolesława Prusa
ul. Podwale 16, 68-200 Żary

^{***}Instytut Chemii Fizycznej
Polska Akademia Nauk
ul. M. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
tel. 22 343 32 39
email: jpaczesny@ichf.edu.pl

WPLYW DETERGENTÓW NA ROZWÓJ ROŚLIN UPRAWNYCH¹**INFLUENCE OF DETERGENTS ON DEVELOPMENT OF DOMESTICATED PLANTS**

Abstrakt: W artykule przedstawiamy pracę badawczą, której powstanie było określone wymogami stawianymi przez Komitet Organizacyjny Olimpiady Biologicznej. Pokazujemy, w jaki sposób zrealizować projekt, by uczeń liceum poznał metodykę i wymagania pracy naukowej. Wierzymy, że najlepsi uczniowie chętniej podejmą wyzwania, które dają realne odpowiedzi na nurtujące ich pytania, mimo ich stopnia trudności i poziomu skomplikowania. Chcieliśmy przede wszystkim zademonstrować, że rozwiązanie wielu problemów badawczych leży w zasięgu możliwości licealistów. Pokazujemy przykład pracy zaproponowany przez ucznia - projekt zakładał zbadanie wpływu detergentów (wybrano popularny proszek do prania) na rozwój roślin hodowlanych na przykładzie kapusty białej (*Brassica oleracea*) i rzodkiewki zwyczajnej (*Raphanus sativus* var. *sativus*). W tym celu wykorzystano spektroskopię UV-Vis (do określenia ilości chlorofilu), wysokosprawną chromatografię cieczową faz odwróconych RP HPLC (by sprawdzić, czy jeden, wytypowany związek - Lilial, akumuluje się w liściach kapusty białej) oraz miareczkowanie kompleksometryczne (określenie stężenia niektórych kationów w soku komórkowym).

Słowa kluczowe: dydaktyka, ekologia, Olimpiada Biologiczna, proszek do prania

Abstract: In this paper we present the concerning scientific report, which was prepared as first requirement of the Organizing Committee of the Biology Contest for the high school students. We show how to encourage the best of high school students to follow the methodology and regime of academic research. We believe that they would take the risk to answer important question irrespective of effort required to fulfill the objectives. Our main aim was to ensure, that such project could be conducted by high school student. However it is often, that the easier project is realized instead of interesting one. We demonstrate the intransigent work. The subject proposed focus on influence of detergents (washing powder) on development of plants: white cabbage (*Brassica oleracea*) and radish (*Raphanus sativus* var. *sativus*). UV-Vis spectroscopy (determination of chlorophylls amounts), high pressure liquid chromatography (RP HPLC; investigation of Lilial accumulation in leaves) and titration (determination of magnesium ions concentration) were used.

Keywords: didactics, ecology, high school students the Biology Contest, washing powder

Wstęp

Zasady Olimpiady Biologicznej (OB) dla uczniów szkół średnich zobowiązują uczestników do przeprowadzenia pracy badawczej oraz opisanie wyników w formie plakatu, co stanowi pierwszy etap zmagania konkursowych. Tematyka projektów dotyczy wielu aspektów biologii i ekologii. Ze

względu na ograniczenia wynikające z limitu czasu oraz dostępu do aparatury badawczej są to zazwyczaj prace stosunkowo proste, często składające się jedynie z części literaturowej, uzupełnionej prostym eksperymentem, przeprowadzonym według utartego schematu. Wielu

¹ Projekt badawczy wykonywany przez ucznia liceum

uczniów, którzy wykazywali zainteresowanie biochemią i biologią molekularną realizowało projekty dotyczące zupełnie innej tematyki tylko ze względu na ich mniejszy stopień skomplikowania i poziom trudności. W niniejszym artykule pokazujemy, że możliwa jest realizacja projektu z zakresu biochemii i biologii molekularnej przez ucznia liceum na poziomie dorównującym wielu pracom licencjackim. Niemniej wybór tych działów biologii powinien być dostępny jedynie dla najzdolniejszych, którzy jednocześnie wykazują zainteresowanie proponowanymi zagadnieniami. Może się zdarzyć, że uczeń sam sformułuje problem, na który chciałby znaleźć odpowiedź. W takim przypadku ważną rolę odgrywa nauczyciel prowadzący, który ocenia szanse powodzenia projektu oraz możliwość jego realizacji. Podstawowym warunkiem jest tu silna motywacja ucznia przy jednoczesnym wsparciu opiekuna naukowego.

Prezentujemy wyniki projektu badawczego zatytułowanego „Wpływ detergentów na rozwój roślin uprawnych”, który był realizowany w dwóch etapach, odpowiadającym dwóm edycjom OB. W 2009 roku, w ciągu dwóch letnich miesięcy, przebadano wpływ proszku do prania na dwa gatunki roślin - kapustę białą (*Brassica oleracea*) i rzodkiewkę zwyczajną (*Raphanus sativus* var. *sativus*). Skoncentrowano się jedynie na zbadaniu wpływu detergentów na wzrost roślin oraz zawartość chlorofilu w liściach. Raport z tej części projektu dał przepustkę do dalszych etapów olimpiady, której uczeń został laureatem.

W 2010 roku postanowiliśmy skoncentrować się na potwierdzeniu wcześniejszych wyników związanych ze wzrostem oraz ilością chlorofilu jedynie na przykładzie kapusty białej (*Brassica oleracea*). Wybór tej rośliny związany był z jej charakterystyką spożywczą - jadalne liście, które potencjalnie mogły akumulować toksyny. Wydłużono też czas badań z dwóch do pięciu miesięcy. Kolejną ważną przyczyną kontynuowania badań było uzyskanie dostępu do odpowiedniej aparatury, co umożliwiło zbadanie zawartości toksycznych składników w roślinach poddanych działaniu proszku do prania. Ponadto potwierdzono wcześniejsze przypuszczenia dotyczące znacznej roli zeolitów w adsorbowaniu zarówno jonów, jak i komponentów organicznych. Konieczność rezygnacji z badań nad rzodkiewką zwyczajną (*Raphanus sativus* var. *sativus*) wynikała z ograniczenia czasowego dostępu do przyrządów pomiarowych.

Ważną częścią całego projektu było nawiązanie przez ucznia kontaktów naukowych, które umożliwiły przeprowadzenie pomiarów z wykorzystaniem trudno dostępnej aparatury. Z naszego doświadczenia wynika, że ośrodki naukowe są zazwyczaj otwarte na tego typu współpracę. Jest ona niezbędna w projektach z zakresu biochemii i biologii molekularnej.

Opis projektu

Detergenty są stałym elementem naszej egzystencji. Specyficznym produktem chemicznym powszechnego użytku są proszki do prania. Są one rezerwuarem ogromnej ilości komponentów zarówno organicznych, jak

i nieorganicznych. Analizując skład [1] użytego w badaniach produktu jednej z czołowych marek, można wykazać obecność następujących substancji:

- soli nieorganicznych - regulujących pH, w tym wiele węglanów i fosforanów (ok. 5% masy proszku),
- enzymów lipolitycznych, glikolitycznych oraz proteolitycznych,
- glinokrzemianów - zeolitów, które są odpowiedzialne za adsorpcję wielu substancji m.in. kationów, związków organicznych [2],
- wybielaczy optycznych,
- substancji nadających zapach.

Spośród nich wytypowano 3-(4-*tert*-butylofenylo)-2-metylo-propanal (Lilial), należący do grupy substancji zapachowych, jako związek poszukiwany w liściach roślin poddanych działaniu roztworów detergentu. Decyzja o wyborze Lilialu podyktowana była kilkoma czynnikami: opisaną, znaczną toksycznością [3], możliwością zakupienia go (Fluka) oraz obecnością danych na temat identyfikacji tego związku w literaturze [4, 5], co znacznie uprościło dobór właściwej procedury. Dzięki dyrektywie [6], uchwalonej przez Parlament Europejski, istnieje obowiązek podania informacji dotyczącej zawartości poszczególnych składników zapachowych w produktach kosmetycznych. Dzięki temu wiadomo, że zawartość Lilialu w samym proszku wynosi ponad 0,01% masy całości. Jest to wartość duża, zważając na LD₅₀ tego związku, które wynosi 1,39 mg/kg masy ciała. Duża zawartość tego składnika w proszku była decydująca przy podejmowaniu decyzji o ustanowieniu Lilialu punktem odniesienia obecności toksycznych związków.

Kolejną ważną frakcją poddaną analizie były glinokrzemiany. Ich znane właściwości adsorpcyjne [2] mogły mieć znaczący wpływ na stężenie jonów i związków chemicznych w ekstraktach roślinnych. Szczególny wpływ mógł dotyczyć adsorpcji kationów niezbędnych roślinom do prawidłowego rozwoju oraz pewnych substancji organicznych naturalnie występujących w środowisku życia roślin.

Najważniejszą frakcją związków chemicznych, pod względem wpływu na wzrost roślin, były sole nieorganiczne. Występowanie ich w dużych ilościach (według producenta masa samych fosforanów stanowi około 5% masy proszku) wskazuje na potencjalnie korzystne oddziaływanie na rośliny. Nawet najlepsze nawozy zawierają w sobie mniej fosforanów od przeciętnego proszku do prania.

Eutrofizacja jest procesem wzbogacania zbiorników i cieków wodnych w substancje odżywcze, co prowadzi do ich zarastania. Wiadomo, że proces ten może być wywoływany zarówno przenawożeniem, jak i nadmiernym używaniem detergentów, co skutkuje zaburzeniami ekosystemów. Celem badań było wykazanie znaczenia wpływu nieodpowiedniego odprowadzania ścieków oraz gospodarki komunalnej na uprawiane rośliny. Powszechny w Polsce problem związany z rozwojem sieci kanalizacyjnych (szczególnie na terenach wiejskich) był podstawą do sprawdzenia, czy te zaniedbania mogą mieć konsekwencje. Przyczyną wydostawania się ścieków mogą

być awarie lub brak infrastruktury kanalizacyjnej, co skutkuje pozbywaniem się ścieków na przykład do rowów melioracyjnych często występujących w pobliżu arealów uprawnych. Największym emitentem tego typu zanieczyszczeń są jednak wielkie miasta i przemysł.

Część eksperymentalna

W roku szkolnym 2009/2010 przeprowadzono pierwszy etap badań. W okresie letnim zasiano i obserwowano wzrost dwóch gatunków roślin - rzodkiewki zwyczajnej (*Raphanus sativus* var. *sativus*) oraz kapusty białej (*Brassica oleracea*). Szesnastego dnia po wysianiu nasion (jeden producent - W. Legutko) przepikowano rośliny do sześciu osobnych skrzynek z tą samą glebą (pH = 6,7÷6,9) i identycznymi warunkami zewnętrznymi, zapewnionymi przez użycie szklarni (według zaleceń producenta nasion). Dla każdego gatunku wyodrębniono trzy populacje, każda po 20 osobników: grupa kontrolna, grupa badana 1# oraz grupa badana 2#. Grupy kontrolne podlewane były wodą wodociągową, grupy badane 1# zamiast wody otrzymywały 0,55% roztwór wodny proszku do prania o pH = 10 (stężenie podane przez producenta detergentu jako stężenie robocze proszku), natomiast grupy badane 2# otrzymywały 0,25% roztwór tego detergentu (pH = 8,3÷8,9). Jako rozpuszczalnik posłużyła woda wodociągowa, ta sama, którą podlewano grupy kontrolne. Analiza wzrostu polegała na mierzeniu długości części nadziemnych roślin. Następnym krokiem było uzyskanie ekstraktu acetonowego [6], umożliwiającego przeprowadzenie pomiarów spektrofotometrycznych UV-Vis.

W drugim etapie badań (przeprowadzonym w roku szkolnym 2010/2011) zmodyfikowano nieznacznie procedury eksperymentalne, korzystając ze zdobytych doświadczeń oraz uwag recenzenta raportu (Olimpiada Biologiczna). Wyznaczono cztery populacje kapusty białej (*Brassica oleracea*), jedną kontrolną oraz trzy, którym podawano roztwory proszku do prania o stężeniach różniących się od stężenia roboczego (grupa badana 1; 0,55%) o rząd (grupa badana 2; 0,055%) oraz dwa rzędy wielkości (grupa badana 3; 0,0055%). Grupie kontrolnej podawano zwykłą wodę wodociągową, która posłużyła również jako rozpuszczalnik do przygotowania roztworów, którymi podlewane były rośliny z grup 1, 2 oraz 3.

Wszystkie grupy roślin były umieszczone w jednej szklarni, w tych samych warunkach cieplnych, odizolowane od opadów. Zostały wysiane, a następnie przepikowane na tej samej glebie (Substral, ziemia uniwersalna) po dwadzieścia osobników w doniczce, co spełniało wymogi rozwojowe podane przez producenta nasion (Plantico). Wszystkie grupy były podlewane taką samą ilością roztworów, która zależała od temperatury i potrzeb. We wrześniu nastąpił zbiór liści w celu przeprowadzenia analiz. Ekstrakty przygotowywano według dobrze opisanej procedury [7].

Szczegółowe dane dotyczące analiz ekstraktów z liści obu gatunków roślin zebrano w tabeli 1.

Do określenia ilości chlorofilu w liściach użyto zarówno klasycznego wzoru Arnona [9]:

$$C_{\text{chlorofil a+b}} = (20,2 \cdot A^{645} + 8,02 \cdot A^{662}) \cdot V \cdot (1000W)^{-1}$$

gdzie W - masa próbki (liści) [g], A - absorbancja [-], V - całkowita objętość ekstraktu [cm^3], C - stężenie wyrażone w mg przypadających na 1 g liści użytych do przygotowania ekstraktu; jak i jego uaktualnionej wersji [10]:

$$C_{\text{chlorofil a+b}} = (17,76 \cdot A^{646} + 7,34 \cdot A^{663}) \cdot 20$$

gdzie C - stężenie chlorofilu [$\mu\text{g/g}$ liści].

W czasie realizacji projektu wykorzystano aparaturę RP HPLC firmy Lumex z zestawem detektorów Perkin Elmer i kolumnami C-18 firmy Cosmosil. Pomiar absorbancji UV-Vis wykonano z użyciem aparatu Shimadzu 2450. W pomiarach HPLC wykorzystano rozpuszczalniki o odpowiedniej czystości. W innych badaniach użyto odczynników o jakości cz.d.a.

Wyniki

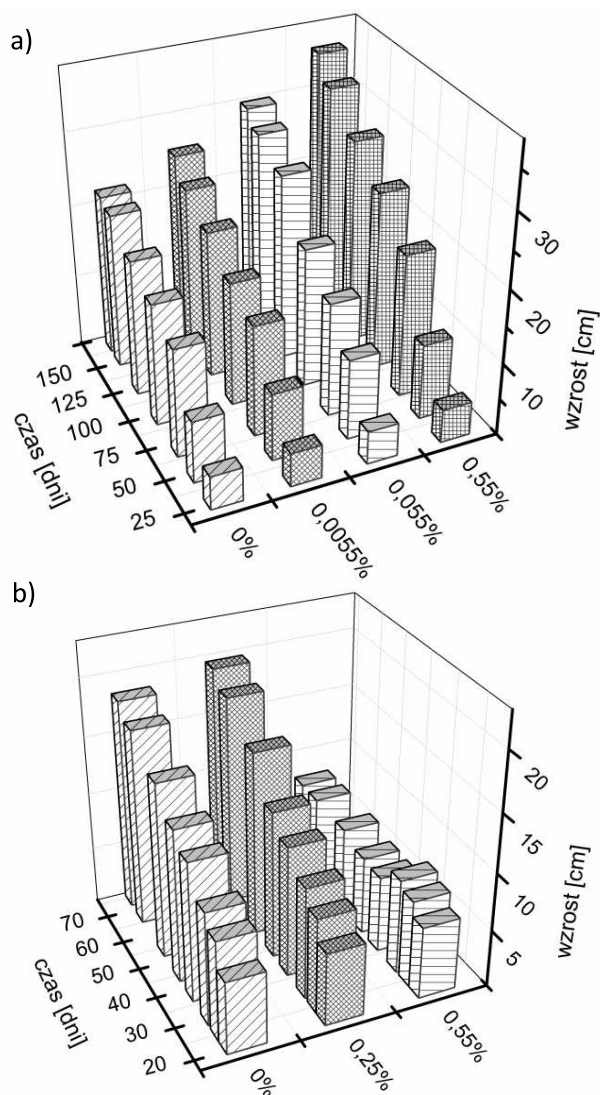
ETAP I (2009/2010); kapusta biała (*Brassica oleracea*) i rzodkiewka zwyczajna (*Raphanus sativus* var. *sativus*)

Roztwór detergentu o stężeniu bazowym (równym optymalnemu w procesie prania, które według producenta wynosi 0,55%) okazał się zabójczy dla rzodkiewki zwyczajnej (*Raphanus sativus* var. *sativus*), której badana populacja 1# została zniszczona. Hodowla została przerwana, ponieważ ponad 60% osobników obumarło, a różnice wzrostu w stosunku do grupy kontrolnej były bardzo duże.

Tabela 1. Szczegółowy opis przeprowadzonych analiz

Table 1. Detailed description of performed analyses

	ETAP 1		ETAP 2	
	Spektrofotometria UV-Vis		HPLC	Kompleksometria
Preparacja próbek	5 g rozdrobnionych liści, aceton lub acetonitryl (MeCN), sącdek 20 μm [6]			1 g materiału roślinnego, stężony kwas azotowy(V), płyta elektryczna, perhydrol, woda destylowana [8]
Przebieg analizy	1. Rozcieńczenie ekstraktów rozpuszczalnikiem w stosunku 1 : 9 (1 cm^3 ekstraktu i 9 cm^3 acetonu) 2. Rejestracja widm kolejnych próbek	1. Rozcieńczenie ekstraktów rozpuszczalnikiem w stosunku 1:1 (1,5 cm^3 ekstraktu i 1,5 cm^3 rozpuszczalnika) 2. Rejestracja widm kolejnych próbek	1. Zainstalowanie kolumny w aparaturze oraz konfiguracja warunków analizy [4] 2. Umieszczenie klarownych roztworów w autosamplerze	1. Mianowanie roztworu EDTA (stężenie 0,005 mol/dm^3) 2. Przygotowanie wskaźnika - czerni eriochromowej T 3. Pięciokrotne miareczkowanie każdej próbki 0,005 molowym roztworem EDTA w obecności wskaźnika



Rys. 1. Wzrost pędów: a) kapusty białej i b) rzodkiewki zwyczajnej w funkcji czasu i stężenia roztworów proszku do prania, którymi podlewano badane grupy roślin. W przypadku kapusty białej wyniki uzyskane w obu etapach badań są jakościowo identyczne (pokazano wyniki z etapu drugiego)

Fig. 1. The growth of sprouts: a) *Brassica oleracea* and b) *Raphanus sativus* as a function of time and concentration of detergent solutions used. In case of *Brassica oleracea* the results of two series of experiments were qualitatively identical (only results for second phase of the presented studies are shown)

Grupa badana 2# wykazała natomiast nieznacznie większe długości pędu niż grupa kontrolna (rys. 1).

W badanym zakresie stężeń kapusta biała (*Brassica oleracea*) wykazuje prawie liniowe korelacje między stężeniem detergentu i szybkością wzrostu roślin. W przypadku największej ilości dostarczanego proszku (0,55%) liście zmieniły kolor na fioletowy, a jednocześnie zaobserwowano szybszy wzrost niż w grupie kontrolnej. Prawdopodobnie większe stężenie roztworów detergentu spowodowałoby zmniejszenie szybkości wzrostu (jak w przypadku rzodkiewki zwyczajnej). Proszek do prania spowodował szybszy wzrost roślin, ponieważ zawiera duże ilości fosforanów i azotanów (zawartość na jednostkę masy większa niż w przypadku nawozów rolniczych). Jednak po przekroczeniu pewnego granicznego stężenia, zależnego od badanego gatunku, zaczyna dominować toksyczność pozostałych związków chemicznych zawartych w proszku i następuje zmniejszenie szybkości wzrostu roślin.

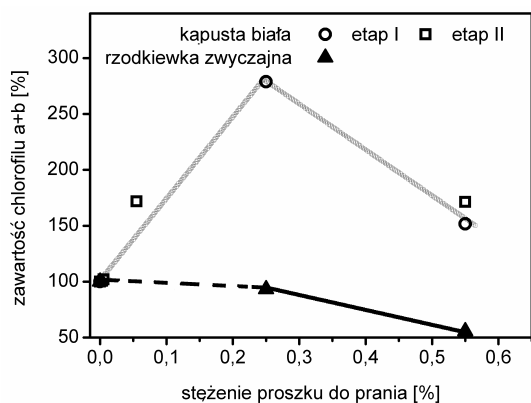
Wpływ roztworów proszku do prania na stężenie chlorofilu zależy od gatunku. Bez względu na stężenie detergentu populacje rzodkiewki negatywnie reagowały na podawane roztwory; stężenie 0,25% powodowało tylko nieznaczne zmiany w stosunku do grupy kontrolnej (tab. 2), a wpływało pozytywnie na wcześniej opisane długości pędów. Stężenie bazowe (0,55%) powodowało zmniejszenie zawartości chlorofilu o połowę w porównaniu do grupy kontrolnej.

W przypadku kapusty roztwory detergentu miały pozytywny wpływ na zawartość chlorofilu *a* i *b* w liściach. Obserwuje się wyraźne maksimum ilości chlorofilu w funkcji stężenia proszku. Co interesujące, wzrost długości pędów nie jest skorelowany ze zmianami ilości chlorofilu (rys. 2). Maksimum ilości chlorofilu obserwowane jest przy mniejszym stężeniu niż maksimum szybkości wzrostu pędów (dla kapusty poza obszarem badanych stężeń). W przypadku kapusty białej maksimum występuje przy stężeniu około 0,25% (za mało punktów pomiarowych, by jednoznacznie określić, czy zawiera się w przedziale 0,055÷0,25% czy 0,25÷0,55%), mimo że maksimum wzrostu pędu występuje przy stężeniu 0,55% proszku. W przypadku rzodkiewki zwyczajnej maksimum prawdopodobnie występuje w przedziale stężeń od 0 do 0,25%, a pierwszy punkt pomiarowy (0,25%) odpowiada już spadkowi ilości chlorofilu, co zgadza się z danymi dotyczącymi tempa wzrostu (rys. 1).

Tabela 2. Porównanie zawartości chlorofilu (oznaczone za pomocą spektroskopii UV-Vis) w grupach kontrolnych oraz podlewanych roztworami detergentu o różnych stężeniach. Wyniki uzyskane z wykorzystaniem klasycznego wzoru Armona i jego uaktualnionej wersji różnią się bardzo nieznacznie

Table 2. The comparison of the contents of chlorophylls (according to UV-Vis measurements) in control group and in groups watered with detergent solutions of different concentrations. The results obtained with use of the Armon equation and its improved version do not differ significantly

Procentowa zawartość chlorofilu	Rzodkiewka (etap I)			Kapusta (etap I)			Kapusta (etap II)			
	grupa kontrolna	1# 0,55%	2# 0,25%	grupa kontrolna	1# 0,55%	2# 0,25%	grupa kontrolna	1 0,55%	2 0,055%	3 0,0055%
Wzór Armona	100	56,9	93,35	100	153,19	279,52	100	171,27	171,84	102,07
Uaktualniony wzór Armona	100	55,65	93,26	100	151,8	278,9	100	171,29	171,86	102,05



Rys. 2. Zmiany ilości chlorofilu w zależności od stężenia roztworu proszku, którym podlewano badane rośliny

Fig. 2. Dependence of chlorophylls contents on concentration of detergent solution used

ETAP II (2010/2011); kapusta biała (*Brassica oleracea*)

W etapie drugim powtórzono badania opisane powyżej, a ich wyniki są jakościowo identyczne. Dlatego w tej części opiszemy jedynie wyniki eksperymentów, których nie można było przeprowadzić w etapie I.

W pomiarach średnich wzrostów roślin (rys. 1) pomijano martwą część populacji. Z obserwacji wynioskowano, że detergent jest niebezpieczny dla rozwoju kapusty, ponieważ może wywoływać anomalie. Niewielka część roślin, przede wszystkim osobniki ulokowane w zagłębieniach gleby, wykazywała defekty rozwojowe. Na pozostałe osobniki proszek wpływał jak najlepszy nawóz. W trakcie analizy morfologii roślin w grupach od 1 do 3 zaobserwowano nasilenie wad wzrostu proporcjonalne do stężenia detergentu. Najczęściej pojawiały się fioletowe przebarwienia blaszek liściowych, zwinęte i skurczone blaszki oraz karłowatość części populacji. Żadnej z tych cech nie zaobserwowano w grupie kontrolnej. Przyczyną fioletowych odbarwień jest drastyczna zmiana pH gleby (pH = 6,7÷6,9) na zasadowe (pH > 8,5; pomiar papierkiem lakmusowym). Odwracalne przebarwienia części nadziemnych roślin były najprawdopodobniej związane z charakterem antocyjanów, które przy dużym pH (wywołanym większym stężeniem proszku do prania) przybierają fioletowe zabarwienie. Wysokie pH soku komórkowego bez wątpliwości miało wpływ na metabolizm organizmu.

Częste chlorozy, zamieniające się w nekrozy, towarzyszyły nieustannie populacjom poddanych działaniu roztworów proszku do prania. Te objawy mogły sugerować, iż rośliny zmagają się z niedoborami żelaza i magnezu. Przyczyną mogły być zeolity [2, 8] - glinokrzemiany odpowiedzialne za zmiękczenie wody i jej uzdatnianie, czyli wiązanie jonów dodatnich, by nie powstawały nierozpuszczalne sole surfaktantów. Potwierdzeniem przypuszczeń są wyniki przeprowadzonych miareczkowań kompleksometrycznych [11]. Miareczkowanie przeprowadzono pod kątem jonów wiązanych przez kwas

etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), które w większości pokrywają się z tymi absorbowanymi przez zeolity. W tabeli 3 pokazano uśrednione wyniki pięciu miareczkowań. Ilość zużytego, mianowanego roztworu EDTA w grupie kontrolnej przewyższa znacznie objętości dodane w grupach podlewanych roztworami proszku. Oznacza to, że ilość kationów (m.in. wapnia i magnezu) maleje wraz ze wzrostem stężenia detergentu. Nie przeliczaliśmy uzyskanych wyników bezpośrednio na zawartość jonów, ponieważ EDTA może wiązać wiele jonów obecnych w soku komórkowym, a użyty wskaźnik (czerni eriochromowa T) nie jest w pełni jonoselektywny.

Tabela 3. Kompleksometryczne miareczkowanie ekstraktów z liści jednoznacznie świadczy o zmniejszeniu ilości jonów dodatnich wraz ze wzrostem stężenia roztworów detergentów

Table 3. Results of complexometric titration of extracts of leaves indicate the decrease of the cations content with the increase of the concentration of detergent used for plants watering

	Uśredniona objętość zużytego titraanta (0,005 molowego EDTA) w cm ³
Grupa kontrolna	22,325 cm ³
1 - 0,55%	15,291 cm ³
2 - 0,055%	18,631 cm ³
3 - 0,0055%	19,714 cm ³

Pomimo sporadycznego występowania opisanych powyżej defektów, odnotowano ogólnie pozytywny wpływ na wzrost i znacznie zwiększoną zawartość chlorofilu w grupach poddanych działaniu roztworów proszku do prania w porównaniu do populacji kontrolnej. Osoby postronne, proszone o wskazanie grupy kontrolnej, często wskazywały grupy 1 i 2 jako potencjalnie zdrowe i dobrze się rozwijające.

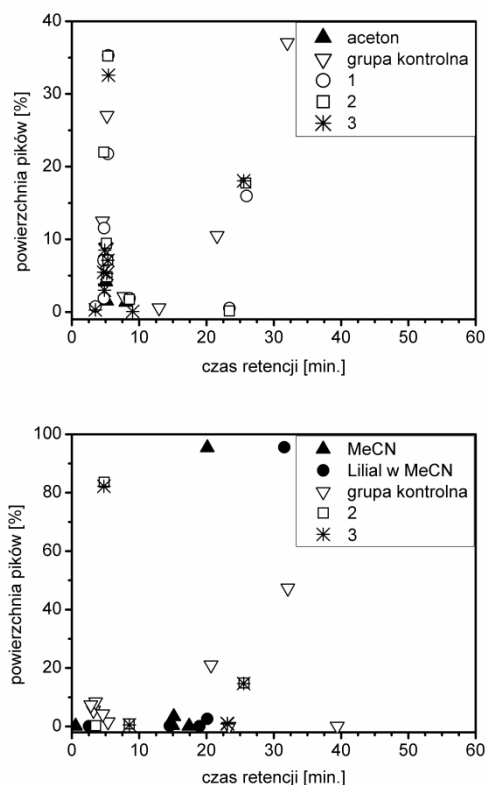
Tabela 4. Zawartość chlorofilu (suma chlorofilu a i b) [µg przypadających na jeden gram blaszki liściowej]. Dane odpowiadają wartościom pokazanym w tabeli 2

Table 4. Chlorophylls content (chlorophyll a + b) [µg per one gram of the lamina]. Data correspond to Table 2

	Zawartość chlorofilu a i b wyrażona w [µg/g blaszki liściowej]
Grupa kontrolna	316,94 (100%)
1 - 0,55%	542,9 (171,29%)
2 - 0,055%	544,6 (171,86%)
3 - 0,0055%	323,4 (102,05%)

Wszystkie widma absorbancji oraz czasy retencji (*R_t*) [12] poszczególnych grup roślin, podlewanych roztworami proszku do prania, porównywano z wynikami uzyskanymi dla ekstraktów z liści grupy kontrolnej oraz czystego Lilialu, rozpuszczonego zarówno w acetonitrylu (MeCN), jak i acetonie. Ważnym, nierozwiązanym, problemem był brak pasm w chromatogramie (HPLC) czystego Lilialu rozpuszczonego w acetonie. Dane analityczne dla tego związku pochodzą wyłącznie z wyników uzyskanych dla ekstraktów acetonitrylowych. Pomijając jednak problemy z oznaczaniem Lilialu, wyniki otrzymane w badaniach ekstraktów acetonowych i acetonitrylowych są spójne, co wynika z podobnych właściwości fizykochemicznych obu rozpuszczalników.

W przypadku acetonitrylu nie udało się przeprowadzić pomiarów HPLC dla ekstraktów grupy 1. Może to być spowodowane, statystycznie najczęstszą, degradacją roślin podlewanych 0,55% roztworem detergentu. Uszkodzone rośliny mają zaburzony metabolizm, a zatem słabiej asymilują związki chemiczne z gleby. Potwierdzeniem tego przypuszczenia są wyniki pomiarów spektrofotometrycznych, ponieważ próbka 1 wykazuje jedynie niewielki wzrost absorpcji w stosunku do kontroli. Ekstrakty z roślin grupy 2 i 3 charakteryzują się znacznym wzrostem absorpcji w zakresie długości fali $\lambda = 220\div 320$ nm. Mogło się zdarzyć, że przez przypadek do sporządzenia ekstraktu grupy 1 użyto liści roślin zdegenerowanych, jednak bez widocznych wyraźnych objawów zewnętrznych.



Rys. 3. Wykresy zostały sporządzone jako funkcja % powierzchni pików od czasu retencji (R_t). Próby nakładania nieznormalizowanych danych były niesatysfakcjonujące ze względu na liczbę pasm. Procedura ekstrakcji przeprowadzana była zawsze w ściśle określony sposób, jednak bezpośrednio porównywać można wyniki otrzymane jedynie dla tej samej próbki (były powtarzalne)

Fig. 3. Percentage of area of bands as a function of retention time (R_t) is shown. Attempts to present the data without normalization were unsatisfying due to large number of bands. The extraction procedure were identical for all of the samples, however only results obtained for single sample were comparable

Na rysunku 3 przedstawiono jedynie piki o powierzchni przekraczającej 0,2%, by nie analizować danych na granicy rozdzielczości metody. Jest to również powodem absencji niektórych pików w grupach 1, 2 i 3, a szczególnie tych o małej intensywności, które były zauważalne w grupie kontrolnej. W przypadku roślin poddanych działaniu

roztworów detergentu w chromatogramach występuje więcej związków i pasm, przez co procentowy udział powierzchni pików odpowiadających naturalnym składnikom zmniejsza się. Najbardziej zaskakujące jest zanikanie, w wyniku dodania proszku, wyraźnego, szerokiego pasma, które eluowało po czasie równym około 31 minut. Można wnioskować, że nastąpiła agregacja związków chemicznych, o stosunkowo niewielkiej polarności, z czynnikami dostarczonymi w proszku. Podejrzenia padają na zeolity, których zawartość jest bardzo duża, a charakteryzują się bardzo rozwiniętą powierzchnią przypadającą na jednostkę masy. Aktywność i obecność zeolitów została potwierdzona miareczkowaniem kompleksometrycznym (tab. 3). Występuje duże prawdopodobieństwo fizykosorpcji związków na zeolitach. W takim przypadku związki te nie są ekstrahowane w przeprowadzanej procedurze i pasmo w chromatogramach zanika. Wniosek taki wymaga uwzględnienia akumulacji zeolitów nie tylko w glebie, ale i w liściach roślin. Wydaje się to mało prawdopodobne, brak jednak innego wyjaśnienia zanikania omawianego pasma.

Najważniejszym wynikiem jest zaobserwowanie dwóch nowych pasm (przy czasach retencji około 7 i 26 minut), które nie są obecne w próbie kontrolnej, a pojawiają się po podlewaniu roślin proszkiem. Nie ma wątpliwości, że pasma te odpowiadają związkom dostarczonym wraz z detergentem. Wydaje się jednak mało prawdopodobne, by był to Lilial, którego czas retencji w identycznych warunkach wynosi około 31 minut. Możliwe jest jednak, że jest to produkt metabolizmu Lilialu. Możliwe również, że absorbuje on na zeolitach, przez co jego aktywność biologiczna w proszku jest mniejsza niż w przypadku czystego związku.

Analiza wyników UV-Vis jest zdecydowanie utrudniona przez fakt, że w ultrafiolecie absorbuje wiele związków. Skutkuje to wysokimi wartościami absorpcji w zakresie od 200 do 300 nm, pomimo znacznego rozcieńczenia próbek. Uniemożliwia to jednoznaczną detekcję Lilialu, który ma maksimum absorpcji przy długości fali $\lambda = 218$ i 225 nm (w acetonitrylu). Dalsze zmniejszanie stężenia ekstraktów uniemożliwiło określenie ilości chlorofilu w liściach (istotne pasma przy długości fali $\lambda = 645$ i 663 nm).

Wyraźnym efektem dodania proszku jest przesunięcie maksymalnych wartości absorpcji w kierunku fal dłuższych, w porównaniu do kontroli: od około 220 do 320 nm; jest to bezpośredni dowód na działanie wybielaczy optycznych (absorbujących w tych długościach fal), które są obecne w dużych ilościach w każdym proszku.

Podsumowanie badań

- Zauważono zdecydowanie negatywny wpływ wysokiego stężenia roztworów proszku do prania na wzrost i morfologię rzodkiewki zwyczajnej (*Raphanus sativus* var. *sativus*) oraz na zawartość chlorofilu w jej liściach.
- Zaskakująca jest pozytywna zależność wpływu stężenia roztworów proszku do prania na wzrost i zawartość chlorofilu w liściach kapusty białej (*Brassica oleracea*), potwierdzona w obu seriach badań.

- Potwierdzono obecność toksycznych komponentów w tkankach jadalnych *Brassica oleracea*, co eliminuje skażone rośliny jako pokarm. Brak jednoznaczności co do obecności Liliolu.
- Wydaje się, że zawarte w proszku zeolity są ważnym czynnikiem utrudniającym prawidłowy rozwój roślin - adsorbowane jony powodują chlorozy, nekrozy, skurczenie liści oraz inne ich niedorozwoje, które nie występowały w grupie kontrolnej.

Wnioski

Dobrze sformułowany temat projektu badawczego jest bardzo ważnym czynnikiem motywacyjnym. W opisywanym przypadku uczeń (Wiktor Paskal) sam zasugerował, jaki problem jest dla niego interesujący. Dzięki temu pracował efektywnie. Samodzielnie określał cel pomiarów i poszukiwał metod eksperymentalnych pozwalających na jego osiągnięcie. Nie pominął próby oznaczania stopnia akumulacji w liściach związków dostarczanych z detergentem, mimo poziomu skomplikowania tego zagadnienia i konieczności wykorzystania trudno dostępnej aparatury (RP HPLC). Wszystkie eksperymenty wykonywał samodzielnie, również pomiary aparaturowe (po przeszkoleniu przez specjalistów), jedynie pod opieką osób doświadczonych (zgodnie z zasadami BHP). Dzięki temu zapoznał się z metodyką pracy badawczej (konieczność wykonania serii pomiarowej, prób kontrolnych, zachowania identycznych warunków przeprowadzania eksperymentów, rzetelności naukowej itd.) oraz zaawansowanymi technikami laboratoryjnymi (UV-Vis oraz HPLC). Dużym zaskoczeniem dla młodego naukowca była ogromna ilość danych literaturowych, z których należało wybrać jedynie te najważniejsze z punktu widzenia realizowanego projektu. Uczeń zapoznał się z angielskojęzycznymi bazami danych, takimi jak Scopus oraz ISI Web of Knowledge. Sam nawiązał współpracę z ośrodkami akademickimi. Ważnym elementem dydaktycznym było również przygotowanie raportów i prac konkursowych tak, by były jak najbardziej klarowne i przystępne dla odbiorców. Opinie otrzymane od recenzentów, wyznaczonych przez organizatorów Olimpiady

Biologicznej, były bardzo dobre zarówno w 2009, jak i 2010 roku. Ponadto jego praca została zakwalifikowana do finałów eliminacji międzynarodowego konkursu *European Union Contest for Young Scientists* (EUCYS) w 2011 roku. Jest jedną z trzynastu prac, które zostały wybrane przez recenzentów jako najlepsze w Polsce.

Podziękowania

Składamy serdeczne podziękowania Katedrze Biotechnologii Uniwersytetu Zielonogórskiego, szczególnie jej kierownikowi - prof. UZ drowi hab. Jackowi J. Koziołowi, za udostępnienie aparatury analitycznej oraz wsparcie merytoryczne.

Jan Paczesny jest stypendystą w ramach Poddziałania 8.2.2 „Regionalne Strategie Innowacji”, Działania 8.2 „Transfer Wiedzy”, Priorytetu VIII „Regionalne Kadry Gospodarki” Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, współfinansowanego z Europejskiego Funduszu Społecznego Unii Europejskiej i z budżetu państwa (DFS.VI.3361-4-37-033/10).

Literatura

- [1] <http://www.info-pg.com>, skład użytego detergentu.
- [2] Auerbach S.M., Carrado K.A. i Dutta P.K.: Handbook of Zeolite Science and Technology. CRC Press, 2003.
- [3] Charles A.K. i Darbre P.D.: J. Appl. Toxicol., 2008, **29**, 422-434
- [4] Villa C., Gambaro R., Dorato S. i Mariani E.: J. Pharmac. Biomed. Anal., 2007, **44**, 755-762.
- [5] Tranchida P.Q., Purcaro G., Fanali C., Dugo P., Dugo G. i Mondello L.: J. Chromatogr. A, 2010, **1217**, 4160-4166 oraz odnośniki tam zamieszczone.
- [6] Dyrektywa 2003/15/EC Parlamentu Europejskiego z dnia 27 lutego 2003 roku dotycząca kosmetyków.
- [7] Boczoń W., Brózda D. i Milecki J.: Biochemia. Wybór ćwiczeń. Wyd. Nauk. UAM, Poznań 2001.
- [8] <http://www.erep.com.pl>; www.zcha.pwr.wroc.pl/chc2012/cw3.doc.
- [9] Arnon D.I.: Plant Physiol., 1949, **24**, 1-15.
- [10] Porra R.J.: Photosynth. Res., 2002, **73**, 149-156.
- [11] Lipiec T. i Szmaj Z.S.: Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 1996.
- [12] Szczepaniak W.: Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1996.

Varia

Invitation for ECOPOLE'12 Conference

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 21st annual Central European Conference ECOpole'12, which will be held in 11-13 X 2012 (Thursday-Saturday).

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 Inżynieria 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 **15th July 2012** and for the Extended Abstracts: **1st October 2012**. The

actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2012**) 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 abstracts of the Conference contributions as well as the Conference Programme recorded on electronic media (the Programme will be also published on the ECOpole'12 website).

Further information is available from:

Prof. dr hab. inż. Maria Wacławek
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'12 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
20. 2011 CEC ECOpole'11 Zakopane

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the manuscript should be sent by email to the Editorial Office Secretariat - mrjfur@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 6, 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, PCX, BMP). In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office.

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.

ZAPRASZAMY



do udziału
w Środkowoeuropejskiej Konferencji
ECOpole'12
w dniach 11-13 X 2012

SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM

Będzie to **dwudziesta pierwsza 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'12 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 2012 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową

Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 15 lipca 2012 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 czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które jest dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i zagranicą. Wskazówki dla Autorów są umieszczone w każdym numerze półrocznika *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*, a także na stronie internetowej Towarzystwa

tchnie.uni.opole.pl

Po Konferencji zostaną wydane 4-6-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2012 r.** Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej. Wszystkie streszczenia oraz program Konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także umieszczony na stronie internetowej Konferencji.

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'12

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:
Maria.Waclawek@o2.pl
lub mrjafir@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
20. 2011 ŚEK ECOpole '11 Zakopane

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

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

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Redaktor naczelna czasopisma
Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6, 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).

Redakcja przyjmuje, że, przesyłając artykuł do druku, autor w ten sposób oświadcza, że jest upoważniony do tego oraz zapewnia, że artykuł ten jest oryginalny i nie był wcześniej drukowany gdzie indziej i nie jest wysłany do druku gdzie indziej oraz że po jego wydrukowaniu copyright do tego artykułu uzyskuje Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej.

W przygotowaniu manuskryptu należy przede wszystkim wzorować się na postaci artykułów w możliwie najnowszych 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.

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 77 401 60 42.

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 the website of the Society of Ecological Chemistry and Engineering

tchie.uni.opole.pl/

you can find links to **freely accessible all papers** published in *Proceedings of ECOpole* and *Ecological Chemistry and Engineering S* (till 2011) as well as to selected papers published in the journals *Ecological Chemistry and Engineering A* and *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* (Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology).

On the website you can also find **abstracts of all papers** published in the journals *Ecological Chemistry and Engineering* as well as *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Our journals:

- scientific semi-annual *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*
 - scientific quarterly *Ecological Chemistry and Engineering S* - for 2010 **its IF is 0.294**
 - 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.

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. inż. Maria Waclawek
Editor-in-Chief

of *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*

Opole University

ul. kard. B. Kominka 6

45-032 Opole

Poland

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

Invitation for subscription

You are welcome to subscribe our periodicals:

- *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* (*Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*) - semi-annual
- *Ecological Chemistry and Engineering S* - quarterly
- *Ecological Chemistry and Engineering A* - monthly
- *Proceedings of ECOpole* - semi-annual

Your order will be realized immediately after your payment is made to the account:

Bank Śląski - BSK O/Opole

Nr 65 1050 1504 1000 0005 0044 3825

**Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej
(Society of Ecological Chemistry and Engineering)**

Please, contact us at: mrajfur@o2.pl

Editors

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.
- **Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S (ECES)**, które jest kwartalnikiem. Został on wybrany przez the Thomson Scientific w Filadelfii do umieszczenia w bazach: Science Citation Index Expanded oraz **Journal Citation Reports/Science Edition**. W 2010 roku jego współczynnik **IF** wyniósł **0,294**. Na liście ogłoszonej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ECES uzyskał **13 punktów**. **Wszystkie artykuły** (do 2011 r. włącznie) są **BEZPŁATNIE DOSTĘPNE** na stronie internetowej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej tchie.uni.opole.pl/
- **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 w nim **przysługuje 6 punktów**. Na stronie internetowej Towarzystwa są również **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'12** w dniach 11-13 X 2012.

Zaproszenie do publikacji

Czasopismo *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* publikuje artykuły (doświadczalne, przeglądowe i dydaktyczne) z zakresu chemii, dydaktyki, ekologii oraz metrologii.

Uprzejmie prosimy o nadsyłanie na adres Redakcji artykułów w języku polskim lub angielskim wraz ze streszczeniami w językach angielskim i polskim, przygotowanych zgodnie z uwagami zamieszczonymi w Zaleceniach dotyczących przygotowania manuskryptów (patrz Varia). Materiały napisane niezgodnie z instrukcją nie będą przyjmowane do druku.

Korespondencję należy kierować na adres:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Redaktor naczelna
Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6
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