

SOCIETY OF ECOLOGICAL CHEMISTRY AND ENGINEERING

**ECOLOGICAL CHEMISTRY
AND ENGINEERING S**

CHEMIA I INŻYNIERIA EKOLOGICZNA S

Vol. 16

No. 1

Opole 2009

EDITORIAL COMMITTEE

Witold Waclawek (University, Opole) - Editor-in-Chief
Milan Kraitr (Western Bohemian University, Plzen, CZ)
Jerzy Skrzypski (University of Technology, Łódź)
Maria Waclawek (University, Opole)
Tadeusz Majcherczyk (University, Opole) - Secretary

PROGRAMMING BOARD

Witold Waclawek (University, Opole) - Chairman
Jerzy Bartnicki (Meteorological Institute - DNMI, Oslo-Blindern, NO)
Mykhaylo Bratychak (National University of Technology, Lviv, UA)
Bogusław Buszewski (Nicolaus Copernicus University, Toruń)
Eugenija Kupcinskiene (University of Agriculture, Kaunas, LT)
Bernd Markert (International Graduate School [IHI], Zittau, DE)
Nelson Marmioli (University, Parma, IT)
Jacek Namieśnik (University of Technology, Gdańsk)
Wanda Pasiuk-Bronikowska (Institute of Physical Chemistry PAS, Warszawa)
Lucjan Pawłowski (University of Technology, Lublin)
Krzysztof J. Rudziński (Institute of Physical Chemistry, PAS, Warszawa)
Manfred Sager (Agency for Health and Food Safety, Vienna, AT)
Mark R.D. Seaward (University of Bradford, Bradford, UK)
Jiří Ševčík (Charles University, Prague, CZ)
Piotr Tomasik (Agricultural University, Kraków)
Roman Zarzycki (University of Technology, Łódź)
Tadeusz Majcherczyk (University, Opole) - Secretary

EDITORIAL OFFICE

Opole University, Chair of Chemical Physics
POB 313, ul. Oleska 48, 45-951 OPOLE
tel./fax +48 77 455 91 49
email: waclawek@uni.opole.pl
<http://tchie.uni.opole.pl>

SECRETARIES

Agnieszka Dothańczuk-Śródka, tel. +48 77 401 60 45, email: agna@uni.opole.pl
Małgorzata Rajfur, tel. +48 77 401 60 42, email: mrajfur@o2.pl

SECRETARIES' OFFICE

tel. +48 77 401 60 42
email: mrajfur@o2.pl

Copyright © by
Society of Ecological Chemistry and Engineering

Wydawnictwo dofinansowane przez
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Warszawie
oraz Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Opolu

ISSN 1898-6196

Dear Readers,

We would like to inform you, that our quarterly
Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S
starting from vol. **14**(1) 2007

has been selected by the Thomson Scientific in Philadelphia for coverage in:

Science Citation Index Expanded
Journal Citation Reports/Science Edition

We thank very much
all Editorial Board members and Reviewers
for their efforts
and also Authors for presenting valuable papers

Editors

Szanowni Czytelnicy,

Miło jest nam poinformować, że kwartalnik
Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S
począwszy od vol. **14**(1) 2007 został wybrany
przez the Thomson Scientific w Filadelfii do umieszczenia w następujących bazach:

Science Citation Index Expanded
Journal Citation Reports/Science Edition

Serdecznie dziękujemy Członkom Rady Programowej i Recenzentom
za dokładanie starań o wysoki poziom naukowy czasopisma,
a także Autorom za przedstawianie interesujących wyników badań

Redakcja

CONTENTS

Henryk MATUSIEWICZ Design concept and characterization of a laser ablation - inductively coupled plasma/microwave induced plasma optical emission spectrometric system	9
Andrzej KOMOSA, Ignacy KITOWSKI, Radosław KOWALSKI Grzegorz PITUCHA, Zofia KOMOSA and Justyna GROCHOWICZ Total mercury concentration in kidneys of birds of prey from different part of Poland - some interspecies and geographical differences	19
Alicja MACHNICKA, Klaudiusz GRÜBEL and Jan SUSCHKA Comparison of phosphorus accumulation by <i>Filamentous bacteria</i> and <i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	29
Sławomir ŻAK Application of pressurized floatation process aided by hydrogen peroxide in organic sewage treatment	41
Magnuss VIRCAVS Development of environmental management system in Latvia and threats of environmental terrorism	51
Irena RUTKIEWICZ and Jacek NAMIEŚNIK Urine as a source of information on occupational exposure to metals - a review	63
Mieczysław SOBIK, Żaneta POLKOWSKA, Marek BŁAŚ Kamila KLIMASZEWSKA, Barbara WALNA and Jacek NAMIEŚNIK Various forms of atmospheric precipitation and deposits as a measure of environmental pollution in different geographic regions of Poland. Part III - Hoarfrost and rime	81
Andrzej ŻARCZYŃSKI, Zbigniew GORZKA, Marcin ZABOROWSKI Marek KAŻMIERCZAK and Radosław CIESIELSKI Oxidation of the mixture acetone-water (1:5) containing of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with application of monolithic platinum-rhodium catalyst	107
VARIA	
Invitation for ECOpole'09 Conference	117
Zaproszenie na Konferencję ECOpole'09	119
Guide for Authors on submission of manuscripts	122
Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów	123

SPIS TREŚCI

Henryk MATUSIEWICZ	
Koncepcja i charakterystyka systemu aparaturowego: laserowa ablacja - plazma sprzężona indukcyjnie/plazma mikrofalowa optycznej spektrometrii emisyjnej	9
Andrzej KOMOSA, Ignacy KITOWSKI, Radosław KOWALSKI Grzegorz PITUCHA, Zofia KOMOSA i Justyna GROCHOWICZ	
Stężenia rtęci w nerkach ptaków drapieżnych z różnych obszarów Polski - zróznicowanie międzygatunkowe i geograficzne	19
Alicja MACHNICKA, Klaudiusz GRŪBEL i Jan SUSCHKA	
Porównanie akumulacji fosforu przez bakterie filamentacyjne i <i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	29
Sławomir ŻAK	
Badania nad wspomaganie nadtlenkiem wodoru procesu flotacji ciśnieniowej zastosowanej do oczyszczania ścieków organicznych	41
Magnuss VIRCAVS	
Rozwój systemu zarządzania środowiskiem na Łotwie i groźby terroryzmu środowiskowego	51
Irena RUTKIEWICZ i Jacek NAMIEŚNIK	
Mocz jako źródło informacji o narażeniu zawodowym na metale	63
Mieczysław SOBIK, Żaneta POLKOWSKA, Marek BŁAŚ	
Kamila KLIMASZEWSKA, Barbara WALNA i Jacek NAMIEŚNIK	
Wykorzystanie różnych form opadów i osadów atmosferycznych do oceny zanieczyszczenia środowiska w różnych regionach geograficznych Polski. Część III - Szron i sadź	81
Andrzej ŻARCZYŃSKI, Zbigniew GORZKA, Marcin ZABOROWSKI	
Marek KAŻMIERCZAK i Radosław CIESIELSKI	
Utlenianie mieszaniny aceton-woda (1:5) zawierającej kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy z udziałem katalizatora monolitycznego platynowo-rodowego	107
VARIA	
Invitation for ECOpole'09 Conference	117
Zaproszenie na Konferencję ECOpole'09	119
Guide for Authors on submission of manuscripts	122
Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów	123

Henryk MATUSIEWICZ¹

**DESIGN CONCEPT AND CHARACTERIZATION
OF A LASER ABLATION - INDUCTIVELY COUPLED
PLASMA/MICROWAVE INDUCED PLASMA
OPTICAL EMISSION SPECTROMETRIC SYSTEM**

**KONCEPCJA I CHARAKTERYSTYKA
SYSTEMU APARATUROWEGO: LASEROWA ABLACJA -
PLAZMA SPRZEŻONA INDUKCYJNIE/PLAZMA MIKROFALOWA
OPTYCZNEJ SPEKTROMETRII EMISYJNEJ**

Abstract: An experimental arrangement for multielement microanalysis of solid samples by laser ablation-inductively coupled plasma/microwave induced plasma - optical emission spectrometry (LA-ICP/MIP-OES) is introduced. A laser ablation unit - ICP/MIP, an "ablation - excitation" separated tandem source (STS) has been assembled from commercially available instruments, viz, a laser microprobe and ICP échelle spectrometer, together with MIP system and an interface.

Keywords: inductively coupled plasma, microwave induced plasma, laser ablation, optical emission spectrometer, instrumentation

When a single conventional source is used in optical emission spectrometry (OES), it must perform the functions of both atomization (vaporization, evaporation) and excitation of the sample, both of which are energy intensive processes. In such a system, vaporization and/or evaporation of the analyte aerosol takes energy away from the excitation process, and vice versa. As a result a compromise is necessary when operating conditions in the source are chosen; this compromise unavoidably degrades the atomization, the vaporization, the evaporation, the excitation, or all processes. Because of this compromise, all sources currently used in OES exhibit some shortcomings in either or all of these essential areas. Consequently, the combination of two independently operable sources has received noteworthy attention over the past several decades.

For many years, laser ablation (LA) technique in which the ablated material is transported by a gas stream to another high temperature source, has been combined with other

¹ Department of Analytical Chemistry, Poznan University of Technology, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, email: Henryk.Matusiewicz@put.poznan.pl

plasmas for OES or mass spectrometry (MS). The most prominent combinations are those with the inductively coupled plasma (ICP), ie LA-ICP-OES and LA-ICP-MS. These methods have enormously improved the applicability of laser ablation in the last years. There are many reviews reporting on the ICP technique coupled with laser ablation and on the scientific work performed in that field. Among the latest reviews are Refs. [1-6].

Microwave induced plasmas (MIPs) are much smaller and less expensive than ICPs and are also known as good excitation sources. If free sample atoms and very small particles produced by laser ablation are introduced into the MIP one can take advantage of the good excitation properties of the source. This has been demonstrated in the past by investigations in several laboratories [7-10].

The “separated tandem source” (STS), the term used in the present paper [11, 12], under investigation is the laser ablation - inductively coupled plasma/microwave induced plasma (LA-ICP/MIP) combination, which acts as an “atomization (ablation, vaporization, evaporation) - excitation” tandem source. In this arrangement, the first source, the LA, releases materials, produces free atoms and form the analyte species, which are transported to the second source via an interface, for subsequent excitation. The definition of a separated tandem source implies that each source should serve and be optimized for its intended function. In this particular “ablation - excitation” STS, the first source should serve and be optimized for the sole purpose of ablation (vaporization) of the sample. The resulting analyte atoms and vapor should then be transferred across a suitable interface. The interface between the two sources would ideally transport 100% of the analyte and would produce a minimum amount of recombination. The second source can then be devoted to and optimized for the efficient excitation of the resulting analyte - vapor mixture. Figure 1 graphically illustrates this concept.

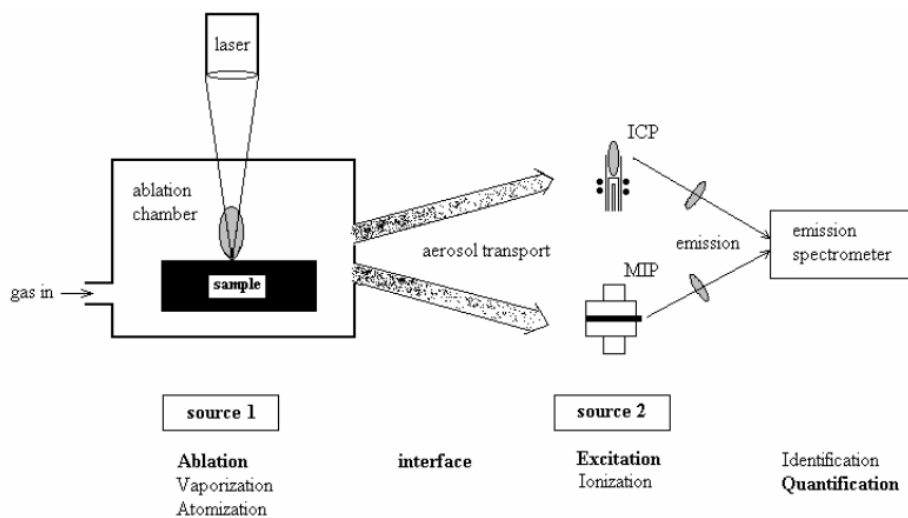


Fig. 1. Scheme of laser ablation - inductively coupled plasma/microwave induced plasma optical emission system

There is a requirement for the development of a reliable means of combining all components and to configure them on one emission spectrometer to comprise a complete LA-ICP/MIP system. Such a development would be very useful when simultaneous multi-element micro-probe analysis with single laser shots is needed.

The focus of the present contribution deals with the design arrangements necessary to incorporate the LA in combination with optical emission spectrometry ICP and/or MIP. These modifications were made with one of the major design constraints being that the system could be readily commercialized.

Instrumentation

The LA-ICP/MIP system presented consists of eight basic components: laser micro-probe apparatus; laser ablation chamber as the aerosol collecting device; sample transfer system; the IRIS CID échelle spectrometer; ICP source; MIP system; optical arrangement used to focus then disperse the spectral atomic lines from MIP source; data processing system for microanalytical technique for major, minor, trace element analysis of samples. A photograph of the present complete system is presented in Figure 2.

Photodiode array spectrometer

A simultaneous multichannel measurement system is a critical requirement for this sample introduction system since a transient emission signal is generated in the ICP and/or MIP as the material generated by the pulsed laser is swept through the plasma discharge. To this end the photodiode array "IRIS-HR" ICP spectrometer (Thermo Jarrell Ash, Franklin, USA) represents an almost ideal system for these measurements. In addition, the major feature of the system is the axial viewing of the observation zone in the plasma (ICP and/or MIP) in order to improve the signal-to-background (S/B) values, and consequently, the limit of determination (LOD). The characteristics and details of the spectrometer and the detector were described by Luan et al [13]. The optical system is an échelle cross-dispersion spectrograph with spherical and aspherical optical components. Emission spectra of the plasma source (ICP and/or MIP) are dispersed by wavelength and order in a two-dimensional array. Table 1 gives the specifications of this échelle polychromator.

Table 1

Specifications of the échelle polychromator

Polychromator	TJA IRIS-HR, échelle cross-dispersion spectrograph, Ar flushed
Focal length	381 mm
Optical speed	f/10
Imaging	1:1
Optical transfer	plasma focused on slit
Entrance slit systems	50 x 100 μ m
Grating	échelle, 54.5 grooves/mm
Blaze angle	45.5°
Grating size	60 x 110 mm
Spectral range	175-900 nm
Viewing	axial
Resolution	10 pm (200-250 nm)

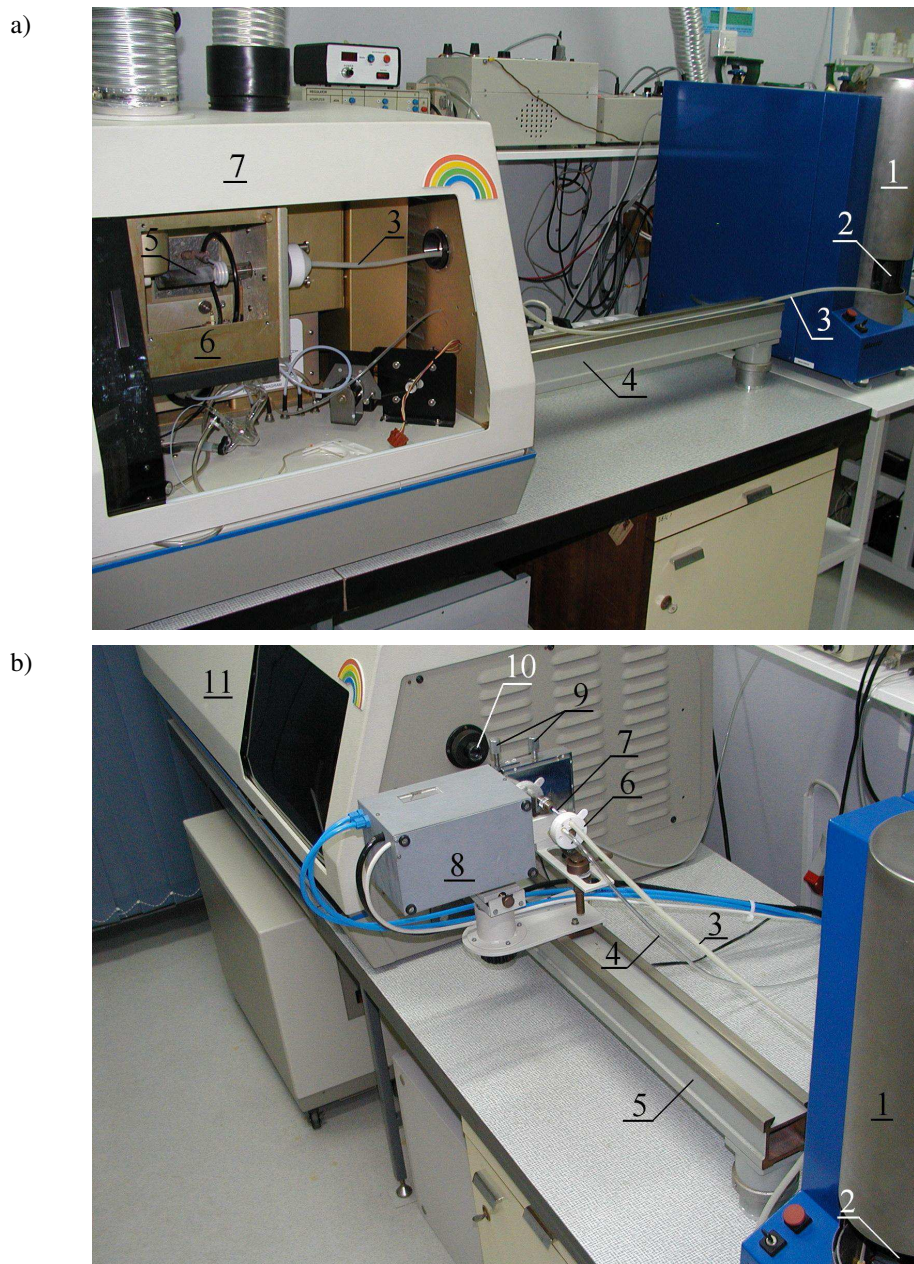


Fig. 2. Photographs of instrument arrangement: a) LA-ICP-OES system: 1 - laser; 2 - laser ablation chamber; 3 - PTFE transportation tube; 4 - optical bench; 5 - ICP torch; 6 - ICP match box; 7 - échelle polychromator; b) LA-MIP-OES system: 1 - laser; 2 - laser ablation chamber; 3 - PTFE transportation tube; 4 - plasma gas in; 5 - optical bench; 6 - PTFE vapor transport valve; 7 - quartz plasma torch; 8 - TE_{101} rectangular microwave cavity; 9 - tuning screws; 10 - lens L_1 ; 11 - échelle polychromator

The analyst has a virtually unlimited choice of lines to use for analysis, all of the being measured simultaneously along with the spectral background adjacent to each line.

The high performance solid state Charge Injection Device (CID) array has a photo-active area of 196 mm^2 incorporating 262 144 individually addressable detector elements. Data acquisition may be either a full-frame image encompassing the entire spectrum, or 3×15 pixel subarrays around each line of analytical interest. With a $50 \times 100 \text{ }\mu\text{m}$ entrance slit and $28 \times 28 \text{ }\mu\text{m}$ pixels, the single pixel resolution is better than 0.005 nm at 200 nm .

The Ar ICP operates at 27.12 MHz . The maximum rated output power is 1.75 kW , restricted for axial instrument. The ICP source is under the directly coupled autotune impedance control. The plasma power is regulated to better than 0.1% .

Microwave plasma source

The MIP resonant cavity as an excitation source, specified previously [14, 15], was used. The TE_{101} resonant cavity was mounted on a prototype x - y - z adjustable translator that permitted horizontal, axial and vertical positioning of the cavity. Microwave plasma cavity assembly (resonant cavity and translator) is mounted in an optical bench. This mounting allows it to adjust the plasma torch exactly along the axis of the entrance optics. The plasma is viewed axially with the axis of the plasma perpendicular to the plane of the entrance slit. A prerequisite for the observation of the plasma source is that the sample introduction compartment (ICP torch and spray chamber) has to be removed and replaced by the entrance optics (Fig. 3). Simple focussing of the microwave plasma source on the entrance slit has been developed and is described here.

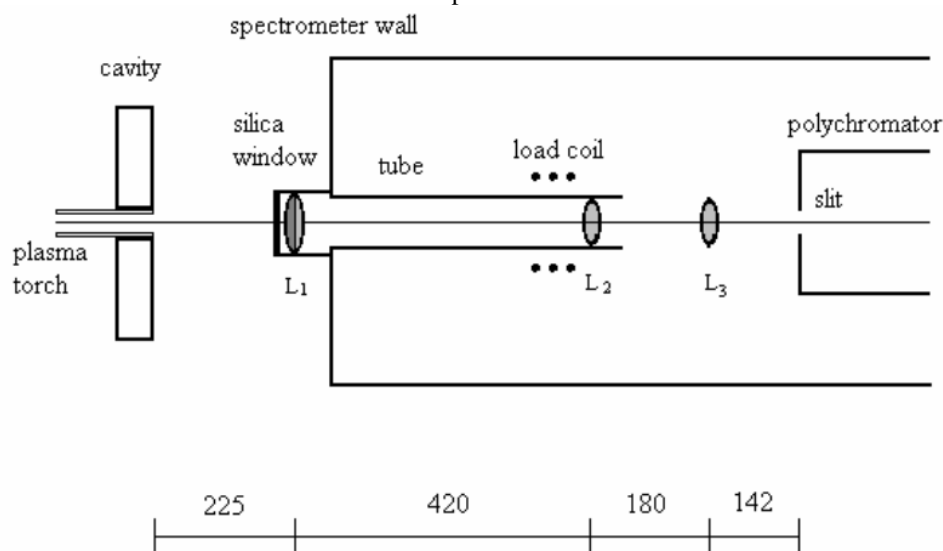


Fig. 3. Schematic of overall optical system used for MIP source. All distances are expressed in mm. Specifications (f = focal length): L_1 = achromatic lens ($f = 127 \text{ mm}$); L_2 = silica lens ($f = 205 \text{ mm}$); L_3 = $\text{SiO}_2/\text{CaF}_2$ lens ($f = 381 \text{ mm}$)

The MIP plasma is focussed by an achromatic lens L_1 on the place where the load coil of the ICP is located. The latter is focused by lens L_3 on the grating and L_1 is focussed by silica lens L_2 on the entrance slit of the polychromator. By moving the additional achromatic lens (not shown in Fig. 3) perpendicular to the optical axis all plasma zone along the cross-section of the plasma torch can be observed sequentially. A silica window was placed in front of L_1 to protect it against damage by hot gas emerging from the discharge tube. A vertical stream of air flow in front of the window (not shown in Fig. 2) prevented the formation of salt deposits and consequently gradual changes in transmittance. The entire optical system is mounted in a metal tube. In order to guarantee the best possible light transmission down to ca 170 nm, the tube is purging with either argon or nitrogen gas, normally at a flow rate of $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Since the plasma torch, cavity, generator and gas flow have been described in detail in a previous papers [14, 16], they will not be discussed again here, but briefly summarized only. The MIP setup is a version of the one described by Matusiewicz [14] and is a high-efficiency rectangular resonant cavity of the TE_{101} design, which is similar to the well known TM_{010} mode of the Beenakker cavity. The microwave generator is connected by means of a flexible cable to the cavity, with no microwave circulator or external load. The torch is a quartz capillary made of Suprasil (Heraeus, Hanau, Germany). Table 2 lists the MIP apparatus specifications and operating conditions for the generation of plasma.

Table 2

Equipment and MIP operating conditions

Microwave cavity	high-efficiency TE_{101} , water- and gas-cooled, Plazmatronika Ltd., Wrocław, Poland
Microwave generator	700 W; 2.45 GHz; model MPC-01a, Plazmatronika Ltd., Wrocław, Poland
Forward power	0÷500 W
Plasma torch	quartz discharge tube (6.0 mm o.d. x 3.0 mm i.d. x 100 mm)
Viewing mode	axial
Plasma gas	argon (0÷2 $\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$), 3 bar (10^5 Pa)
Plasma shape	filamentary

Laser

The laser ablation unit used in this work was an “ablascope” (bioptic laser systeme ag, Berlin, Germany), pulsed Nd:YAG laser. A sample stage with three computer controlled stepper motors and a video microscope is used for the observation of the sampling location. The laser beam is focused into the sample that is contained in a chamber. As the laser beam strikes the sample, a small plasma is formed at the sample surface and the intense heat vaporizes a small portion of the sample. Ablated sample material is entrained and transported to the plasma by an Ar carrier gas flow. Table 3 summarizes the laser parameters for the technique.

Table 3

Data of the laser apparatus

Laser type	Nd/YAG laser (ablascope)
Wavelength	266 nm
Energy/pulse	4 mJ
Pulse length	3 ns
Beam profile	circular flat top
Focusing lens	$f = 100$ mm

Laser ablation - ICP system

Emission from a laser plume itself has never been widely used for analytical measurements. Most work has focused on the laser as a sampling device and relied on a secondary excitation technique for excitation of the sampled material. The ICP, with its high temperature and relatively long residence time of introduced species has been the most commonly used secondary excitation method [1-6]. To this end it has been applied a laser ablation system and coupled it to an ICP, and is briefly described here.

The interface between the laser sample introduction system and the atom reservoir is critical as is the case in most sample introduction systems. A simple system is preferable where once the sample has been vaporized it may be swept by a controlled flow rate to the atom reservoir in a similar manner to the electrothermal vaporization [14]. A photograph of the interface between the laser and an ICP system is shown in Figure 2a.

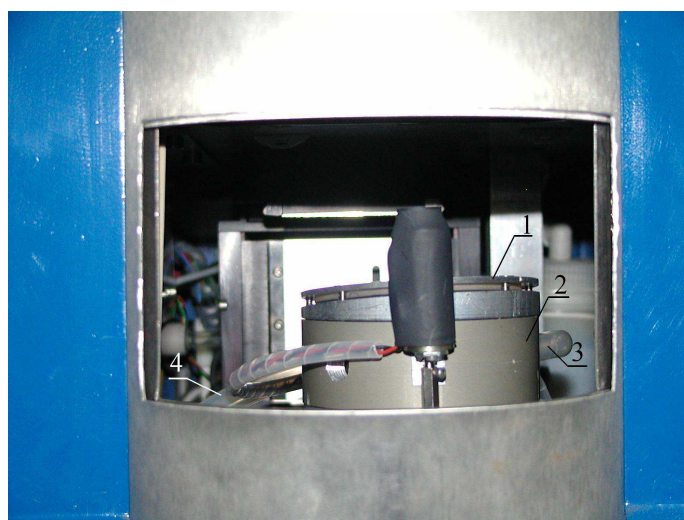


Fig. 4. Photograph of laser ablation chamber: 1 - silica window; 2 - chamber; 3 - Ar gas inlet port; 4 - gas outlet tube

The ablation cell consisted of a sample holder and a metal chamber with a silica optical window. The chamber, having a volume of about 120 cm^3 , was provided with a tangential Ar gas inlet port. The flow of argon carrier gas is kept spiral in the ablation chamber by forcing argon to flow tangentially around the wall of the chamber. The tan-

gential flow cools the glass wall and centers the ablated samples with the argon flow that remains spiral in the chamber. The ablated material is transported to the ICP torch along 120 cm of Teflon tube with an internal diameter of 4 mm. A three-way valve is incorporated into the system to allow the argon flow to the ICP to by-pass the sample chamber during sample changeover to prevent the plasma being extinguish. The entire head assembly is enclosed in a steel box with interlocking door to prevent emission of reflected laser energy into the laboratory. A photograph of the laser ablation chamber is shown in Figure 4.

Laser ablation - MIP system

The characteristics of the MIP as a relatively low cost excitation source have been well documented, however, its low operating power limits the capacity of the plasma to vaporize and atomize solid samples. This fact, together with the sensitivity of the plasma to changes in impedance when small amounts of foreign material are introduced, causes problems with sample introduction. Many of these problems can be circumvented if the analyte can be presented in the form of vapor to the plasma. One such means of sample introduction is laser ablation. The analytical potential of LA for sample introduction in a MIP for spectrochemical analysis has been the subject of a recent paper [10]. A device that forms the interface and transfer line between the LA and the MIP is briefly described here.

The instrumental setup, showing the coupling of the LA unit to a MIP system, is illustrated in Figure 2b. The ablation cell has been described above and will not be described again. The ablated material is transported to the MIP torch along 90 cm Teflon tube with an internal diameter of 4 mm. The vapor transport line and interface between the laser ablation chamber and MIP was constructed an applied [17]. This novel single valve permits to be loaded and thermally pretreated when placed in the "plasma by-pass" position and, consequently, allows transfer of analyte to the plasma

Conclusion

Laser ablation-MIP emission spectrometric technique at atmospheric pressure brings unique features and capability as a means of sample introduction for MIP-OES. An échelle optical system that employs a CID detector opens new possibilities for the successful construction of LA-ICP/MIP systems, which means one can run all of the typical methods worked out for earlier ICP-OES and/or MIP-OES applications. Due to the capabilities demonstrated by this spectrometer, it appears that combination of two techniques in a single spectrometer will be increasingly important for future developments in optical spectrometry. This is particularly true for very demanding microanalysis areas such as optical emission spectrometry and this method should benefited from great developments in instrumentation, application methodologies and growth of fundamental knowledge.

References

- [1] Darke S.A. and Tyson J.F.: *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 145-155.
- [2] Darke S.A. and Tyson J.F.: *Microchem. J.*, 1994, **50**, 310-319.
- [3] Günther D., Jackson S.E. and Longerich H.P.: *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, **54**, 381-392.

- [4] Winefordner J.D., Gornushkin I.B., Pappas D., Matveev O.I. and Smith B.W.: J. Anal. At. Spectrom., 2000, **15**, 1161-1172.
- [5] Günther D., Horn I. and Hattendorf B.: Fresenius J. Anal. Chem., 2000, **368**, 4-11.
- [6] Niemax K.: Fresenius J. Anal. Chem., 2001, **370**, 332-344.
- [7] Ishizuka T. and Uwamino Y.: Anal. Chem., 1980, **52**, 125-134.
- [8] Uebbing J., Ciocan A. and Niemax K.: Spectrochim. Acta, Part B, 1992, **47**, 601-615.
- [9] Hiddemann L., Uebbing J., Ciocan A., Dessenne O. and Niemax K.: Anal. Chim. Acta, 1993, **283**, 152-167.
- [10] Leis F., Bauer H.E., Prodan L. and Niemax K.: Spectrochim. Acta, Part B, **56**, 2001, 27-39.
- [11] Kantor T. and Hieftje G.M.: Spectrochim. Acta, Part B, 1994, **50**, 961-974.
- [12] Kantor T.: Spectrochim. Acta, Part B, 2001, **56**, 1523-1537.
- [13] Luan S., Schleicher R.G., Pilon M.J., Bulman F.D. and Coleman G.N.: Spectrochim. Acta, Part B, 2001, **56**, 1143-1153.
- [14] Matusiewicz H.: Spectrochim. Acta, Part B, 1992, **47**, 1221-1236.
- [15] Matusiewicz H.: Chem. Anal. (Warsaw), 1995, **40**, 667-671.
- [16] Matusiewicz H.: J. Anal. At. Spectrom., 1993, **8**, 961-968.
- [17] Matusiewicz H., Brovko I.A., Sturgeon R.E. and Luong V.T.: Appl. Spectrosc., 1990, **44**, 736-741.

**KONCEPCJA I CHARAKTERYSTYKA
SYSTEMU APARATUROWEGO: LASEROWA ABLACJA -
PLAZMA SPRĘŻONA INDUKCYJNIE/PLAZMA MIKROFALOWA
OPTYCZNEJ SPEKTROMETRII EMISYJNEJ**

Abstrakt: Opisano system aparaturowy techniki sprzężonej, w której skład wchodzi: laserowa ablacja (odparowanie), optyczny spektrometr emisyjny, dwa źródła wzbudzenia (ICP/MIP) i układ optyczny między plazmą a szczeliną wejściową spektrometru.

Słowa kluczowe: plazma sprzężona indukcyjnie, plazma mikrofalowa, odparowanie laserowe, optyczna spektrometria emisyjna, aparatura

Andrzej KOMOSA^{1*}, Ignacy KITOWSKI², Radosław KOWALSKI³
Grzegorz PITUCHA⁴, Zofia KOMOSA⁵ and Justyna GROCHOWICZ⁶

TOTAL MERCURY CONCENTRATION IN KIDNEYS OF BIRDS OF PREY FROM DIFFERENT PART OF POLAND - SOME INTERSPECIES AND GEOGRAPHICAL DIFFERENCES

STĘŻENIA RTĘCI W NERKACH PTAKÓW DRAPIEŻNYCH Z RÓŻNYCH OBSZARÓW POLSKI - ZRÓŻNICOWANIE MIĘDZYGATUNKOWE I GEOGRAFICZNE

Abstract: Mercury concentration levels in kidneys of 46 individuals of 13 species of birds of prey have been determined. The greatest mean concentration of mercury in kidneys was found in White-tailed Eagle *Haliaeetus albicilla* 1.54 mg/kg d.m. however the maximum concentration of mercury in kidney was determined in a Eurasian Buzzards *Buteo buteo*: 4.54 mg/kg d.m. The level of mercury concentration in kidneys of young individuals of raptors was lesser than in adults. In the light of research carried out birds of prey feeding and hunting birds accumulated less mercury in their kidneys in comparison with species whose diet was based on small mammals. Birds of prey bound with the agricultural landscape of north-east Poland seem to accumulate more mercury in kidneys as compared with raptors who originate from other parts of Poland.

Keywords: mercury, raptors, owls, Poland, kidneys, agriculture

Mercury and its compounds are included among the most toxic substances found in the ecosystems [1]. However only after the Minamata tragedy (Japan, 1953-1960) interest in the processes of accumulation of mercury in different compartments of ecosystems began to increase [1, 2]. Simultaneously it is necessary to bear in mind that mercury not

¹ Department of Radiochemistry and Colloid Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

² Department of Nature Conservation, Institute of Biology, Maria Curie-Skłodowska University, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin

³ Department of Analysis and Evaluation of Food Quality, Central Apparatus Laboratory, University of Life Sciences, ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin

⁴ Department of Zoology, University of Rzeszów, ul. Cegielniana 12, 35-959 Rzeszów

⁵ Analytical Laboratory, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

⁶ Kamienna 23, 23-460 Józefów

* Corresponding author: email: andrzej.komosa@gmail.com

only takes part in a number of complex environmental cycles in aquatic environment but also in atmospheric ones [1, 3].

In Poland for years, significant quantities of mercury were emitted into the environment by coal fired power plants. In addition to this, in areas of intense agricultural growth significant amounts of fungicidal seed dressings based on organomercury compounds were used. In the past in Poland five organomercury compounds were used for dressing of seeds. Agrotechnical use of organomercury compounds was estimated on 6,000÷30,000 kg yearly in 1970-1975 [4]. And even at present, Poland occupies the second position in the total anthropogenic mercury emission ranking in the EU [5]. The above - mentioned reasons showed that monitoring of accumulation levels of mercury is necessary not only in aquatic organisms, but also among organisms populating other habitats. For many years good models in researching the accumulation of different metallic pollutants have been key organs of avian top predators, particularly the kidneys. Moreover, metallic pollutants, such as mercury, cause organ damage as well as metabolic and behavioural disorders in vertebrates [6-8].

The aim of this research was to determine the concentration levels of mercury in kidneys in 13 species of diurnal and nocturnal raptors from different parts of Poland which have different habitat and trophy collection preferences.

Methods

Kidneys used in this research came from birds which were wounded during the breeding season, and were delivered to veterinary clinics or rehabilitation centers close to their nesting place in the years 2005-2007 (with the exception of one specimen of Great Spotted Eagle, *Aquila clanga*, found during autumnal migration).

Table 1
Concentration of mercury in kidney [mg/kg] of 46 individuals of studied birds of prey: N - number of samples, Std. dev. - standard deviation of measurement, ad. - adult, juv. - juvenile. In the case of maximum concentration levels in kidneys of adult individuals the upper index indicates the area of origin: NE Poland, CE Poland and SE Poland

Species	N	Mean	Std. dev.	Median	Max	Min.
				[mg/kg]		
Great-spotted Eagle <i>Aquila clanga ad.</i>	1	0.510	-	-	-	-
Lesser-spotted Eagle <i>Aquila pomarina ad.</i>	2	0.982	0.431	0.982	1.413 ^{NE}	0.550
Common Kestrel <i>Falco tinunculus ad.</i>	4	0.300	0.234	0.099	0.998 ^{CE}	0.001
Eurasian Buzzard <i>Buteo buteo ad.</i>	10	0.595	0.451	0.020	4.539 ^{NE}	0.001
Honey Buzzard <i>Pernis apivorus ad.</i>	1	0.337	-	-	-	-
Eurasian Marsh Harrier <i>Circus aeruginosus juv.</i>	2	0.0015	0.0003	0.0015	0.0025	0.0004
Sparrowhawk <i>Accipiter nisus ad.</i>	10	0.180	0.096	0.017	0.961 ^{NE}	0.0005
Goshawk <i>Accipiter gentilis ad.</i>	1	0.078	-	-	-	-
Goshawk <i>Accipiter gentilis juv.</i>	1	0.0037	-	-	-	-
White-tailed Eagle <i>Haliaeetus albicilla ad.</i>	4	1.542	0.917	0.742	4.285 ^{NE}	0.401
Common Barn Owl <i>Tyto alba ad.</i>	2	0.372	0.078	0.372	0.450 ^{NE}	0.294
Long-eared owl <i>Asio otus ad.</i>	2	0.148	0.148	0.148	0.296 ^{NE}	0.001
Tawny Owl <i>Strix aluco ad.</i>	4	0.193	0.083	0.187	0.395 ^{NE}	0.001
Ural Owl <i>Strix uralensis ad.</i>	2	0.184	0.183	0.185	0.367 ^{SE}	0.001

The birds, despite intensive treatment in veterinary clinics and rehabilitation centers either died or upon determining that they were untreatable, were put down to relieve them from unnecessary suffering by humane methods (lethal injection) by qualified and certified veterinary doctors. The time of stay of the bird in the veterinary clinic or rehabilitation centres up until the moment of the death never exceeded seven days. All kidneys examined came from adult individuals (marked as *adultus* = *ad.*) with the exception of two ones, Eurasian Marsh harrier *Circus aeruginosus* and one individual of Goshawk *Accipiter gentilis*, who were juveniles (the first year birds, marked as *juvenis* = *juv.*) (see Table 1).

The names of locations in which birds were found are given below; number of specimens was also given. The upper index labeled the region of Poland from which the specimen came, in the form of letters: CE - central-east Poland, NE - north-east Poland, SW - southwest Poland, NW - northwest Poland. Kidney of the following diurnal birds of prey were examined: Great Spotted Eagle: Garwolin^{CE} - 1 *ad.*, Lesser Spotted Eagle *Aquila pomarina*: Łomża^{CE} - 1 *ad.*, Olsztyn^{NE} - 1 *ad.*, Eurasian Buzzard *Buteo buteo*: Lublin^{SE} - 5 *ad.*, Świdnik^{SE}, - 1 *ad.*, Olsztyn^{NE} - 1 *ad.*, Wichrowo^{NE} - 1 *ad.*, Suwałki^{NE} - 1 *ad.*, Warsaw^{CE} - 1 *ad.*, Honey Buzzard *Pernis apivorus*: Mikołów^{SW} - 1 *ad.*, Eurasian Marsh Harrier: Kock^{SE} - 2 *juv.*, Sparrowhawk *Accipiter nisus*: Barciany^{NE} - 1 *ad.*, Lublin^{SE} - 1 *ad.*, Łomża^{CE} - 1 *ad.*, Świdnik^{SE} - 1 *ad.*, Krutyń^{NE} - 2 *ad.*, Suwałki^{NE} - 2 *ad.*, Wyszaków^{CE} - 1 *ad.*, Warsaw^{CE} - 1 *ad.*, Goshawk: Sobibór^{SE} - 1 *ad.*, Lublin^{SE} - 1 *juv.*, White-tailed Eagle *Haliaeetus albicilla*: Drawsko Pomorskie^{NW} - 1 *ad.*, Garwolin^{CE} - 1 *ad.*, Gościeradów^{SE} 1 *ad.*, Olsztyn^{NE} - 1 *ad.* All specimens of Common Kestrel *Falco tinnunculus*, from which kidneys were taken, came from cities: Warsaw^{CE} - 3 *ad.* and Lublin^{SE} - 1 *ad.*

In addition, a similar analysis of kidneys of owls, was carried out: Common Barn Owl *Tyto alba*: Padlewo^{NE} - 1 *ad.*, Niemsty^{NE} - 1 *ad.*, Long-eared owl *Asio otus* Biały-stok^{CE} - 1 *ad.*, Giżycko^{NE} - 1 *ad.*, Tawny Owl *Strix aluco*: Garwolin^{CE} - 1 *ad.*, Mrągowo^{NE} - 1 *ad.*, Olsztyn^{NE} - 1 *ad.*, Pisz^{NE} - 1 *ad.* and Ural Owl *Strix uralensis*: Sanok^{SE} - 1 *ad.*, Oświęcim^{SW} - 1 *ad.*

Kidneys, after being obtained from the bodies of birds, were stored in freezers up until their analysis, and finally air - dried. Mercury content in samples prepared in such a way was determined using a not-flame atomic spectrometry absorption technique (mercury analyzer: AMA 254, Altec, Czech Republic). During analysis in the AMA 254, kidney samples were predried (at 120°) in the internal oven of the analyzer and burned in oxygen (of 99.999% purity) at 550°. The decomposition products were further carried by oxygen flow to an Au-amalgamator for selective mercury trapping. A short heat-up of amalgamator caused the release of mercury and measured it by a cold vapour AAS technique at $\lambda = 253.65$ nm in dual-path length (long and short) cuvette. Hence the same quantity of mercury was measured twice at different sensitivities, resulting in a dynamic range enabling mercury determination in the range from 0.05 to 600 ng in single measurement [9]. The detection limit was 10^{-5} mg/kg. The values of calibration made by producer were controlled regularly by the calibration standard mercury solution (AccuTrace single Element standard; AccuStandard Inc., New Haven, CT, USA). Both kidneys of one bird were considered as one sample to be analyzed (no division between right and left kidney were carried out).

Results

As it is seen from Table 1, in spite of the fact that the largest average concentration of mercury among studied birds was shown in White tailed-eagles: 1.542 mg/kg d.m., the maximum value: 4.539 mg/kg d.m. was determined in an individual species of Eurasian Buzzard, found wounded after crash with high tension wire lines near Olsztyn (NE Poland). It was also ascertained that the average concentration of mercury in ten Eurasian Buzzards studied showed relatively high values: 0.595 mg/kg d.m., losing out only to average concentrations in White-tailed Eagles and Lesser Spotted Eagles (Tab. 1). In spite of the fact that samples of only single specimens of Great-spotted Eagle and Honey Buzzard were subjected to analysis, the concentrations of mercury were comparable with the concentrations found in kidneys of Eurasian Buzzards (Tab. 1). Particular attention needs to be paid to the concentration levels of one deadly wounded Honey Buzzard found in the region of Mikołów, which was the only insectivorous species of raptor in our study (Tab. 1). Observed levels of concentration were high (but not the highest), which may be explained by the fact that this sample came from strongly industrialized areas of Upper Silesia. The level of mercury was also analyzed in four kidney samples of adult individuals of Common Kestrel which coming from urban area exclusively. However, the level of mercury in those samples was twice lower than those found in Eurasian Buzzards (Tab. 1).

During the study ten samples from four species of owls were analyzed. Among these, both average mercury concentration as well as the highest concentration levels was found in Barn Owls (Tab. 1). Moreover, average concentration levels in kidneys of Long-eared owls were 2.5 times lower than those shown in Barn Owls (Tab. 1). In the case of Tawny Owls and Ural Owl a great similarity was determined in average mercury concentration levels as well as median concentrations in both species (Tab. 1). Only three samples of juvenile raptors were accessible. Determined mercury concentration in these samples turned out to be many times lower than those found in adult birds. In the case of a young Goshawk the concentration levels were as much as 26.5 times lower than those of adult specimen, in which the concentration level of mercury was at 0.078 mg/kg d.m. (Tab. 1). A broad range of data was not available for us to show the levels of mercury concentration in kidneys of adult Eurasian Marsh Harriers. One can however compare the determined mercury concentration levels with data received from other diurnal birds of prey. It turns out that the average concentration level for both juvenile specimens of Eurasian Marsh Harriers was as much as 52 times lower in comparison with the level shown by an adult Goshawk. The last mentioned species showed the lowest level of mercury concentration among all adult specimen samples analyzed by us (Tab. 1).

Among the nine studied species of raptors, for whom data of the level of mercury concentration in kidneys was available from at least two adult samples, from at least two different regions of Poland and from non-urban areas, the maximum concentration levels in seven cases were shown by kidneys of birds originating from NE Poland (Tab. 1). The concentration levels of mercury in the kidneys of specimens from areas of NE Poland, dominated by agriculture landscape belonging to extensive area farming, most often former monocultured state-owned farms, turned out to be many times larger in comparison with specimens from other parts of Poland. This is the best illustrated by data of

concentration levels presented in particular places, shown in Figures 1 and 2, in relation to samples of Sparrowhawk and Common Buzzard.

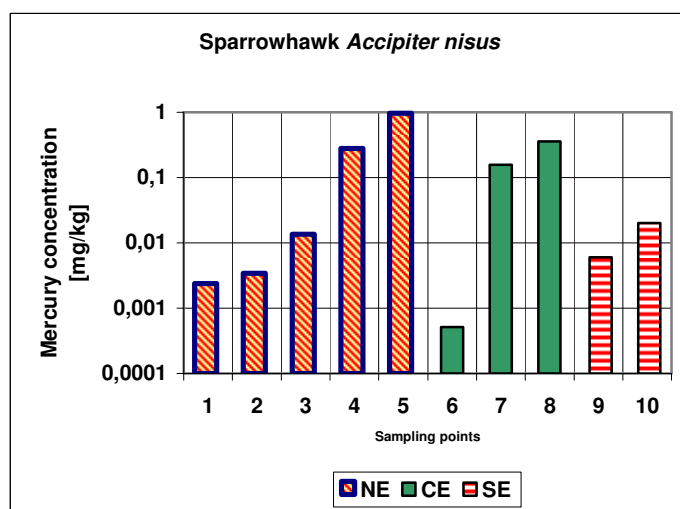


Fig. 1. Average mercury concentration in kidneys of Sparrowhawk *Accipiter nisus* [mg/kg] coming from North-eastern (NE), Central-eastern (CE) and South-eastern (SE) Poland. Places of collecting birds: 1 and 3 - Krutyń, 2 and 4 - Suwałki, 5 - Barciany, 6 - Warsaw, 7 - Łomża, 8 - Wyszaków, 9 - Lublin, 10 - Świdnik

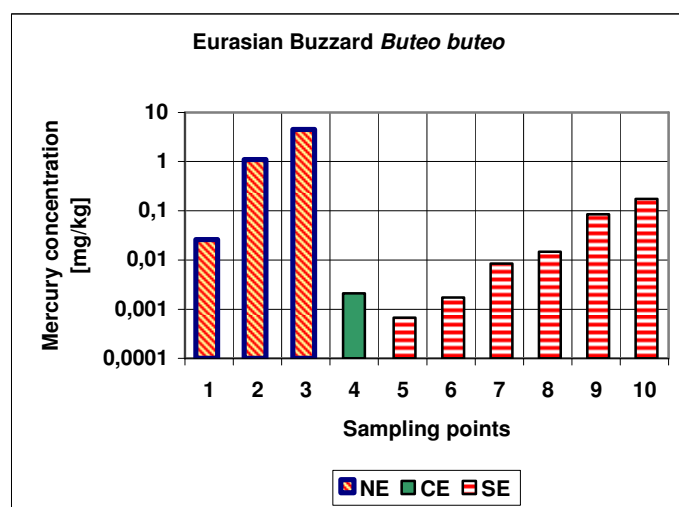


Fig. 2. Average mercury concentration in kidneys of Eurasian Buzzard *Buteo buteo* [mg/kg] coming from North-eastern (NE), Central-eastern (CE) and South-eastern (SE) Poland. Places of collecting birds: 1 - Wichrowo, 2 - Wigry, 3 - Olsztyn, 4 - Warsaw, 5, 6, 7, 9 and 10 - Lublin, 8 - Świdnik

Discussion

The highest concentration levels of birds studied were found in White-tailed-eagles. In this way, the highest levels of mercury concentration in kidneys of picivorous birds observed by other authors were confirmed in relation to other trophic groups of birds [2, 10-12]. This is caused by the fact that in aquatic environments mercury compounds are transformed by microorganisms to highly toxic metalloorganic compound - methylmercury. This is a lipophilic compound and bioaccumulates in the aquatic food webs. Therefore, predators related to aquatic food webs are exposed to higher mercury levels compared with terrestrial food web [1, 2, 10-12]. The most important data from Poland on renal mercury concentration in White-tailed Eagles originates from research in the early 90's by the Falandysz team [13]. These authors analyzed the renal mercury concentration levels in ten specimens, arriving at an arithmetic mean of 52.0 ± 16.0 mg/kg dry mass (at a range of 1.4÷220 mg/kg). However, two of Eagle individuals, originated from breeding sites at the Baltic coast, analyzed by the Falandysz team, revealed the mercury concentration in kidneys at extremely high levels of 190÷220 mg/kg d.m. and in the case of three other individuals' mercury concentration was found in levels ranging between 22÷49 mg/kg d.m. However, a half of the studied specimens of the Baltic White-tailed Eagles had mercury concentration levels of 1.4÷7.3 mg/kg d.m., the data which corresponds with results received by us in average and maximum concentration levels in kidneys of Eagles. Studying the scope of mercury concentration levels we have to realize that White-tailed Eagles are birds which were in no way connected with coastal areas and their diet in large part is based on other birds [14].

The studies presented on White-tailed Eagles reflected and confirm a current decline of environmental mercury concentration in animals related to water habitats perhaps due to a ban of organomercury seed dressing. This may answer in part the occurrence of lower concentration levels in kidneys of White-tailed Eagles from the 90's in comparison with those from the 60's of twentieth century [15]. The second of the species of aquatic environment studied by us were the Great Spotted Eagles. The concentration levels in the specimen turned out to be however as much as three times lower in comparison with White-tailed Eagles (Tab. 1), which may be accounted for by different feeding preferences of both species of raptors found in wetland areas. Great Spotted Eagles diet consists in large part in water animals, such as water birds and amphibians [16].

The remaining diurnal birds of prey and owls studied by us are the species which are nesting in terrestrial habitats. The highest renal mercury concentration levels were found in Lesser Spotted Eagle. We do not have comparative data of concentration levels in this species. In considering mercury concentration levels in kidneys of Lesser Spotted Eagle and Eurasian Buzzards in Poland, particular attention should be paid to the fact that in most feeding areas and important part of their diet is food gathered in wetlands which consists mainly of amphibian *Amphibia* and molluscs [17-19]. From the literature data it is apparent that amphibians play an important role in the retention of mercury in aquatic and terrestrial habitats [1]. On the other hand, in many areas, an important component of food for Lesser Spotted Eagle and Eurasian Buzzards are voles *Microtus* sp. [17, 18, 20].

In Golden Eagles *Aquila chrysaetos* from the Alps the mean renal mercury concentration was 0.016 mg/kg wet mass (ranged from ND to 0.039 mg/kg) [21], which is a decidedly lower value than that determined from eagles of the *Aquila* genus, studied by

us. This, on the one hand, shows that a diet based on medium size mammals, birds and carrion, especially during the winter season flatters the birds [21, 22], and, on the other hand, shows relatively low level of mercury from anthropogenic sources in the alpine area.

Kidneys analyzed by us, derived from adult species of Eurasian Common Buzzards (ten specimens) in eastern Poland, accumulated on average 0.595 mg/kg d.m. of mercury. The same numbers of samples from Eurasian Common Buzzards nesting in Central parts of Moravia (Czech Republic) were also analyzed by Houserova et al [2, 3]. The mercury concentration levels in kidneys found in those species was higher on average 2.0 ± 0.15 mg/kg d.m, and the range narrowed than that received by us, ie 1.09÷2.65 mg/kg d.m. (Tab. 1). This can be accounted for by the decidedly smaller area from which samples came in comparison with birds studied by Houserova et al [2, 3]. However, the maximum mercury concentration level determined by us in a wounded specimen of Eurasian Buzzards from the vicinity of Olsztyn (Tab. 1) is decidedly higher than maximal level found in kidneys of Buzzards from Czech Republic. Despite high mortality rates and ease of obtaining sample materials, studies on mercury concentrations in kidneys of owls are very rare. Horai et al [12] gives average value of mercury concentration levels in Ural Owl from industrial vicinity of Tokyo (Japan) at 3.18 ± 4.99 mg/kg (ranged from 0.039 to 15.5 mg/kg). The lower threshold level of mercury accumulation turned out to be comparable with data received by us. During the studies of kidneys of owls we ascertained that the highest level is connected with Barn Owls. Such synanthropic owls, like Barn Owls, nest in areas of human habitation, in many cases near large warehousing facilities, barns and other buildings where seed were dressed with mercury compounds and sowing seeds were stored. A detailed study of the feeding habits of Barn Owls points to a high rate of synanthropic small mammals in their diet [23]. For this reason Barn Owls have more opportunities to accumulate mercury pollutants in comparison with typically wood habitat species, such as the Ural and Tawny Owls.

The affirmed accumulation of mercury levels in kidneys ascertained by us in juvenile birds was many times lower than that found in adult birds. In studies of other birds it was also shown, that mercury concentration levels in kidneys of adults birds were higher than those in juveniles and chicks [3, 10]. However, we should be aware that mercury accumulation with growth may not be important in some birds since much of the body burden of mercury is removed through moulting [10].

Concentration level determined by us in an adult Goshawk was lower in comparison with other studies carried out from the area of Japan [12], which were at 4.29 ± 12.0 mg/kg d.m. (12 samples), but still corresponds to the bottom threshold in the indicated work (the range of values were 0.075÷42.4 mg/kg d.m.). Comparative data from earlier studies on the subject of mercury levels in kidneys from Goshawks from Germany are available [24]. Birds studied there, both adult and juveniles (n = 61), accumulated mercury in their kidneys at levels of 0.066 mg/kg wet mass (median) at a range of ND ÷ 1.170 mg/kg wet mass, what is comparable to our results.

In the light of studies carried out, diurnal raptors which hunt on other birds, (Sparrowhawk and Goshawk) accumulated less mercury in their kidneys in comparison with species whose diet consisted of small mammals (rodents), for example Eurasian Buzzard. Above observation is in the contrast to results of studies from the period in which dress-

ing of seeds using on large scale mercury compounds were common practice in farming. At that time, species of birds *Accipiter* genus which preyed on other birds were found to accumulate the largest amount of mercury because they hunted birds for whom an important part of their diet were dressed seeds [25, 26]. The mobility of mercury in terrestrial environment and its potential impacts on raptors are largely undocumented phenomena. Although, based on trophic relationships, some studies showed a possibility of transfer of mercury through various compartments of the ecosystem to small mammals [27]. It may correspond with higher mercury concentration in Eurasian Buzzards kidneys than hawks from *Accipiter* genus. It was a possibility of comparing of mercury levels accumulated in kidneys in at least two adult birds from different regions of Poland in seven species of raptors studied by us. In all cases higher concentration levels pertained areas of northeast Poland. Additionally, relatively high levels of mercury concentration found in two samples of Barn Owls from agricultural areas of NE Poland, seem to confirm these results. In the case of NE Poland the presence of mercury observed in our study is in large surely a result of dressing of seeds and in this way mercury was introduced to local terrestrial and aquatic ecosystems. These areas were dominated by the huge former monocultured state-owned farms, which consumed enormous quantities of chemicals, including mercury based fungicides [28]. Fortunately, mercury and its alkylated forms have not been employed as fungicides for the dressing of seeds in Poland from early 70's. Even now, when mercury based fungicides are not used in agricultural practice for years, this metal is still present in elevated concentrations in areas of NE Poland [29, 30].

Conclusions

Our study shows that raptors found in water habitats exhibit higher levels of accumulated mercury concentration in kidneys. The species which had the highest mercury concentration level was the White-tailed Eagle *Haliaeetus albicilla*. Elevated levels of mercury accumulation were mainly exhibited by birds from NE Poland. Mass application of mercury based fungicides, particularly intensively used in dressing of seeds at former state-owned farms caused the presence of mercury in biotic components of habitats where intensive agricultural activity was carried out.

Acknowledgement

Presented study was partially supported by grant of Polish Ministry of Science and High Education No. 3T09D 09129.

References

- [1] Boening D.W.: *Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review*. Chemosphere, 2000, **40**, 1335-1351.
- [2] Houserova P., Kuban V., Kracmar S. and Sitko J.: *Total mercury and mercury species in birds and fish in an aquatic ecosystem in the Czech Republic*. Environ. Pollut., 2007, **145**, 185-194.
- [3] Houserova P., Hedbavny J., Matejicek D., Kracmar S., Sitko J. and Kuban V.: *Determination of total mercury in muscle, intestines, liver and kidney tissues of cormorant (*Phalacrocorax carbo*), great crested grebe (*Podiceps cristatus*) and Eurasian buzzard (*Buteo buteo*)*. Vet. Med.-Czech., 2005, **50**, 61-68.
- [4] Falandysz J., Chwir A. and Wyrzykowska B.: *Total Mercury Contamination of Some Fish species in the Firth of Vistula and the Lower Vistula River, Poland*. Polish J. Environ. Stud., 2000, **9**, 335-339.

- [5] Rogalski L. and Warmiński K.: *The atmospheric mercury emission in the European Union's countries in conversion into demographic, territorial and economic parameters*. Ochr. Powiet. Probl. Odpad., 2007, (3-4), 77-85 (in Polish).
- [6] Wheatley B. and Wyzga R.: *Mercury as global pollutant - human health issue*. Water, Air Soil Pollut., 1997, **97**, 5-7.
- [7] Takekawa J.Y., Wainwright-De Lacrus S.E., Hothem R.L. and Yee J.: *Relating body condition to inorganic contaminant concentration of diving ducks wintering in coastal California*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2002, **42**, 60-70.
- [8] Hyman M.: *The impact of mercury on the human health and the environment*. Alternat. Therap., 2004, **10**, 70-75.
- [9] EPA procedure CAS 7439-97-6. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry. www.leco.com/products/organic
- [10] Saeki K., Okabe Y., Kim E.Y., Tanabe S., Fukuda M. and Tatsukawa R.: *Mercury and cadmium in common cormorants (*Phalacrocorax carbo*)*. Environ. Pollut., 2000, **108**, 249-255.
- [11] Nam D.-H., Anan Y., Ikemoto T., Okabe Y., Kim E.-Y., Subramanian A., Saeki K. and Tanabe S.: *Specific accumulation of 20 trace elements in great cormorants (*Phalacrocorax carbo*) from Japan*. Environ. Pollut., 2005, **134**, 503-514.
- [12] Horai S., Wanatabe I., Takada H., Iwamizu Y., Terutake H., Tanatabe S. and Kuno K.: *Trace element accumulation in 13 avian species collected from Kanto area, Japan*. Sci. Total Environ., 2007, **373**, 512-525.
- [13] Falandysz J., Ichihashi H.I., Szymczyk K., Yamasaki S. and Mizera T.: *Metallic Elements and Metal Poisoning among White-tailed Sea Eagles from the Baltic South Coast*. Marine Pollut. Bull., 2001, **42**, 1190-1193.
- [14] Zawadzka D.: *Diet and feeding habits of the Black Kite *Milvus migrans*, Red Kite *Milvus milvus*, White-tailed Eagle *Haliaeetus albicilla* and Lesser Spotted Eagle *Aquila pomarina* in Wigry National Park (NE Poland)*. Acta Ornithol., 1999, **34**, 65-75.
- [15] Kenntner N., Tataruch F. and Krone O.: *Heavy metals in soft tissues of white-tailed eagles found dead or moribund in Germany and Austria from 1993 to 2000*. Environ. Toxicol. Chem., 2001, **20**, 1831-1837.
- [16] Mizera T. and Maciorowski G.: *Great Spotted Eagle *Aquila clanga**. [In:] Gromadzki M. (ed.). Manual of species and site protection. Natura. 2000. Methodical Manual. Birds. Part 1, Ministry of Environment, Warsaw 2004, **7**, 245-248 (in Polish).
- [17] Jędrzejewska B. and Jędrzejewski W.: *Predation in vertebrate communities. The Białowieża Primeval Forest as a case study*, vol. 135. Springer Verlag, Berlin 1998.
- [18] Rodziewicz M. and Król W.: *Lesser Spotted Eagle *Aquila pomarina**. [In:] Głowaciński Z. (ed.). Polish Red Data Book of Animals. Vertebrata. PWRiL, Warsaw 2001, 149-152 (in Polish).
- [19] Cramp S. and Simmons K.E.L.: *Handbook of Birds of Europe, the Middle East and North Africa. The Birds of the Western Palearctic, Vol. 2. Hawks to Bustards*. Oxford Academic Press, Oxford 1980.
- [20] Reif V., Tornberg R., Jungell S. and Korpimäki E.: *Diet variation of common buzzards in Finland supports the alternative prey hypothesis*. Ecography, 2001, **24**, 267-274.
- [21] Kenntner N., Crettenand Y., Funfstück H.J., Janovsky M. and Tataruch F.: *Lead poisoning and heavy metal exposure of golden eagles (*Aquila chrysaetos*) from the European Alps*. J. Ornithol., 2007, **148**, 173-177.
- [22] Watson J.: *The Golden Eagle*. T.&A.D. Poyser, Calton, London 1997.
- [23] Bunn D.S., Warburton A.B. and Wilson R.D.S.: *The Barn owl*. T.&A.D. Poyser, Calton, London 1982.
- [24] Kenntner N., Krone O., Altenkamp R. and Tataruch F.: *Environmental Contaminants in Liver and Kidney of Free-Ranging Northern Goshawks (*Accipiter gentilis*) from three regions of Germany*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2003, **45**, 128-135.
- [25] Johnels A., Tyler G. and Westmark T.: *A history of mercury levels in Swedish Fauna*. Ambio, 1979, **8**, 160-168.
- [26] Delbeke K., Joiris C. and Decadt G.: *Mercury Contamination of the Belgian Avifauna 1970-1981*. Environ. Pollut., Ser. B, 1984, **7**, 205-221.
- [27] Talmage S.S. and Walton B.T.: *Food chain transfer and potential renal toxicity of mercury to small mammals at a contaminated terrestrial field site*. Ecotoxicology, 1993, **2**, 243-256.
- [28] Głębocki B.: *Poland's agrarian structure in the period of political and economic transformation*. Wyd. Nauk. Bogucki, Poznań 2007 (in Polish).
- [29] Lis J. and Pasięczna A.: *Geochemical Atlas of Poland*. Państw. Inst. Geolog. 1995 (in Polish).

- [30] Salminen R. (ed): Geochemical Atlas of Europe. Background information, methodology and maps. Part 1. FOREGS, Espoo 2005. <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/>

STĘŻENIA RTĘCI W NERKACH PTAKÓW DRAPIEŻNYCH Z RÓŻNYCH OBSZARÓW POLSKI - ZRÓŻNICOWANIE MIĘDZYGATUNKOWE I GEOGRAFICZNE

Abstrakt: Zbadano poziomy stężenie rtęci w nerkach 46 osobników z 13 gatunków ptaków drapieżnych. Największe średnie stężenie rtęci, wynoszące 1,54 mg/kg suchej masy, oznaczono w nerkach bielika *Haliaeetus albicilla*. Natomiast maksymalne stężenie wynoszące 4,54 mg/kg suchej masy stwierdzono u myszołowa *Buteo buteo*. Wykazano również, że osobniki młode mają mniejsze koncentracje rtęci w nerkach w porównaniu z dorosłymi ptakami. Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić, że drapieżniki polujące na ptaki kumulują w nerkach mniejsze ilości rtęci niż drapieżniki o diecie składającej się z drobnych ssaków. Drapieżniki związane z obszarami rolniczymi północno-wschodniej Polski kumulowały w nerkach większe ilości rtęci w porównaniu z ptakami z innych części Polski.

Słowa kluczowe: rtęć, ptaki drapieżne, Polska, nerki, rolnictwo

Alicja MACHNICKA^{1*}, Klaudiusz GRŪBEL¹ and Jan SUSCHKA¹

**COMPARISON OF PHOSPHORUS ACCUMULATION
BY FILAMENTOUS BACTERIA
AND *Acinetobacter calcoaceticus***

**PORÓWNANIE AKUMULACJI FOSFORU
PRZEZ BAKTERIE FILAMENTACYJNE I *Acinetobacter calcoaceticus***

Abstract: Many microorganisms have the ability to store phosphorus as polyphosphates in volutine granules. The aim of the research was to compare the phosphorus uptake by filamentous microorganisms present in the foam (scum) and that of activated sludge bacteria, which play an important role in enhanced biological phosphorous removal processes. The results obtained have indicated that filamentous microorganisms dominantly present in the scum have the ability of phosphorus uptake and accumulation at a rate similar to that of *Acinetobacter calcoaceticus*.

Keywords: filamentous bacteria, *Acinetobacter calcoaceticus*, volutin granules, phosphorous uptake, foam

Microorganisms eg *Pseudomonas*, *Aerobacter*, *Moraxella*, *E. coli*, *Mycobacterium*, *Corynebacterium* assimilate phosphorus, which enters into composition of several macromolecules in the cell [1, 2]. Some microorganisms have the ability to store phosphorus as polyphosphates in special granules - volutin granules. Polyphosphate is a linear polymer of residues linked together by high-energy phosphoanhydride bonds and may account for up to 10÷20% of the cellular dry mass [3, 4].

Phosphorus accumulation by flock-forming bacteria is at present well-known and was often confirmed. Fuhs and Chen [5] first described *Acinetobacter* spp. as bacteria accumulating phosphorus and microorganism playing an important role in enhanced biological phosphorus removal processes. Most often filamentous bacteria are a component of activated sludge microflora. Filamentous microorganisms are responsible for foam formation and activated sludge bulking [6, 7]. Some of these investigations reported it to be the dominant microorganisms in bulking or foaming events mostly in enhanced biological phosphate removal (EBPR) systems [8-10]. Foaming is a common problem encountered in many wastewater treatment plants worldwide [7, 11-14].

¹Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biala, tel. 033 827 91 31

*Corresponding author: email: amachnicka@ath.bielsko.pl

Foam/scum is technological and economic difficulty. Floating scum over the bioreactors liquid surface causes element parameters of contamination increase eg phosphates recovery from previously stored polyphosphates. The importance and/or contribution of filamentous microorganisms in phosphorus uptake and accumulation are rather not well-known. The obtained results [9, 10] have confirmed but ambiguously that the filamentous bacteria have the ability of phosphorus uptake and accumulation as polyphosphates.

Materials and methods

Samples of foam floating on the surface of bioreactors and secondary clarifiers were taken from municipal wastewater treatment plants in Silesia region of Poland. Treatment plants were designed for nutrients removal. With the intention of phosphorus and nitrogen compounds removal, anaerobic, anoxic and aerobic sectors have been distinguished. The organic load used was in the range of 0.07 to 0.12 g BOD·g⁻¹·d⁻¹.

Foam samples were always taken from the surface of the nitrification (aerobic) sectors. The foam and wastewater samples were analysed chemically and microbiologically. Samples were analysed for phosphates and total phosphorus. Determinations were carried out in accordance to the Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater (19th edition) procedures, using a spectrophotometer HACH DR 400 for colorimetric analyses.

For cultivation methods of filamentous poly-P bacteria the following mediums were used: medium Rouf and Stockes, liquid and solid [15], medium MSV, liquid and solid [16], ATCC Medium 25 - broth and solid, medium Kim i Pagilla [17], medium modified R2A [17], medium Slijkhuis modified by Foot, liquid and solid [18, 19] and enriched agar.

Samples were incubated at 15, 20, 26, 30 and 37°C for 1 and 21 days. Every day the morphology of grown colonies (on fixed media) was determined.

For identification of the bacteria species seeded, morphological and biochemical tests have been done.

After identifications, four reactors, of 500 cm³ each, were filled with raw wastewater after primary clarifiers. Reactors including sewages have been sterilized for 30 minutes in an autoclave at a temperature of 121°C, and a pressure of 150 kPa. After such a procedure samples from all of the sterile reactors have been tested for the effectiveness of the process on enriched agar plates.

Colonies of selected bacteria: *Nocardia amarae*, *Nocardia J-27*, *Rodococcus chubuensis*, and *Acinetobacter calcoaceticus* were cultivated in a thermostat at 26°C on ATCC Medium 25 - agar (*N. amarae* and *Nocardia J-27*), Loewenstein-Jensen agar (*Rodococcus chubuensis*) and enrichment agar (*Acinetobacter calcoaceticus*). Grown cultures were washed out with 1 cm³ of physiological salt solution, and added to the sterile sludge sample.

Samples including wastewater (sterile) with added bacteria species, were analysed for changes of phosphates concentrations and increase of the density of microorganisms in suspension.

Kinetic parameteres of the relation between the phosphates concentration changes $P_0 - P$ [mg dm⁻³] and the biomass growth $X - X_0$ [mg dm⁻³] allowed for comparison of the phosphorus uptake rate by bacteria species.

In order to assess the kinetic parameters the definition of biomass (X) growth rate (μ) was used. It is given as the amount of biomass (X) increase in time (t) and expressed as

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} \quad (1)$$

where:

- μ - biomass growth rate [h^{-1}]
- X - concentration of biomass [mg dm^{-3}]
- t - time [h]

Admitting a simplified assumption, that optimal condition are existing in periodic cultivation tests with excess amounts of carbon substrate not affecting the growth rate, then the log growth phase is prevailing and be close to the maximum growth rate ($\mu = \mu_{max}$). The value of the maximal growth rate can be calculated by the integral of equation (1) with time, for boundary conditions $t = 0$, and the initial concentration of biomass is X_0 .

With the logarithmic function $\text{Ln}(X/X_0)$, on the ordinate and time on abscissa a straight-line correlation is obtained

$$\text{Ln} \frac{X}{X_0} = \mu_{max} t \quad (2)$$

where:

- $\text{Ln} X/X_0$ - logarithmic function [dimensionless]
- μ_{max} - microorganisms maximum growth rate [h^{-1}]
- t - time [h]

The biomass maximum growth rate μ_{max} will be tangent of the straight-line.

Based on the obtained results the relationship between phosphates uptake $\Delta P = P_0 - P$, against the biomass growth $\Delta X = X - X_0$, it was assumed that the decrease of PO_4^{3-} corresponds to the growth of biomass in time and can be expressed as the yield coefficient Y defined as given below

$$Y = P_0 - P / X - X_0 \quad (3)$$

$$Y = \frac{\Delta P}{\Delta X} \quad (4)$$

where:

- Y - phosphorus yield coefficient [dimensionless]
- $X - X_0$ - $[\Delta X]$ - change of biomass concentration [mg dm^{-3}]
- $P - P_0$ - $[\Delta P]$ - change of phosphates concentration [mg dm^{-3}]

Multiplying the correlation (3) by $X - X_0$ it results:

$$P_0 - P = Y(X - X_0) \quad (5)$$

Admitting that the eq. (4) is rectangular for $P_0 - P$ on the ordinate and $X - X_0$ on the abscissa, the correlation will be

$$P_0 - P = a + Y(X - X_0) \quad (6)$$

For the following considerations the tangent value Y has a statistical value.

Results and discussion

Among the isolated bacteria and *Actinomycetales*, basing on the cultivated, morphological and biochemical tests, the following species have been distinguished: *Microthrix parvicella*, *Nocardia amarae*, *Nocardia* sp. (J-27), *Nocardia pinensis-like bacteria*, *Sphaerotilus natans*, *Rhodococcus chubuensis*, *Sphaerotilus natans* and sulphur compounds oxidising filamentous bacteria. Basing on the microbiological analysis of floating foam on the bioreactors surface, the presence of other heterotrophic bacteria species, which are not forming threads, were also determined. Among above 120 species of heterotrophic bacteria not forming threads, *Acinetobacter calcoaceticus* was also diagnosed (forming occasionally a chain of cells) which by many authors was made responsible for phosphorus removal from sewage [14, 18].

The presented here results are highlighting phosphorus uptake by filamentous microorganisms as mixed cultures of foam (Fig. 1). Under aerobic conditions an increase of stored phosphorus by microorganisms was measured in parallel to phosphates decrease in the liquid.

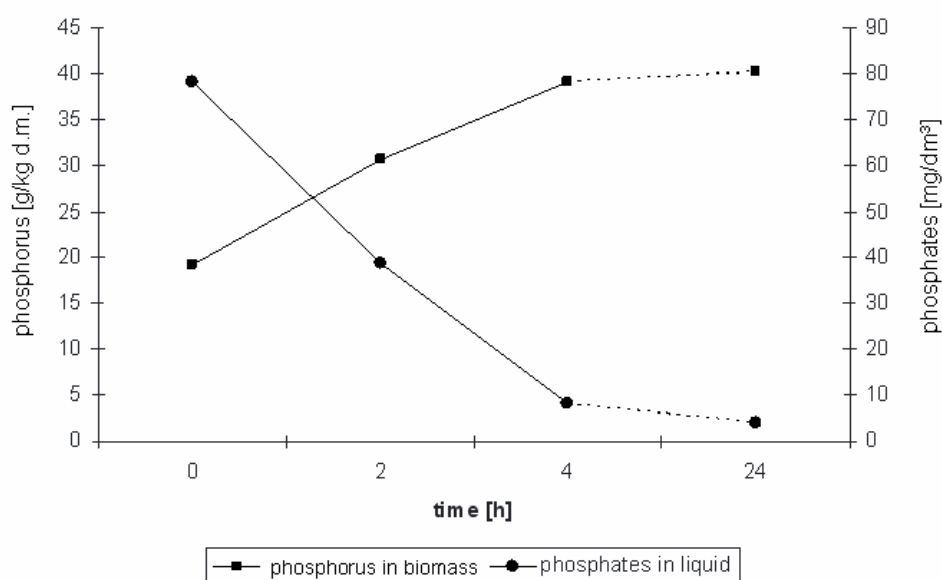


Fig. 1. Increase with time of phosphorus concentration in mixed cultures filamentous microorganisms of foam and phosphates decrease in the foam liquor under aerobic conditions

The phosphorus uptake was also evaluated for identified monoculture microorganisms. Uptake of phosphates by monoculture in the liquor shows Figures 2-4. The filamentous bacteria most intensive stored of phosphorus in log - phase.

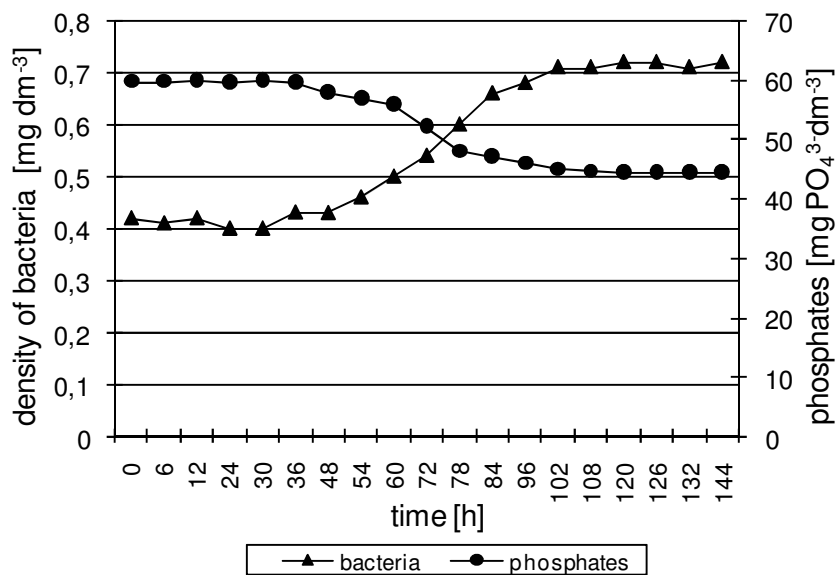


Fig. 2. Density increase of *Nocardia amarae* biomass and change of phosphates concentration in time

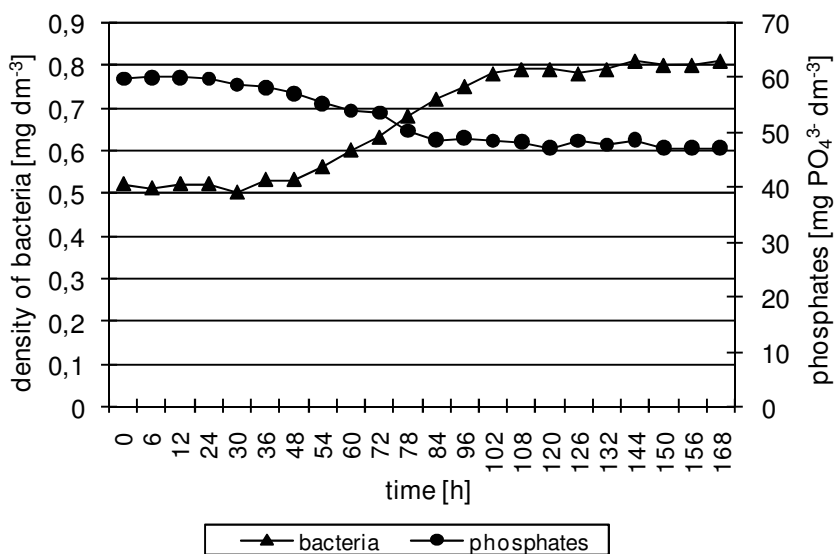


Fig. 3. Density increase of *Nocardia* sp. (J-27) biomass and change of phosphates concentration in time

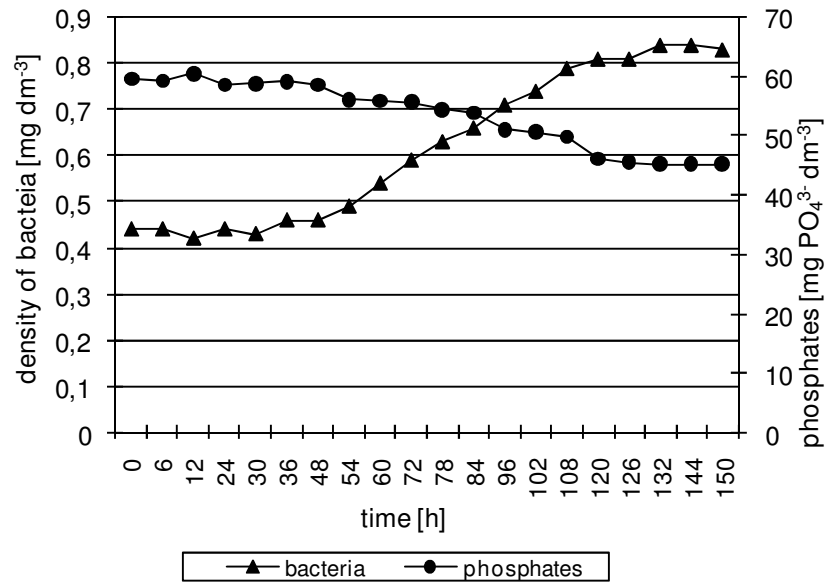


Fig. 4. Density increase of *Rhodococcus chubuensis* biomass and change of phosphates concentration in time

The uptake of phosphorus from medium was supported with the results of microscopic observations of bacteria stained according to Neisser tests (Fig. 5).

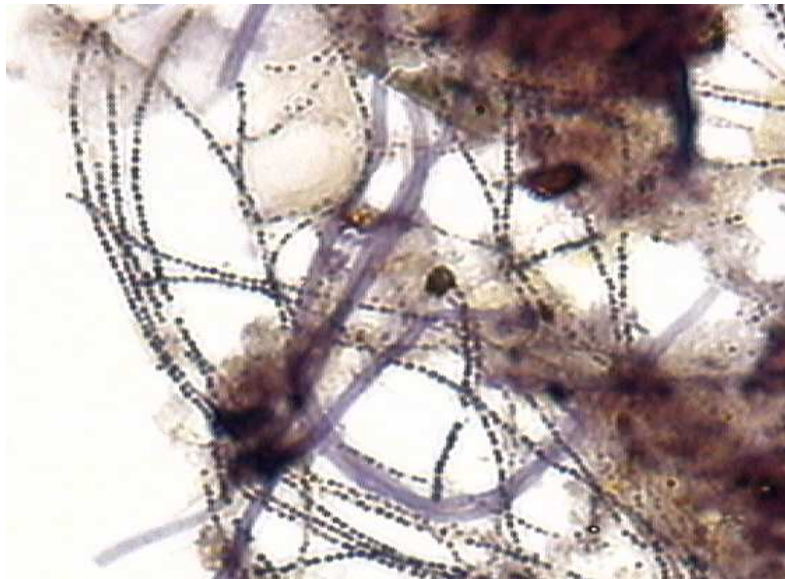


Fig. 5. Volutine granules in filamentous microorganisms

Blue volutine granules which are noticeable in the cells of filamentous bacteria are confirming accumulation of phosphorus by the microorganisms. This observation suggested that phosphorus uptake was above the required for biomass synthesis, and a substantial part is stored within the microorganisms cells as large polyphosphates polymers. The microscopic observations of polyphosphates granules growth within the bacteria cells was confirmed with measured uptake of phosphorus from liquid by filamentous microorganisms.

The results show, that *Nocardia amarae* was intensely uptaken of phosphorus (Fig. 2) in comparison with *Nocardia* J-27 (Fig. 3) and *Rhodococcus chubuensis* (Fig. 4).

The rate of phosphates uptake by *Acinetobacter calcoaceticus* was most intensive (Fig. 6).

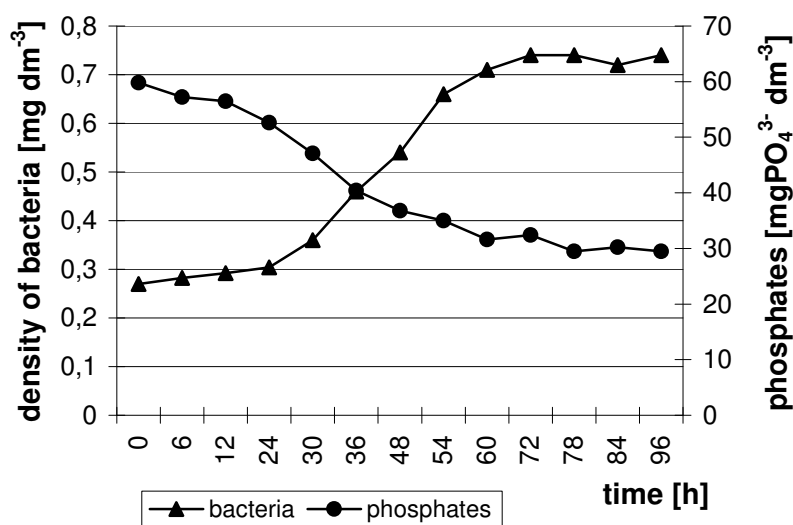


Fig. 6. Density increase of *Acinetobacter calcoaceticus* biomass and change of phosphates concentration in time

Many authors [20-22] have given the content of water in microorganisms in the range of 70÷80%. The quantity of water depends on concentration of stock materials, agar composition, growth phase and species feature. Assuming that the amount of water in microorganism is approximately 75%, and leaving out the inoculum mass covering the cell, the amount of accumulated phosphorus will be from 5.0 to 8.5% of the dry mass (Tab. 1).

The proliferation of *Actinomycetes* was relatively low in comparison with *Acinetobacter calcoaceticus*. The microorganisms density increase depended on the physiological properties (generation time), physical conditions (pH, temperature), and alimentary requirements in comparison with the cultivation medium. The microorganisms species growth depended also on the ready to use energetic and building material availability.

Table 1

Phosphorus concentration in bacteria

Bacteria species	Phosphorus in dry solid [%]
<i>Nocardia amarae</i>	6.7
<i>Nocardia J-27</i>	5.7
<i>Rhodococcus chubuensis</i>	5.0
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	8.5

Suspended solids density growth obviously resulted in PO_4^{3-} ions concentration changes however, the parallel performed microscopic observation of volutine granules (Fig. 5) have proven that the phosphates uptake was above the requirements for multiplication. Comparing the intensity of phosphates decrease and the microorganisms density increase on the different cultivation media, it became evident that a particular high ability of assimilation and accumulation of phosphorous was exerted by *Acinetobacter calcoaceticus*, as well as by filamentous species (Figs. 1-4, 6).

Aiming at the determination of phosphorus uptake efficiency by filamentous microorganisms monocultures, from real sewage, the kinetic parameters defined as the relationship of phosphates decrease $P_0 - P$ and the apparent biomass growth $X - X_0$ were evaluated.

For the filamentous microorganisms: *Nocardia amarae*, *Nocardia J-27*, *Rhodococcus chubuensis* and for *Acinetobacter calcoaceticus* the maximal growth rate according to definitions (eq. (1)) will be the tangent of the straightlines (Fig. 7).

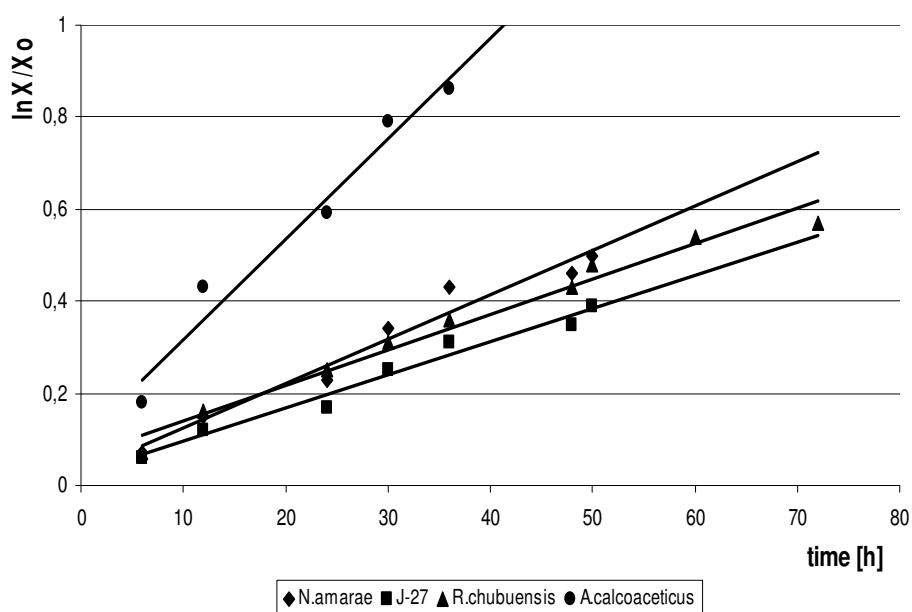


Fig. 7. Increase of bacteria biomass

The results of biomass growth can be described by the following equations:

for *Nocardia amarae*:

$$y = 0.0097x + 0.0274 \quad \text{correlation coefficient } R^2 = 0.9649$$

for *Nocardia* J-27:

$$y = 0.0069x + 0.0290 \quad \text{correlation coefficient } R^2 = 0.9750$$

for *Rhodococcus chubuensis*:

$$y = 0.0076x + 0.0630 \quad \text{correlation coefficient } R^2 = 0.9805$$

for *Acinetobacter calcoaceticus*:

$$y = 0.0218x + 0.0991 \quad \text{correlation coefficient } R^2 = 0.9663$$

Characteristic for the *Acinetobacter calcoaceticus* monoculture, according to the expectations, was the highest biomass increase. On the base of obtained experimental results, the correlation between the decrease of phosphates and biomass increase of the different cultured species was shown in Figure 8.

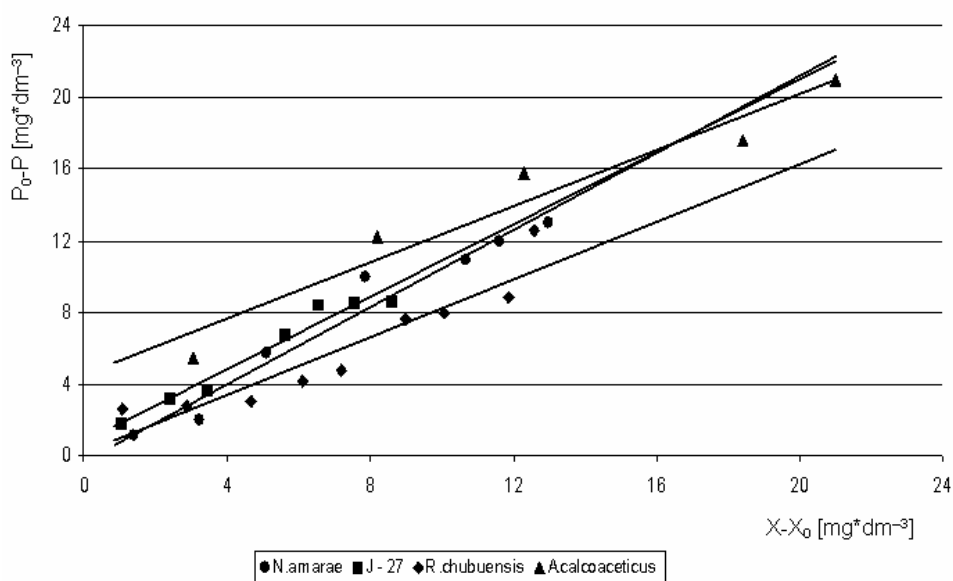


Fig. 8. Decrease of phosphates concentration versus increase of bacteria biomass

The correlation between the phosphates decrease and biomass growth is given by the following equations:

for *Nocardia amarae*

$$y = 1.0739x - 0.3075 \quad \text{correlation coefficient } R^2 = 0.9608$$

for *Nocardia* sp. (J-27)

$$y = 1.0082x + 0.8379 \quad \text{correlation coefficient } R^2 = 0.8379$$

for *Rhodococcus chubuensis*

$$y = 0.8044x + 0.1887 \quad \text{correlation coefficient } R^2 = 0.8738$$

for *Acinetobacter calcoaceticus*

$$y = 0.7826x + 1.5331 \quad \text{correlation coefficient } R^2 = 0.8693$$

The changes of phosphates concentration decrease in relation to biomass growth allowed for comparison of the uptake intensity by the various bacteria species.

Comparison of the kinetic characteristic of the investigated monocultures is based on the inclination of the straight-lines, which is the coefficient of phosphorus uptake rate Y (yield) given by the equation

$$Y = \frac{\Delta P}{\Delta X} \quad (4)$$

The effectiveness of phosphorus uptake by the various investigated microorganisms is given in Figure 9.

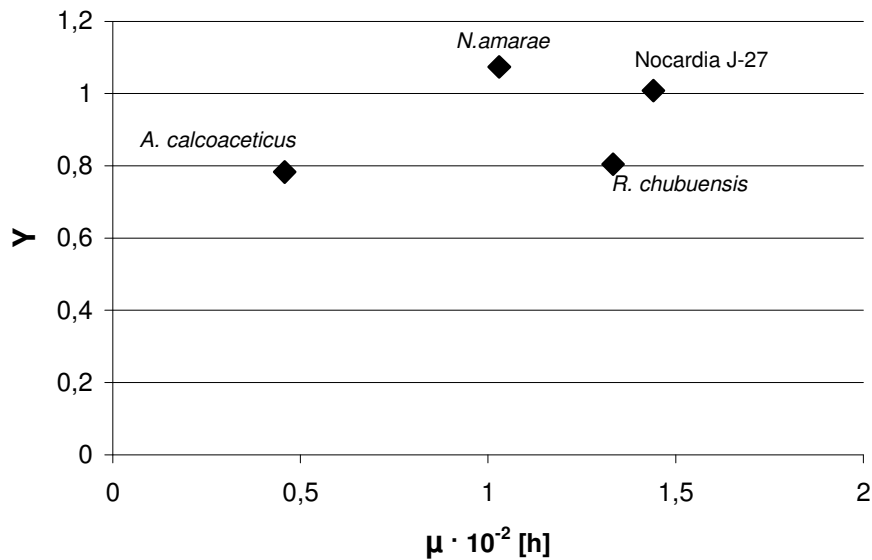


Fig. 9. Microorganisms efficiency of phosphorus uptake from wastewater

Characteristic for the filamentous microorganisms was a much slower growth rate in comparison with *Acinetobacter calcoaceticus*, however, the phosphorous uptake in the log phase by filaments was more effective.

Especially *Nocardia amarae* collected phosphorous most effectively. It was clearly shown that the filamentous microorganisms have a capacity of phosphorus uptake and accumulation but *Acinetobacter calcoaceticus* was more effective in accumulated of phosphorus.

Conclusions

1. Filamentous bacteria dominantly present in the floating scum over the bioreactors liquid surface, have a capacity of phosphorus uptake and accumulation. Filamentous

microorganisms present in the foam could accumulate 21 g P_i kg⁻¹ d.m. of phosphorus in laboratory conditions.

2. The microscopic observation suggested that phosphorus uptake was above the required for biomass synthesis, and a substantial part is stored within the microorganisms cells as large polyphosphates polymers.
3. Among the investigated filamentous bacteria, the most intense phosphorus uptake was shown by *Nocardia amarae*.
4. Filamentous bacteria store phosphorus intensively in log-phase.
5. *Acinetobacter calcoaceticus* has taken up phosphorus more intensively as compared with investigated filamentous bacteria.

References

- [1] Streichan M., Golecki J.R. and Schon G.: FEMS Microbiol. Ecol., 1990, **73**, 113-124.
- [2] Auling G., Pilz F., Busse H.J., Karrasch M., Streichan M. and Schon G.: Appl. Environ. Microbiol., 1991, **57**, 3585-3592.
- [3] Kornberg A., Rao N.N. and Ault-Riche D.: Ann. Rev. Biochem., 1999, **68**, 89-121.
- [4] Mc Grath J.W., Cleary S., Mullan A. and Quinn J.P.: Water. Res., 2001, **35**, 4317-4322.
- [5] Fuhs G. WW. and Chen M.: Microb. Ecol., 1975, **2**, 119-138.
- [6] Soddell J.A. and Seviour R.J.: J. Appl. Bacteriol., 1990, **69**, 145-176.
- [7] Rossetti S., Tomei M.C., Nielsen P.H. and Tandoi V.: FEMS Microbiol. Rev., 2005, **29**, 49-64.
- [8] Blackbeard J.R., Ekama G.A. and Marais G.V.R.: Water South Africa, 1986, **14**, 29-33.
- [9] Machnicka A., Suschka J. and Grübel K.: Proc. of the World Water Congress and Exhibition, Sept. 2004, Marrakesch.
- [10] Machnicka A.: Polish J. Environ. Stud., 2006, **15**, 947-953.
- [11] Madoni P., Davoli D. and Gibin G.: Water. Res., 2000, **34**, 1767-1772.
- [12] Blackbeard J.R., Gabb D.M.D., Ekama G.A. and Marais G.V.R.: J. Water Pollut. Control Fed., 1988, **85**, 90-100.
- [13] Hiraoka M. and Tsumura K.: Water Sci. Technol., 1984, **16**, 83-90.
- [14] Seviour E.M., Williams C., DeGrey B., Soddell J.A., Seviour R.J. and Lindrea K.C.: Water Res., 1994, **28**, 2335-2342.
- [15] Rauf M.A. and Stockes J.L.: Arch. Microbiol., 1964, **49**, 132-149.
- [16] Williams T.M. and Unz R.F.: Appl. Microbiol. Biotechnol., 1985, **22**, 273-282.
- [17] Kim H. and Pagilla K.R.: Water Res., 2000, **34**, 2667-2674.
- [18] Slijkhuys H.: Appl. Environ. Microbiol., 1983, **46**, 832-839.
- [19] Foot R.J., Klocianova E. and Forster C.F.: Water Res., 1992, **26**, 875-880.
- [20] Dobrzański W.T. (red.): Zarys mikrobiologii dla farmaceutów. PZWL, Warszawa 1980.
- [21] Schlegel H.G.: Mikrobiologia ogólna. WN PWN, Warszawa 2001.
- [22] Bitton G.: Wastewater Microbiology. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1994.

PORÓWNANIE AKUMULACJI FOSFORU PRZEZ BAKTERIE FILAMENTACYJNE I *Acinetobacter calcoaceticus*

Abstrakt: Wiele drobnoustrojów ma zdolność do gromadzenia fosforu w postaci polifosforanów w ziarnach wolutyny. Celem badań było porównanie akumulacji fosforu przez bakterie nitkowate (filamentacyjne) obecne w pianie z bakteriami osadu czynnego, które odgrywają bardzo ważną rolę w poprawie procesów biologicznego usuwania fosforu. Uzyskane wyniki dowodzą, że bakterie nitkowate dominujące w pianie mają zdolność poboru fosforu i jego akumulacji w tempie podobnym do tempa akumulacji przez *Acinetobacter calcoaceticus*.

Słowa kluczowe: bakterie nitkowate, *Acinetobacter calcoaceticus*, ziarna wolutyny, kumulowanie fosforu, piana

Sławomir ŻAK¹

**APPLICATION OF PRESSURIZED FLOATATION PROCESS
AIDED BY HYDROGEN PEROXIDE
IN ORGANIC SEWAGE TREATMENT**

**BADANIA NAD WSPOMAGANIEM NADTLENKIEM WODORU PROCESU
FLOTACJI CIŚNIENIOWEJ ZASTOSOWANEJ
DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW ORGANICZNYCH**

Abstract: Thorough research was carried out, the aim of which was to test the efficiency of hydrogen peroxide application in the process of oxygen-induced, pressurized floatation applied to the poultry slaughterhouse wastewaters. To carry out this project, the additional intensification of floatation was realised by the chemical aiding of the process with an oxidizer, at the optimum selected reagents doses. The optimal dosage of the reagent and the flocculant were determined at the level at which the maximum reductions of the pollution load were observed. The reductions of the basic indicating quantities as a function of the oxidizer concentration were also determined. The application of hydrogen peroxide in the amount of 15.0 g H₂O₂ per m³ of sewage in the floatation aiding process allowed for: the reduction of total solids and fat compounds by more than 90%, the reduction of COD and BOD₅ by about 70÷80%, and the considerable change in the COD(BOD₅):N:P relationship. The complete fading of the wastewater colour was obtained together with a decrease in the volume of the floating sludge by approximately 20÷30% and a significant improvement of its rheological and organoleptic properties. One may consider the practical application of the method in question in order to increase the efficiency of the wastewater treatment plant where the use of the floatation process exceeds the levels assumed by the plant design, for instance by eliminating the permanent and random overloads occurring in the periods of intensified production.

Keywords: pressurized floatation, organic sewage treatment, hydrogen peroxide

Pretreatment of wastewater from meat industry with the use of the floatation method with its numerous technological solutions represents the present state of know-how. Amongst many technological systems in which this process is used, both pressurized floatation [1-4] and mechanical floatation [5] are applied in most cases. Experimental data published in the literature indicates that the use of floatation techniques allows for the extremely efficient pretreatment of wastewater from poultry slaughtering. The data concerns not only insoluble substances and fats which are eliminated to the substantial

¹ Department of Technology and Chemical Engineering, University of Technology and Life Sciences, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz, email: zak@utp.edu.pl

extent, but also colloidal organic substances. The data proves that the efficiency in the reduction of insoluble substances, fats, BOD₅, COD exceeds 70% [3, 5, 6]. The pollution stopped thanks to the use of floatation of sewage from poultry slaughtering (floating sludge) characterised by high content of proteins and fats, the amount of which is determined at the level of approximately 16% of dry mass, but the content of total solids ranges from 7 to 21% [6]. The effectiveness of this technique can be distinctly improved with the use of the chemical reagents, coagulants and flocculants [5], as well as oxidizers, such as chloric(I) (hypochlorous) acid and chlorates(I) (hypochlorites) [7]. The use of floatation aided by chemical reagents emitting gaseous products which intensify the process of floatation may become an interesting branch of study as far as methods of after-slaughtering sewage pretreatment are concerned. The basic difficulty in its application is finding reagents that are inert with reference to organic wastes load without the risk of forming secondary toxic compounds. Synthetic chlorites(I) or molecular chlorine applications cause the danger of chloroorganic compounds synthesis which is toxic for biocoenoses and limits their existence in a sludge. Ozone is an effective factor but its usage requires specific equipment which operation is often inconvenient [8]. However, the application of the Fenton's system leads to the increase of sludge quantity and secondary salinity of the pretreated wastewaters [9]. At the stage of pretreating sewage from poultry slaughtering technologies are based on biological methods of activated sludge [5], trickling filters [5, 10, 11], anaerobic processes of sewage pretreatment [12], digesting tanks [5], Up-flow USAB reactors [5], one and two-stage anaerobic contact techniques with activated sludge [5, 13-15] and anaerobic filters [5] are often used.

Experimental part

The method was tested on a system of the designed floatation set, a simplified flow diagram of which is presented in Figure 1. Raw wastewaters (SC) were a mixture of the after-process wastewater which included water from washing installation and production areas, water with meat particles, fat and blood clots from rinsing animal carcasses, wastewater from boiling and steaming meat containing protein and fat emulsions, wastewater from washing livestock yards and means of livestock transportation, and finally waste from liquid manure. Basic parameters of the raw wastewater taken to test the process of floatation are presented in Table 1. After mechanical cleaning, the sewage on a bar screen of mesh 3.0 mm was used to make test analyses. As far as mechanical treatment results are concerned, reductions of BOD₅ - 14% and COD - 19% were obtained. The sewage after mechanical treatment was retained in a storage-surge tank (1) with volume of 2.0 m³ where it was mixed by circulation with the use of sewage pumps in order to average and keep a constant temperature at the level of (15.0 ± 1.0)°C. After the pipe introduction of 30% hydrogen peroxide solution from the station (3), the averaged raw wastewater was directed into a pipe reactor (4) and into the floatation chamber (5) of 0.01 m³ volume equipped with a surface frame flotite skimmer (5.1). The pressurized floatation set was equipped with a saturation tank (7) with a saturating pump (6) and an aeration valve (8) through which oxygen from an oxygen cylinder (9) was introduced. A flocculant from a station (10) was directed into a delivery pipeline before introducing the sewage into a decompression chamber (5) of the floatation machine. The

averaged raw sewage was treated with the use of floatation forced by pure gaseous oxygen (the unit use was 20.0 g O₂ per m³ of the treated sewage) and hydrogen peroxide of a steady concentration. Additionally, the process was intensified with the use of the flocculant Praestol 859 BC (Stochausen) dosed as the water solution in amount of 10.0 g/m³ of sewage flocculant. The total retention time in the floatation chamber (4) was 30 minutes. The total volume of the pretreated raw sewage was exposed to oxygen saturation.

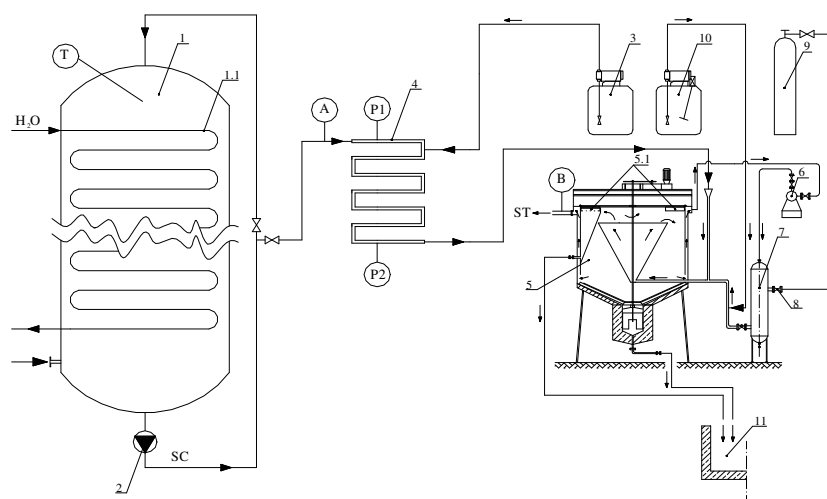


Fig. 1. Flow sheet of the experimental system: 1 - storage-surge tank, 2 - sewage pump, 3 - H₂O₂ dosing station, 4 - pipe reactor, 5 - flotation machine, 5.1 - surface frame floatate skimmer, 6 - saturation pump, 7 - saturation tank, 8 - expansion valve, 9 - oxygen cylinder, 10 - station for conditioning and dosing flocculant, 11 - tank for floating sludge. P1 and P2 - pH-meters, T - temperature measurement, A and B - sampling points

The averaged raw sewage samples gathered after the mechanical treatment (point A in Figure 1) and after the floatation (point B in Figure 1) were determined in accordance with the methods described in water and wastewater standards [16] taking into account the following indexes: pH reaction (PN-90/C-04540/01), total suspended solids (PN-72/C04559/02), determination of chemical oxygen demand COD by dichromate method (PN-74/C-04578/03), determination of biochemical oxygen demand BOD_n by the dilution method (PN-84/C-04578/05), etheric extract (PN-74/C04573/02 and 03, and 10), total phosphorus (PN-91/C-04537/09 eqv ISO 6878/1 - section four - 1986), determination of total nitrogen (PN-73/C-04576/12), ammonium nitrogen (PN-C-04576-4:1994 and PN-73/C-04576/03 and 05). The determined COD values were corrected. The actual chemical oxygen demand (COD) was given after its correction by subtracting a fraction contributed to residual oxygen peroxide on the basis of the following dependence $COD_r = COD_p - f \cdot d$ (COD_r - actual COD, COD_p - COD determined in the after-reaction sample, d - concentration of H₂O₂ in the sample -

determined iodometrically, $f = 0.25$ - correction ratio assumed on the basis of the dependence presented in [17].

Table 1

Values of analytical parameters in raw sewage used in the experiment

No.	Parameter	Unit	Value
1	Reaction	-	7.1
2	Total nitrogen	[mg/dm ³]	87.7
3	Ammonium nitrogen	[mg/dm ³]	66.4
4	Total phosphorus	[mg/dm ³]	25.7
5	Etheric extract (EE)	[mg/dm ³]	164.9
6	Total suspended solids (TS)	[mg/dm ³]	359.4
7	Chemical Oxygen Demand (COD)	[mg/dm ³]	2076.8
8	Biological Oxygen Demand (BOD ₅)	[mg/dm ³]	977.5

Results and discussion

Production processes in slaughtering and meat processing plants are inseparably connected with water consumption and sewage production. Conventional methods used in processes of pretreating sewage from meat-processing and slaughtering are based on floatation aided by coagulation mainly with the use of iron(III), aluminium, or calcium salts [5]. The application of these reagents leads to a considerable amount of sewage sludges and results in secondary salinity of the pretreated sewage. These problems increase especially in case of continuous and random overloads of the sewage treatment plants over the level assumed by the plant design specifications. In order to eliminate these inconveniences and to increase the efficiency of pollutants disposal, the proper investigations were carried out. Their aim was to intensify the floatation process aided by pressurized saturation caused by molecular oxygen with the use of hydrogen peroxide. The purpose of the investigations was also to find an efficient method that could accept larger amount of wastewater from the already existing and operating treatment plants where the floatation process is used at the first stage of physico-chemical pretreatment. Overloading the plant with sewage above the designed level is often seen in the operating objects of wastewater treatment plants, which results in, eg periodical escape of swelled sludge to the outlet of the treated sewage, increasing phosphorus concentration in the treated sewage, too low total nitrogen reduction and too low level of ammonium nitrogen nitrification that finally leads to exceeding the allowable concentrations of qualitative indexes for the sewage drained to its natural water receiver. For the purpose of investigations sewage samples were uptaken from the object.

Hydrogen peroxide used in our investigations is more and more widely used in sewage treatment, especially in processes of odours disposal [18], elimination of hydrogen sulfide and thiols (mercaptans) [18, 19], formaldehyde [18], nitrates(III) (nitrites), etc [18]. The chemical compound is used in those processes because of its exceptional properties consisting of selective oxidation and its ability to oxidate totally some groups of organic compounds. This feature is useful for sewage treatment techniques in reducing COD and BOD₅ [18, 20, 21]. An additional advantage resulting from the application of hydrogen peroxide is to cause evolving of inert products of pollutant decomposition such as oxygen or carbon dioxide, which considerably supports the process of impurities floatation [18, 20]. Besides, hydrogen peroxide shows definite

disinfecting features and can be used together with molecular chlorine or chlorates(I) (hypochlorites) [18].

In order to realize the assumed purpose of the research, we applied oxygen-pressurized floatation aided by saturation, additionally intensified with the use of a dose of the oxidizer. A low dosage of oxygen ($20.0 \text{ mg O}_2/\text{m}^3$) was used to define an optimal dose of the oxidizer. For this purpose hydrogen peroxide was applied, which resulted in oxidation and aggregation of liberated particles of organic matter into larger conglomerates capable to float. Additionally, the process of floatation was intensified by application of flocculant Praestol 859 BC (Stockhausen) in optimal amount of 10.0 g per m^3 of sewage. On the basis of the investigations carried out, it was found that stabilization of all analytical indexes at the outlet of the experimental installation was obtained during testing the method. It was also found that conducting pretreatment with the use of the method in matter does not result in changing the reaction. However, it was found that with a constant dose of oxygen and flocculant the reduction of total suspended solids correlated with the amount of the introduced oxidizer. In case where a dose of oxygen and flocculant with no oxidizer addition was fixed, the reduction of total suspended solids was noticed at level of approximately 20%. The increase of hydrogen peroxide concentration caused the increase of reduction of this parameter which reached the level of 90% while using a dosage of 15.0 g/m^3 (Fig. 1). A further increase of the oxidizer concentration did not lead to the increase of the reduction level of total suspended solids determined at the outlet from the floatation machine. A significant reduction of extractable substances was also achieved and the level of reduction correlated with the amount of the oxidizer dosage. The reduction of etheric extract (EE) under circumstances of floatation with the use of oxygen with flocculation without oxidizer addition was at the level of 7%. For hydrogen peroxide doses above 15.0 g/m^3 , the reduction of this parameter reached the efficiency of 90% (Fig. 2).

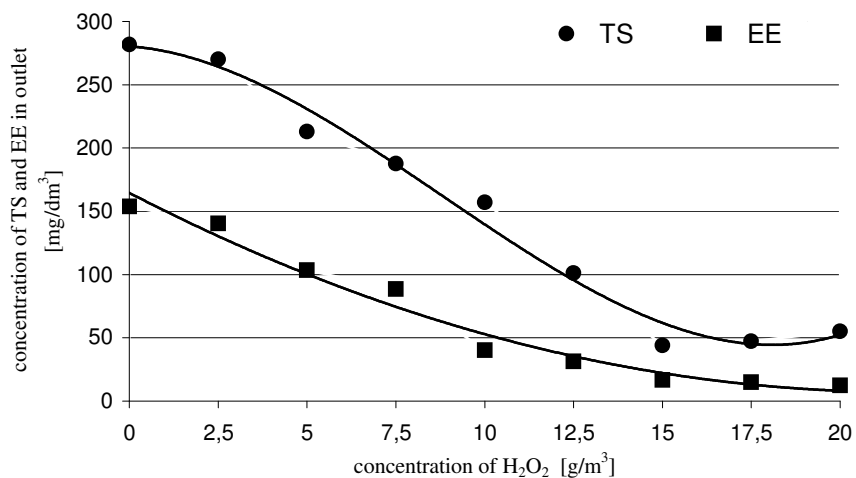


Fig. 2. Change in reduction of total suspended solids (TS) and etheric extract (EE) as a function of hydrogen peroxide concentration recorded at the outlet of the experimental floatation machine

Similar changes were observed in case of BOD₅ and COD, for which at the stage of the stabilized process with the dose above 15.0 g H₂O₂/m³, the achieved reduction exceeded 70 and 80%, respectively (Fig. 3). The lack of the oxidizer resulted in the reduction at only minimum level for BOD₅ and COD 8 and 4%, respectively. The increase of hydrogen peroxide concentration led to the increase of these parameters reduction.

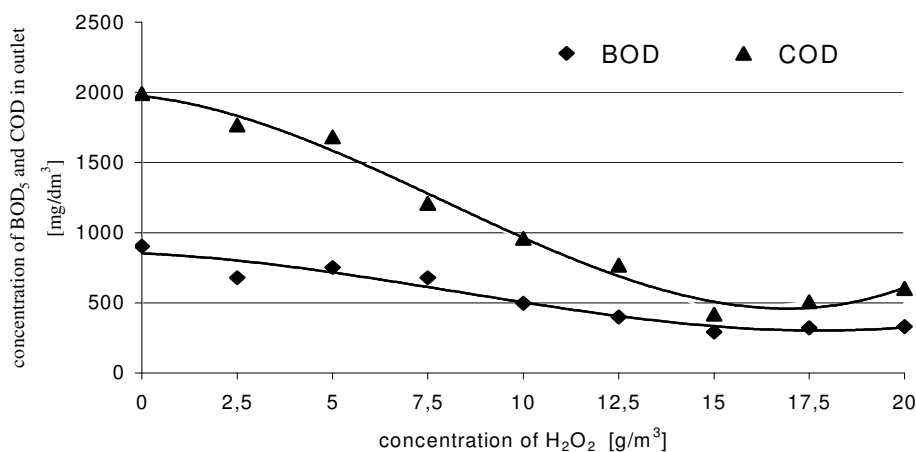


Fig. 3. Change in COD and BOD₅ reductions as a function of hydrogen peroxide concentration recorded at the outlet of the experimental floatation machine

A high level of the COD and BOD₅ reduction was probably the effect of oxidizing and mineralizing certain groups of compounds which are susceptible to those processes. In case of sewage containing a considerable amount of blood, at the stage of the preliminary experiments, a faster course of the process was clearly observed. It may be interpreted by the participation of iron haemoglobin (Fe-hem) as well as by starting reactions typical of the Fenton's system: $\text{Fe-hem} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, and then $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet$ and $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$, and by forming very reactive radicals: HO^\bullet and HO_2^\bullet , which are the cause of degradation, oxidation and mineralization of some components of the pollutants load. The effects of the process were decolouration of the sewage after the floatation process, gaseous products delimitation as well as improvement of the organoleptic parameters. Pollutant transformations with the use of hydrogen peroxide only may also result in the reactions between the organic substrate (R) and H₂O₂, and especially in the following reactions: addition $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{R} \rightarrow \text{R} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, substitution $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{HR}$ or $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{RX} \rightarrow \text{ROOR} + 2\text{HX}$, as well as oxidation $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{R} \rightarrow \text{RO} + \text{H}_2\text{O}$ [17, 18]. However, the reduction level of COD or BOD₅ with the use of these reactions may mainly lead to the synthesis of compounds which are more susceptible to biological degradation in the farther stage of the sewage biological treatment. The existence of such chemical bonds, especially with fractions of complex structures and with properties similar to well-known natural high-molecular

compounds forms conditions for generating radical forms, particularly in the presence of oxygen peroxide, eg in case of superoxide O_2^- formation [21]. Additionally, this form can release reactive hydroxyl radicals in the reaction with hydrogen peroxide as a substrate [22]: $O_2^- + H_2O_2 \rightarrow 2HO + O_2$. Superoxide is a form which, basing on incomplete experimental data, probably plays a marginal role in the direct reduction of COD or BOD_5 . However, these transitions may be significant in an initial stage of the reaction in case of hydrogen peroxide decomposition with molecular oxygen liberation. The reduction of total nitrogen was at level 3÷17%. The small recorded reduction of this parameter in relation to changes observed in a period of operation without H_2O_2 results from elimination of nitrogen-organic bonds and the increase of the amount of unhydrolysed protein nitrogen which was submitted to floatation. Ammonium nitrogen, however, was eliminated at level of 2÷6%. Similarly, total phosphorus reduction was at level 2÷5%. The change in total phosphorus concentration was probably the result of residual sorption processes and phosphate precipitation and trace amounts of iron released in the process of hemoglobin degradation. Lower values of the analytical parameters were recorded for all ammonium nitrogen and total phosphorus after the floatation process with the use of hydrogen peroxide, which indicates a tangible trend of enlarged residual reduction. It was found that the process aided by floatation with the use of hydrogen peroxide does not change the BOD_5/COD and N/P relations in the pretreated sewage with reference to raw sewage in as a function of the oxidizer increase within the investigated range of its concentrations. However, it changes COD/N , BOD_5/N , COD/P and BOD_5/P relations, which is the effect of relatively higher elimination of COD, BOD_5 and suspended solids with reference to the elimination level of N and especially P (Tab. 2).

Table 2
Balance of relations between COD, BOD_5 , N and P as a function of hydrogen peroxide dosage*

No. *	Concentration of H_2O_2 [g/m^3] ^{a)}	COD/ BOD_5	COD/N	COD/P	BOD_5/N	BOD_5/P	N/P
I	Raw sewage	2.1	23.7	80.8	11.1	38.0	3.4
II ^{b)}	0.0	2.2	22.9	78.7	10.4	35.7	3.4
III ^{b)}	2.5	2.2	20.6	71.2	9.3	32.3	3.4
IV ^{b)}	5.0	2.2	19.8	67.3	8.8	30.1	3.4
V ^{b)}	7.5	2.2	16.5	57.0	7.5	26.0	3.4
VI ^{b)}	10.0	2.2	13.2	52.0	6.0	23.5	3.9
VII ^{b)}	12.5	1.9	9.4	33.5	4.9	17.4	3.6
VIII ^{b)}	15.0	1.4	5.2	19.3	3.6	13.5	3.7
IX ^{b)}	17.5	1.6	6.3	23.1	4.0	14.6	3.6
X ^{b)}	20.0	1.8	7.5	27.8	4.1	15.2	3.7

* for the experimental conditions: temperature (15 ± 1.0)°C, retention time in floatation chamber - 30 min;
^{a)} initial concentration of hydrogen peroxide; ^{b)} with concentration of oxygen - 20.0 g O_2/m^3 and flocculant Praestol 859 BC - 10.0 g/ m^3 .

The application of hydrogen peroxide in the process of aiding floatation distinctly improved parameters of the floating sludge and decreased its volume by approximately 20÷30% with reference to the obtained sludge without the use of the oxidizer. It also enlarged its granularity, increased its dewatering ability and improved organoleptic parameters.

Conclusion

The discussed method may become a relatively simple and practical way of eliminating additional pollutant load at the first stage of physical and chemical pollutant disposal. It may be used in case of overloading a treatment system above the level assumed by the designed conditions.

The sewage pretreated with this method can undergo biological treatment, the load of which can be controlled by increasing or decreasing the hydrogen peroxide quantity dose in order to keep a constant dosage of the unit use of the oxidizer. The elimination of undesirable side effects such as: secondary salinity or a lower amount of sewage sludge is an additional advantage for the application of this method in relation to coagulation aided by conventional methods. The use of this method leads to an evident improvement of organoleptic properties of the pretreated sewage fluxes, floated sludge and settled sewage sludge.

References

- [1] Born R.: *Beitrag zur adsorptiven abrennung kolloidal verteilter organischer Abwasserinhaltsstoffe durch Flotation*. Technisch-wissenschaftliche Schriftenreihe der ATV Bd/6, 1977.
- [2] Köhler R.: *Anwendungsbereiche des Flotationsverfahrens in der Abwasser- und Schlammbehandlung*. Wasser, Luft, Betrieb, 1972, **6**, 294-298 and Köhler R.: *Schlachthofabwasserreinigung durch Entspannungs-Flotation*. Wasser, Luft, Betrieb, 1972, **19**, 1-5.
- [3] Köhler R.: *Technologie und Anwendung der Entspannungs-Flotation in der Abwasserreinigung*. Wasser, Luft, Betrieb, 1975, **19**, 72-77, *ibid* 1975, **19**, 104-109.
- [4] Metzner G.: *Flotationsverfahren in der Abwasserreinigung*. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, 1978, **29**, 149-160.
- [5] Ruffer H. and Rosenwinkel K.H.: *Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung*. Oldenbourg Verlag, München, Wien 1991, 135-163.
- [6] Schade H.: *Optimierung von Flotationsanlagen durch Einsatz eines TPF-Abscheiders (Tilttable Plate Flotator) in der Abwassertechnik*. Korr. Abwasser, 1982, **29**, 629-636.
- [7] Barys M., Nowak R., Olakowski M. and Palmowski T.: *Method and appliance for sewage defatting*, Patent RP 163 435, 1994.
- [8] Bourbigot A.M., Martin N., Faivre M., Lelorre K. and Quennell S.: *Efficacy of an ozon flotation-filtration process for the river Thames at Walton Works*. J. Water Supply Aqua-Res. Technol., 1991, 88-84.
- [9] Schulte P., Bayer A., Kuhn F., Luy Th. and Volker M.: *H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe(II) processes for the oxidation of hazardous wastes*. Ozone Sci. Eng., 1995, **17**, 119-125.
- [10] Rincke G.: *Stand und Weiterentwicklung des Tropfkörperverfahrens*. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, 1973, **24**, 238-255.
- [11] Wachs B.: *Einsatz von Tropfkörpern mit Kunststoff-Element in der Abwassereinigung*. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, 1978, **29**, 23-46.
- [12] Steiner A.: *Stand der Technik bei der anaeroben handlung von Schlachthofabwässern*. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, 1987, **41**, 266-300.
- [13] Hasenböhler A.: *Dae anaerobe behandlung organisch hochbelasteter Abwässer in Lebensmittel- und verwandten Industrien*, Z. f. Lebensmittel-Technol. Verfahrenstech., 1981, **32**, 177-179.
- [14] Seyfried C.F. and Ssake M.: *Verfahren der anaeroben Reinigung von Industrieabwässern*. Korr. Abwasser, 1986, **33**, 877-893.
- [15] Atanasoff K., Haberl R., and Braun R.: *Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der anaerob-aeroben Abwasserreinigung unter Berücksichtigung der Situation in Österreich*. Österreich. Wasser., 1987, **39**, 136-149.
- [16] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziarowski B. and Zerbe J.: *Physical and chemical tests of water and sewage*. Arkady, Warszawa 1999 (in Polish).
- [17] Talinli I. and Anderson G.K.: *Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test*. Water Res., 1992, **26**, 107-110.

- [18] <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater>
- [19] Bishop D.F.: *Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters*. Ind. Eng. Chem., Process Design & Development, 1968, **8**, 125-131.
- [20] Steiner N.: *Plant experience using hydrogen peroxide for enhanced fat flotation and BOD removal*. Environ. Progress, 1992, **11**(4), 261-264.
- [21] Behar D., Czapski G., Rabani J., Dorfman L.M. and Schwarz H.A.: *The acid dissociation constant and Decay kinetics of the perhydroxyl radical*. J. Phys. Chem., 1970, **74**, 3209-3213.
- [22] Gregory E.M. and Fidovich I.: *Oxygen metabolism in Lactobacillus plantarum*. J. Bacteriol., 1974, **117**(1), 166-169.

BADANIA NAD WSPOMAGANIEM NADTLENKIEM WODORU PROCESU FLOTACJI CIŚNIENIOWEJ ZASTOSOWANEJ DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW ORGANICZNYCH

Abstrakt: Przeprowadzono badania, mające na celu sprawdzenie skuteczności nadtlenu wodoru w procesie wspomaganego flotacji ciśnieniowej wywołanej tlenem, dla ścieków technologicznych z uboju drobiu. Dla realizacji tego zamierzenia, przy optymalnym doborze dawek reagentów, przyjęto dodatkowo intensyfikację flotacji poprzez chemiczne wspomaganie procesu utleniaczem. Wyznaczono optymalną dawkę tego reagenta oraz flokulantu, dla których zachodziły maksymalne redukcje ładunku zanieczyszczeń. Wyznaczono zależności redukcji podstawowych wielkości wskaźnikowych w zależności od stężenia utleniacza. Zastosowanie nadtlenu wodoru w ilości 15,0 g H₂O₂/m³ ścieku w procesie wspomaganego flotacji pozwoliło na ponad 90% redukcję: zawiesin ogółem i związków tłuszczowych, a także 70÷80% redukcję ChZT i BZT₅ oraz istotną zmianę relacji ChZT(BZT₅):N:P. Uzyskano pełne odbarwienie ścieków i zmniejszenie o około 20÷30% objętości flotatu oraz jego wyraźną poprawę właściwości reologicznych i organoleptycznych. Przedmiotowa metoda pozwala na rozważenie jej praktycznego zastosowania w celu zwiększenia wydajności oczyszczalni, w której wykorzystywany jest proces flotacji, ponad poziom zakładany warunkami projektowymi, na przykład poprzez eliminację przeciążeń ciągłych i przypadkowych występujących w okresach wzmożonej produkcji.

Słowa kluczowe: flotacja ciśnieniowa, oczyszczanie ścieków organicznych, nadtlenek wodoru

Magnuss VIRCAVS¹

DEVELOPMENT OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT SYSTEM IN LATVIA AND THREATS OF ENVIRONMENTAL TERRORISM

ROZWÓJ SYSTEMU ZARZĄDZANIA ŚRODOWISKIEM NA ŁOTWIE I GROŹBY TERRORYZMU ŚRODOWISKOWEGO

Abstract: Sustainable development and warfare as well as terrorism particularly environmental terrorism are the main problems in the modern world that are concerned with environment. Sustainable development is focused on human beings and aimed at improving the living conditions of humans by preserving the environment including natural, social and economic spheres. Environmental terrorism is mainly set to achieve relatively narrow political aims of different organizations and groups that carry out impacts on the environment reducing its quality. Environmental terrorism can be defined as primarily reduction of environmental system quality with malice intention in order to seize power in local or global scale that is carried out on political, economical, ethical, religious or/and other social base. The developed hard environmental management system perform frame for economical development that is under strong environmental inspection. It excludes generally or reduces the gap of illegal actions as well as consolidates environmental protection system toward sustainable development and simultaneously removes possibilities of environmental terrorism.

Keywords: sustainable development, environmental terrorism, environmental management

Introduction

The long history of civilization shows that development of human society causes environmental damage. It is a perceivable process whose intensity depends on human appreciation of environmental impact capacity. Therefore the second half of the 20th century was the milestone in order to create a new relationship between nature and human society with simultaneous aim to ensure qualitative improvement of human living conditions and environmental prevention and protection performing discretionary relations between natural, social and economic spheres that not exceed the supporting capacity of the ecosystems. In 1972 the United Nations (UN) Conference on the Human Environment that became in Stockholm focused world attention to the problem of environmental deterioration. In late 80-ties of the 20th century in the world commenced the signifi-

¹ Faculty of Geography and Earth Sciences, University of Latvia, email: Magnuss.Vircavs@lu.lv

cant international political processes, marking the beginning of a new way of thinking. The World Commission on Environment and Development established by the UN in its report *Our Common Future* (1987), for the first time analyzed and described the outlook of the world's development, showing the deadlock, which the world would face unless political thinking is changed. This authoritative document had, for the first time, defined the sustainable development within the framework of international policy purposes as "continuous, willful and logically managed development process of social changes at the global, regional and local levels, which meets the need of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs." The Commission introduced with the principle of Environmentally Sustainable Development whose main goal is reasonable use of natural resources for human survival and maintenance satisfied quality of environment. Sustainable development integrates the economics and environment.

Actual changes in the global policy commenced in 1992, when the UN Conference on Environment and Development (Rio de Janeiro) adopted the Action Program for the 21st Century, the UN general Conventions On Biodiversity and On Climate Changes were signed, the UN Principles for the Use of Forests were approved, and the Declaration On the Environment and Development. The Rio Conference was a significant milestone that set a new agenda for sustainable development [1]. In 2002 the further sustainable development was expanded at the Johannesburg Summit for implementation the vision of sustainable development. The Johannesburg Summit has also confirmed that significant progress has been made towards achieving a global consensus and partnership among all the people of our planet.

From the Romans in 146 BC salting fields around Carthage to impair food production to the burning of oil wells in Iraq in recent days, the environmental destruction resulting from warfare has had an enduring legacy [2]. In spite of international laws, conventions, and agreements in the sphere of environmental protection and weapon prohibition although at present the use of military power (wars, terrorist attacks, and subversions) is very active for solving human mutual relations (local and international scale conflicts). In this respect, for example, the 24th principle of the Rio Declaration on Environment and Development (Annex 1) is ignored. It declares that warfare is inherently destructive of sustainable development and states shall therefore respect international law providing protection for the environment in times of armed conflict and cooperate in its further development, as necessary [1]. Warfare including different forms of terrorism significantly causes environmental quality reduction, damage, impacts and loss of human life. The release of the nerve agent sarin in a Tokyo subway in 1995 focused the world's attention on the reality of chemical or biological weapons on a civilian population. In that incident the use of this nerve gas resulted in injury more than 5 thousand adults and children, with 12 deaths [3].

Two completely contrary movements - sustainable development and warfare as well as terrorism - happen and terrorist threats exit in the modern world. Terrorism is mainly set to achieve relatively narrow political and economical aims of different organizations and groups in comparison with the concept of sustainable development.

The present study discusses that the developed hard environmental management system solves two functions - reduction of environmental terrorism threats and simultaneously promotion of environmental quality towards sustainable development.

Terrorism, environmental and ecoterrorism

Terrorism is primarily political and inherently about the pursuit, acquisition, and the use of power. It is defined in different ways, but universally accepted definition does not exist. Many of them include war crimes and crimes against humanity. In some cases, these terms are not valid because today terrorism has a wider range of political, religious, ethnic, and social implications. Terrorism is a separate phenomenon, a philosophy of coordinated violence which tends to have a high degree of social impact on the target society. Terrorist violence may be perpetrated by rebels in opposition to an established social order or it may be inflicted by a state upon its own citizens or those of another state. Terrorism is the illegal use of force on unrelated and or undefended persons and or property for political objectives committed by either an individual, non-state organization, or legitimate government. Terrorism is defined as the calculated use of violence (or threat of violence) against civilians in order to attain goals that are political or religious or ideological in nature that is done through intimidation or coercion or instilling fear.

Terrorism is classified in different ways - by place, personality trait, purpose, target, issue and some other ways [4]. Ecoterrorism and environmental terrorism is included in terrorism way classified by issue. In the context of present study more attention is given to environmental and ecoterrorism.

Ecoterrorism is a crime committed to save nature. It involves extremist views on environmental issues and animal rights, and is a form of terrorism aimed primarily at inflicting economic damage on those seen as profiting from the destruction and exploitation of the environment. The FBI defines ecoterrorism as the use or threatened use of violence of a criminal nature against innocent victims or property by an environmentally-oriented, sub national group for environmental-political reasons, or aimed at an audience beyond the target, often of a symbolic nature [5]. It seems that the aim of ecoterrorism is to destroy civilization in order to save the planet. It differs, for instance, from Greenpeace politics and other environmentalist groups whose aim is to preserve the environment and protect endangered species.

Environmental terrorism is very broad term that is sometimes used as synonym in respect to *ecoterrorism* or *ecological terrorism*. Environmental terrorism is separated from ecoterrorism. It is like environmental warfare that involves the utilization of the forces of nature for hostile purposes [6]. Uncertainty of the term "environment" causes difficulties for precise definition of environmental terrorism. More common scientific understanding of environment includes all of the surroundings of an organism, including other living things, climate and soil etc or in other words, the environment indicates the conditions for development or growth [7]. Author's definition of the term "environment" holds two parts - natural systems and human society as well as interactions between human themselves and between nature and human [8, 9]. Although legal definitions of the term "environment" are expressed more specific but they differ in various states. For example, Canadian Environmental Protection Act [10] stated that environment means the components of the Earth and includes (a) air, land and water; (b) all layers of the atmosphere; (c) all organic and inorganic matter and living organisms; and (d) the interacting natural systems that include components referred to in paragraphs (a) to (c). In return Environmental Impact assessment Act of Iceland sets that environment indicates a collective term for human beings, fauna, flora and other life forms, soil, geological forma-

tions, water, air, climate and landscape, society, health, culture and cultural artifacts, employment and material assets. Owing the wide interpretation of the term “environment” environmental terrorism can be defined as primarily reduction of environmental system quality with malice intention in order to seize power in local, regional or global scale that is carried out on political, economical, ethical, religious or/and other social base. It underlines environmental concern and interaction factors between human and between human and nature. Another definition states that environmental terrorism is the unlawful use of force against *in situ* environmental resources so as to deprive populations of their benefit(s) and/or destroy other property [11].

Environmental terrorism is a conflicting action of sustainable development accepted by world’s governments during the Rio Conference. Environmental terrorism is targeted on additional disorder increase that appears in the form of environmental pollution and degradation, strained human relations and disjointed social economical and political systems. It causes society withdrawal (in global meaning) from the state of sustainable development.

Environmental terrorism is spreading in two ways. The first way includes local, regional and global level decisions and real actions of economical development ignoring environment capability, environmental protection limitations and legal acts, for example, building of living and public use houses, and tourism centers, for example, in the Baltic Sea and Gulf of Riga coastal protection zone, in surface water body protection zones (rivers and lakes). Another environmental crime is originated with permits issued by environmental state institutions. The meaning of environmental permits involves admissible to limit or prohibit an activity or measure that may affect the environment or human health. A practically environmental permit allows engaging and/or continuing product production by enterprise with partly developed technological scheme. Most of all it refers to solid waste and sewage management. It indicates illegal actions of waste utilization and precautionary principle is disregarded. Therefore at present environmental problems are comprised and consequently agricultural and woody land is littered and polluted with different substances and materials including dangerous, for example, slate, utilized oil and others. Such environmental permit interpretation creates a system of environmental management that is far-away from sustainable development and is environmental terrorism and crime called by author. Therefore ecosystem stability, quality and resilience are advisedly reduced as well as human health is affected. Environment is a victim in the noted way of environmental terrorism.

The second way of environmental terrorism involves the use of the traditional weapons - chemical, radioactive, microbiological and biological weapons as well as legally useful materials and substances called toxic weapons. They could be common types of hazardous materials such as irritants, choking agents, flammable industrial gases, water supply contaminants, organophosphate pesticides and various industrial compounds. Different forms of toxic waste, for example, petroleum spills, smoke, refuse, sewage, and medical waste can also be used in toxic warfare [12]. Terrorist attacks are firstly set to human health and life that is a victim and secondly ecosystems are damaged.

The simplest and most primitive terrorist nuclear device is a radiological weapon or radiological dispersal device, commonly called a “dirty bomb” that contains a conventional high explosive, for example, dynamite or TNT, and a quantity of a radioisotope such as ^{137}Cs (half-life $T_{1/2} = 30$ years), ^{60}Co ($T_{1/2} = 5.26$ years), ^{90}Sr ($T_{1/2} = 27.7$ years),

^{192}Ir ($T_{1/2} = 74.2$ days). The conventional high explosive is used to spread radioactive contamination. A radiological weapon does not involve a nuclear explosion. If the bomb is exploded in a city, as it almost certainly would be, some people are likely to be exposed to a dose of radiation. But the dose is in most cases likely to be relatively small. A low-level exposure to radiation would slightly increase the long-term risk of cancer. The main potential impact of a dirty bomb is psychological - it would cause considerable fear, panic and social disruption, exactly the effects terrorists wish to achieve. Any radioisotope could be used in a "dirty bomb". The most likely one to be used is one that is relatively easily available, has a relatively long half-life, and emits energetic gamma radiation. There are many of radioactive sources used worldwide in scientific studies, medicine, industry and agriculture that could be used to fabricate a dirty bomb. Besides, they are often not kept securely [13]. There have been many incidents of toxic warfare in recent years. During the military action on the territory of Yugoslavia and on neighboring countries (Albania and FYR Macedonia, Bulgaria and Romania) the impacts on ecosystems involve water, air, soil, biodiversity and human health contamination. PCBs have been released from damaged transformer stations. During the Pancevo and Novi Sad attacks, large oil depots were burned with the following impact - a cloud of smoke some 15 km in length lasted for 10 days and concentrations of soot, SO_2 and chlorocarbons increased by 4-8 times the allowable limits. Acid rain was measured in a number of areas and was in pH range from 4.23 to 5.7 [14].

Both ways of environmental terrorism reduce environmental quality including human health. Sustainable development and environmental terrorism have common background - environment. Sustainable development has a goal to decrease disorder and to build commensurable relations between human and nature. In return environmental terrorism increases disorder. Developed environmental management is a way how to reach sustainable development and simultaneously to depress threats of environmental terrorism.

Core of environmental management

Environmental management is defined as the planned and systematic implementation of environmental strategies and targets set by state or by any organization. It comprises of corresponding measures and instruments in order to reduce environmental impacts as well as to maintain conditioned equilibrium between environment and economics development. Environmental management emphasizes the ecological complexity and interdependency of humans and nature. The scope of environmental management is to reach sustainable development that includes integration of environmental, social and economic concerns now and in the future under capacity of the environment. The objective is therefore to ensure that development does not compromise environmental sustainability, health and safety and that natural and cultural resource is not endangered. Environmental management could be organized in accordance with political and administrative boundaries of territories and/or considering the complexity of natural systems. Ecosystem boundaries are defined by geographic features, for example, watersheds, mountains [15].

The traditional environmental management takes place for human defined, unnatural, and administrative boundaries. Therefore ecosystems are man-made divided and

nature protection can not be uniformly ensured. It mostly refers to state boundaries with different environmental politics.

The river basin management adopted by Water Framework Directive proposes a “combined approach” based on hydrographic basins, both national and international [16]. Ecosystem management approaches the complexity of systems and the need to view it holistically by making jurisdictions correspond to ecosystem boundaries, increasing the levels of coordination, and combining multiple information sources from across the ecosystem [17]. The central goal of ecosystem management is ecological integrity maintenance [15]. The concept of integrated environmental management constitutes a holistic approach to the management and may be regarded as coordinated control, direction, or influence of all human activities in a defined environmental system to achieve and balance the broadest possible range of short- and long-term objectives [18].

Environmental management consists of the following elements.

1. Analysis of the environmental effects and impacts and assessment of the present environmental stage.
2. Defining the environmental policy, setting environmental targets, strategies, program and legal instruments.
3. Establishing an environmental management system, responsible institutions for management system introduction and environmental control system in all levels of national and local administration as well as in international sense (river basin, ecosystem and integrated environmental management).
4. Conducting an environmental audit and communication for continuous improvement of environmental management process.

Developed environmental management system governs and conducts administration of air, water, waste, chemical substances and chemical products, nuclear materials, land use, landscape and other environmental protection spheres. Environmental management can be developed in the soft and hard ways that differ on priority definition in respect to environmental protection and economics progress. The problem is mainly focused on choice during decision making process. Different even extreme value systems exist among environmentalists and among economics developers. Therefore in general compromise situation between environment and economics is very difficult to achieve. In spite of the used environmental management system (traditional, integrated, river basin or ecosystem) environmental legislation and its consideration in local and international level as well as comprehensive environmental control are the main elements in order to achieve equilibrium state between environment and economical development in sustainable development sense. Legal norms perform the frame for economical development.

The eco-management and audit scheme (EMAS) is an efficient tool to establish and promote continuous improvements in the environmental performance that is focused on the lowest level. The EMAS comprises organization activities under conditions of equilibrium between its development and environmental protection. A Community Regulation No. 761/2001 of 19 March 2001 allows voluntary company participation in EMAS. The EMAS stresses, firstly, consideration of the existing EU legislation and national laws as well as technical standards regarding environmental controls and, secondly, the duties of companies under those laws and standards.

The soft environmental management has a priority of economy and environmental protection is its subdivision. The soft environmental management causes a gap of lawless

actions in order to solve economical problems that have precedence as well as weak environmental control. They create conditions for both ways of environmental terrorism that inevitably cause environmental violation. The soft environmental management admits the following assumptions - firstly, sustainable development is infinitive, secondly, unlimited economic growth and improvement of human well-being, thirdly, impacts of economics development are mainly negligible and environment capacity is immeasurable and, fourthly, environment in general is only a tool to reach political, economical, and religious or other goals. The soft environmental management admits precautionary principle readjustment as follows - human activities or measures could be forbidden if their impacts are not sufficiently assessed or scientifically proved but prohibition has to be a proportionate means for environment or human health protection. Although the term "proportionate means" involves uncertainty that could be varied interpreted. The position of soft environmental management does not promote sustainable development but turns off equilibrium between economic and environment into direction of the last degradation and causes new environmental problems.

The hard environmental management postulates a priority of environment. In that way economy is a subdivision of the environment and has to be only developed under ecosystem capability. The hard environmental management excludes the gap of illegal actions that consolidates environmental protection system toward sustainable development and simultaneously removes possibilities of both kinds of environmental terrorism. The hard environmental management challenges strongly developed and comprehensive environmental control as well as consideration of legal procedures and standards in all social groups in national and international levels. The position of hard environmental management postulates the precautionary principle in the following interpretation - it is admissible to limit or prohibit human activities or measures that may affect the environment including human health or there is a lack of full scientific certainty. From the view point of the hard environmental management EMAS introduction has to be compulsory premise in order an organization commences its activities. The hard environmental management causes attainment and maintenance of equilibrium stage between economic and environmental protection.

Environmental management of the Republic of Latvia

Latvia adopted constitutional provisions to protect the environment. The Constitution of the Republic of Latvia declares *the State shall protect the right of everyone to live in a benevolent environment by providing information about environmental conditions and by promoting the preservation and improvement of the environment* (Section 115). Latvia environmental laws, rules and procedures are aligned with the European Union (EU) *acquis communautaire* that includes the directives, regulations, and decisions adopted on the basis of the various Treaties that together make up the primary law of the EU and Communities. The approximation of legislation is a unique obligation of membership in the EU. The integration of environmental policy is formulated in the treaties of the EU. Environmental protection measures were created with the Single European Act in 1987 that in 1993 were further established in the Maastricht Treaty.

The main goal of Latvia environmental policy postulates integration of environmental policy into all branches and fields of life. Therefore the basis for sustainable de-

velopment is established. Its complete introduction under the hard environmental management will reduce threats of environmental terrorism. Legislation intends the administrative, criminal or other liability if persons have violated requirements specified in the special laws on environmental protection. Administrative and criminal liability includes also discrete elements of environmental terrorism. Latvia legislation does not directly define the ecoterrorism and environmental terrorism. The Criminal Law sets the terrorism and subversion that involve the aspects close to the above-mentioned definition of the environmental terrorism. In this respect terrorism is *an action that causes an explosion or fire, or other intentional acts directed towards destruction of human beings or infliction of bodily injury to or other harm to the health of human beings, or commits destruction or damaging of undertakings, structures, oil or gas lines, power lines, transport routes and means of transport, telecommunications networks, ionizing radiation facilities or other property of national significance for purposes of harming the Republic of Latvia or its inhabitants, or causes, for the same purposes, a nuclear accident, radiation accident, mass poisoning, or spreading of epidemics and epizootic diseases* (Section 88). In return the subversion is stressed on economic sectors (destruction of the financial system, industrial, transport, agricultural, trade and other) as well as on destruction of the operations of any institutions or organizations, with the purpose of harming the Republic of Latvia (Section 89). The above-mentioned legal norms of the terrorism and subversion form legal background for security against environmental terrorism attacks.

Besides, measures for reducing harm of both ways of environmental terrorism are also stated in legal acts of civil protection and territory (land use) planning. The legal acts define the term "high risk objects". They are the objects in which hazardous substances and materials are produced, used and stored and that can commit harm to natural, social and economic environment. The legal acts of civil protection and territory (land use) planning require their identification in territory plans of districts, towns, and state.

Environmental impact assessment (EIA) is an important environmental management tool to reduce significant impacts of proposed development and planning documents. The EIA is carried out in accordance with the provisions stipulated in the Law "On Environmental impact assessment", passed on October 14, 1998 and the Cabinet of Ministers regulations [19]. The EIA involves all information relating to the proposed activity, environmental quality before and after project implementation, pollution characteristics, monitoring program, mitigation plan as well as information on polluted territories, vulnerable sites and high risk objects. The EIA is the use of the precautionary principle.

Examples of environmental terrorism

The sites those are without adequate protection - open to physical or emotional harm, are called the vulnerable sites. In Latvia they include the Baltic Sea and Gulf of Riga coastal protection zone; surface water bodies, groundwater, drinking water sources, and specially protected nature territories.

At present there are more than 70 high risk objects in Latvia that include oil, oil product and gas pipelines, storage facilities, road and railway transportation, hazardous waste transportation, collection and burning sites and other toxic chemical substances.

High risk objects are considered as potential threats to environment due to the possible accidents, malice property getting, and lack of responsibility and to other considerations.

Geographical location of Latvia encourages development of transit cargo from the East to the West through Latvia harbors including transport of oil and oil products by pipeline, railway and shipping through the Baltic Sea and Gulf of Riga. Cargo transit intensifies during the last 15-20 years. It encourages construction of the new oil terminals in Latvia. Therefore oil and oil product spills are pollution sources mainly of soil, surface water ecosystems including sea and the largest harbor water territories, groundwater. Statistics show that approximately 90% of oil and oil product pollution observed in the Baltic Sea arrives with municipal rain water drainage, river water, and deposition from air and about 10% as a result of shipping. During the last 5 years (2003-2007) State Environmental Service has stated 331 accidents that cause ecosystem pollution from which spills of chemical substances, oil and oil products make 83%. In return 36% of the identified spills refer to illegal connections to oil product pipelines. Estimation shows that spills due to illegal connections are typically 50±90 Mg in each event. About half of the discharged oil is collected after the accident, and the rest in further decontamination work. Illegal connections to oil product pipelines have double crime - firstly, misappropriation of oil products and secondly, ecosystem damage. The last crime is a typical example of the first way environmental terrorism - natural ecosystems are victim but the rest accidents characterize weak environmental control.

In Latvia four river basins are determined in accordance with Water Framework Directive 2000/60/EC. Surface water quality is dependent on transboundary pollution from Lithuania, Russia, and Belarus. Transboundary pollution in the river Daugava originates in Belarus and Russia, while the transboundary pollution in the river Venta and the river Lielupe originates in Lithuania. In the period from 1990 to 1997 three large accidents happened in the river Daugava basin. In November 1990 during filling a railroad tank in a chemical plant "Polimir", Novopolock (Belarus) spill of acetonecyanohydrin (ACH) occurred. According to the assessment 128 Mg of ACH leaked into the river Daugava. Due to the pollution mass fish deaths were observed in the river. In order to guarantee the health of the population water supply from the Daugava River was interrupted in Daugavpils (November 6-9) and in Riga (November 8-15). The ACH operates on respiratory centers. Its effect is similar to cyanides. The second accident involved sanitation leakage from Belarus in the middle of 1990s. The last accident, disruption of oil pipe line Unecha - Ventpils (enterprise „Zapad-Transnefteprodukt”, Russia), caused the river Daugava ecosystem contamination with diesel fuel that happened 23 March 2007. Diesel fuel of 4,171 Mg enters into the territory of Latvia, but ~ 90% was collected from the river Daugava waters. The noted accidents are closely to Riga drinking water intake, because the capital of Latvia is the only town whose drinking water is mixture - artesian (~ 50%) and surface waters (50%; from the river Daugava water after purification). In Latvia mostly drinking water supply is developed from artesian waters for central water supply, while groundwater is used in farmsteads and small settlements. Drinking water wells are safely protected. In return in countryside groundwater wells are private property and usually they are not protected from outside affect. Drinking water supply system can be considered as partly protected from view point of ecoterroristic attack that mainly refers to Riga drinking water.

In Latvia traditional action is the burning of the last year grass that is environmental terrorism. The last year grass burning takes place in spring and is a potential threat to human and material values as well as to environment in general. The last year grass burning is caused by the main unsolved problems - approximately 1/3 of agriculture land is not cultivated and unfavorable social economical conditions in countryside. They promote the last year grass territory spreading and its burning can cause domino effect - forest and building fires. The last year grass burning process is one of pollution sources of toxic substances (such as dioxins and furans) into the atmosphere. Statistics of the State Firefighting and Rescue Service shows that in the period 1996-2004 there were 16400 fires of the last year grass. They caused death of 24 inhabitants, 19 victims and burnt of 1818 buildings of different importance. The last year grass burning could be assessed as terrorism weapon.

The noted examples show that environmental degradation takes place in spite of the developed environmental management system in Latvia. It is mainly caused by the soft environmental management.

Conclusions

Environmental terrorism is a conflicting action of sustainable development. Environmental terrorism is spreading in two ways. The first way includes economical development ignoring environment capability, environmental protection limitations and legal acts. The second way of environmental terrorism involves the use of the traditional weapons - chemical, radioactive, microbiological and biological weapons as well as legally useful materials and substances.

The soft and hard environmental management is characterized. They separate in priority option - the soft environmental management prefers economics development but the hard environmental management postulates priority of environment and economics could be developed only under environmental capacity. The hard environmental management challenges strong consideration of environmental legislation and environmental control.

The Baltic Sea and Gulf of Riga coastal protection zone, surface water body protection zones (rivers and lakes), drinking water wells in countryside and Riga drinking water supply system as well as the last grass burning are the main vulnerable sites in Latvia.

References

- [1] Quarrie J. (ed.): Earth Summit. The Regency Press Corporation, 1992, 240.
- [2] Chamorro S.P. and Hammond E.: *Addressing Environmental Modification in Post-Cold War Conflict*. Edmonds Institute, <http://www.edmonds-institute.org/pimiento.htm>, 2001.
- [3] *Chemical-Biological Terrorism and Its Impact on Children: A Subject Review*. American Academy of Pediatrics, 2000, **35**(3), 662-670.
- [4] Hess S. and Kalb M. (ed.): *The Media and the War on Terrorism*, Brookings Washington DC: 2003.
- [5] Jarboe J.F.: Domestic Terrorism Section Chief. Counterterrorism Division, FBI, Feb. 12, 2002.
- [6] Dalby S.: *Terror and Environmental Security after September 11th*. Draft paper for presentation to the National Policy Conference, Ottawa 2002.
- [7] Porteous A.: *Dictionary of Environmental Science and Technology*, 2nd ed. John Willey & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1996.
- [8] Vircaivs M.: Environmental Impact Assessment. Turība, Rīga 2001 (in Latvian).

- [9] Vircavs M.: Environment, Impacts, And Assessment: Principles and Analysis. Turība, Rīga 2005 (in Latvian).
- [10] Canadian Environmental Protection Act, 1999 (1999, c. 33), Subject: Environment, Updated to December 31, 2003, <http://laws.justice.gc.ca/en/C-15.31/text.html>, Environmental Impact Assessment Act, No. 106, 25 May 2000, http://www.skipulag.is/focal/webguard.nsf/key2/environmental_impact_assessment_act.html
- [11] Chalecki E.L.: *A New Vigilance: Identifying and Reducing the Risks of Environmental Terrorism*. A Report of the Pacific Institute for Studies in Development, Environment, and Security, www.pacinst.org, 2001.
- [12] Karasik T.W.: *Toxic Warfare, Prepared for the United States Air Force Approved for public release*, distribution unlimited Rand Project Air Force, http://www.rand.org/pubs/monograph_reports/2005/MR1572.pdf
- [13] Barnaby F.: *The Risk of Nuclear Terrorism, Scientists for Global Responsibility*. Newsletter, 2003, 28, 1, <http://www.sgr.org.uk/newsletters/NL28.pdf>
- [14] Regional Environment Center for Central and Eastern Europe (REC), 1999, Assessment of the Environmental Impact of Military Activities During the Yugoslavia Conflict, <http://www.agitprop.org.au/stopnato/19990831enviro.htm>, Original location: http://www.rec.org/REC/Announcements/yugo/exec_sum.html
- [15] Lamont A.: *Policy characterization of ecosystem management*. Environ. Monit. Assess., 2006, **113**, 5-18.
- [16] *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy*. Official Journal L, 2000, (327), 1-73.
- [17] Ascher W.: *Coping with complexity and organizational interests in natural resource management*. Ecosystems, 2001, **4**, 742-757.
- [18] Cairns J. Jr. and Crawford T.V. (ed.): *Integrated Environmental Management*, Lewis Publishers 1991.
- [19] National Environmental Policy Plan, 2004-2008 accepted by Cabinet of Ministers of Republic of Latvia on 03.02.2004.
- [20] *Regulation (EC) No 761/2001 of the European parliament and of the council of 19 March 2001 allowing voluntary participation by organisations in a Community eco-management and audit scheme (EMAS)*. Official Journal L 114, 24/04/2001 P. 0001-0029.

ROZWÓJ SYSTEMU ZARZĄDZANIA ŚRODOWISKIEM NA ŁOTWIE I GROŹBY TERRORYZMU ŚRODOWISKOWEGO

Abstrakt: Zrównoważony rozwój i walka z terroryzmem, w szczególności z terroryzmem środowiskowym, są głównym problemem współczesnego świata dotyczącym środowiska. Zrównoważony rozwój jest skoncentrowany na ludziach i ma na celu poprawę warunków ich życia w sferach przyrodniczej, społecznej i gospodarczej. Terroryzm środowiskowy jest przede wszystkim instrumentem osiągnięcia względnie wąskich celów politycznych różnych organizacji i grup, które oddziałują na środowisko, pogarszając jego jakość. Terroryzm środowiskowy można zdefiniować jako działania pogarszające jakość systemu środowiskowego w celu przejęcia władzy w skali lokalnej lub globalnej. W tym celu są wykorzystywane czynniki polityczne, ekonomiczne, etyczne, religijne i pewne zjawiska społeczne. Opracowany system całościowego zarządzania środowiskiem stwarza podstawę do rozwoju ekonomicznego, podlegającego silnej kontroli ze względu na jego wpływ na stan środowiska. Wyklucza on, a przynajmniej ogranicza zasięg nielegalnych działań, a także konsoliduje system ochrony środowiska w kierunku zrównoważonego rozwoju, eliminując jednocześnie możliwość działań typu terroryzmu środowiskowego.

Słowa kluczowe: zrównoważony rozwój, terroryzm środowiskowy, zarządzanie środowiskiem

Irena RUTKIEWICZ^{1*} i Jacek NAMIEŚNIK¹

MOCZ JAKO ŹRÓDŁO INFORMACJI O NARAŻENIU ZAWODOWYM NA METALE

URINE AS A SOURCE OF INFORMATION ON OCCUPATIONAL EXPOSURE TO METALS - A REVIEW

Abstrakt: Przedstawiono możliwości wykorzystywania próbek moczu ludzkiego jako materiału do uzyskania danych o narażeniu zawodowym na metale. Szczególną uwagę zwrócono na:

- techniki izolacji i wzbogacania metali oraz ich metabolitów z próbek moczu,
- techniki oznaczania metali w otrzymanywanych ekstraktach,
- zebranie informacji literaturowych o stężeniach metali w próbkach moczu od pracowników narażonych na toksyczne działanie metali w środowisku pracy.

Słowa kluczowe: mocz, metale, przygotowanie i przechowywanie próbek, narażenie zawodowe

Wstęp

Wzrost antropopresji, w tym także działalności przemysłowej, związany jest między innymi z ekspozycją na metale w środowisku pracy. Co prawda, przy tego typu narażeniach przypadki ostrego zatrucia należą do rzadkości, natomiast zatrucia przewlekłe występują już znacznie częściej.

Metale są szeroko rozpowszechnione w środowisku życia i pracy człowieka. Występują wśród nich zarówno pierwiastki niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu, tak zwane mikroelementy (np. Zn, Cu, Fe), jak i metale, które nie są niezbędne dla procesów życiowych człowieka (np. Cd, Hg, Pb). Pobranie przez organizm zarówno tych ostatnich, jak i zbyt dużych dawek metali z grupy mikroelementów może stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Zagrożenie związane jest nie tylko z toksycznymi właściwościami metali, ale także z ich zdolnością do bioakumulacji w tkankach i narządach organizmów żywych [1].

Najbardziej narażone na toksyczne działanie metali są osoby zatrudnione w zakładach różnych gałęzi przemysłu chemicznego (garbarstwo, produkcja chemii gospodar-

¹ Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. 058 347 21 10, fax 058 347 26 94

* Autor do korespondencji: email: irka26@wp.pl

czej, preparatów ochrony roślin, tworzyw sztucznych oraz wyrobów gumowych, produkcja farb, rozpuszczalników i lakierów) oraz przemysłu petrochemicznego, przemysłu celulozowo-papierniczego, przemysłu nawozów sztucznych i przemysłu metalurgicznego (żelaza oraz metali nieżelaznych), ponadto przemysłu elektrotechnicznego, produkcji lamp i urządzeń pomiarowych, elektrowni energetyki zawodowej [2].

Metale są odpowiedzialne za występowanie wielu chorób zawodowych. Powodują one między innymi:

- ~ choroby dróg oddechowych (np. nikiel - nowotwory złośliwe zatok przynosowych i płuc, chrom - nowotwór krtani, arsen - nowotwory złośliwe zatok przynosowych i krtani),
- ~ choroby skóry (np. Ni, Co, Hg, As),
- ~ choroby układu pokarmowego (np. Cr, Zn, Ni, Pb) [3, 4].

W praktyce do oceny narażenia zawodowego korzysta się z monitoringu stężeń substancji toksycznych w atmosferze na stanowisku pracy. Jednak oznaczanie tych substancji w powietrzu nie jest najlepszym rozwiązaniem, gdy chodzi o określenie narażenia pracowników na toksyczne działanie metali znajdujących się w powietrzu. Jako podstawowe wady tego podejścia można wymienić:

- różne drogi wchłaniania trucizn pochodzenia przemysłowego (nie tylko poprzez drogi oddechowe, ale również przez skórę i drogę pokarmową),
- zróżnicowane narażenie ze względu na mobilność pracowników w trakcie wykonywania pracy (w ciągu danej zmiany),
- zróżnicowane intensywności wchłaniania substancji toksycznych wynikające ze zmian wysiłku w różnych porach dnia roboczego,
- nieprzestrzeganie przez pracowników przepisów odnoszących się do używania środków ochrony osobistej oraz innych zasad bezpieczeństwa i higieny pracy.

Drugie podejście związane jest z wykorzystaniem wyników analizy próbek odpowiednich płynów biologicznych jako źródło informacji o rodzaju i intensywności narażenia. W tym przypadku przedmiotem zainteresowania są odpowiednie biomarkery, których występowanie i ilość (stężenie) świadczy o stopniu ekspozycji. Biomarkery ekspozycji są wykorzystane do potwierdzenia wystąpienia narażenia na poszczególne substancje oraz do oceny reaktywnych postaci tych substancji docierających do docelowych tkanek lub komórek, organelli lub makromolekuł [4]. Z analitycznego punktu widzenia szczególnie cenne są biomarkery swoiste dla określonej trucizny i występujące w łatwo dostępnym materiale biologicznym, jak: mocz, ślina, krew, powietrze wydychane.

Monitoring metali w moczu wzbudza szerokie zainteresowanie z uwagi na możliwość ustalenia ich wpływu na procesy biologiczne zachodzące w organizmie. Mocz jest ponadto użytecznym wskaźnikiem narażenia na metale ze względu na fakt, że z moczem wydalana jest zdecydowana większość metali, jaka dostała się do organizmu [5].

W literaturze można znaleźć publikacje o charakterze prac przeglądowych poświęcone takim zagadnieniom, jak:

- biomonitoring wykorzystujący badania analityczne próbek płynów biologicznych oraz tkanek i narządów organizmu człowieka [6],
- zapewnienie jakości w badaniach monitoringu biologicznego podczas ekspozycji zawodowej i środowiskowej [7],
- metale o działaniu rakotwórczym dla ludzi [3].

Mocz jako źródło informacji o narażeniu zawodowym na metale

Tabela 1
Charakterystyka wybranych metali i metaloidów, które stwarzają największe zagrożenia dla zdrowia pracowników narażonych na toksyczne działanie tych pierwiastków [4, 8, 9]

Metale	Narażenie zawodowe	Działanie toksyczne	Biomarker ekspozycji (metabolit wykryty w moczu)	Wartości liczbowe parametrów NDS i DSB
Arsen	<ul style="list-style-type: none"> • produkcja pestycydów, szkła, mikroprocesorów, barwników, chemicznych środków bojowych • w garbarstwie, rolnictwie, leśnictwie • w hutach metali kolorowych • przy impregnacji drewna 	<ul style="list-style-type: none"> • zmiany skóry i błon śluzowych • uszkodzenie nerwów obwodowych (polineuropatia) • uszkodzenie naczyń krwionośnych • nowotwory układu oddechowego, skóry, pęcherza, nerek, wątroby • rakotwórczy kat. I 	<ul style="list-style-type: none"> • arsen nieorganiczny (As-i) • kwas metyloarsenowy (MMA) • kwas dimetyloarsenowy (DMA) 	<ul style="list-style-type: none"> • NDS: 0,05 mg/m³ • DSB: 35 µg/dm³ w przeliczeniu na średnią gęstość moczu 1,024 g/cm³
Chrom	<ul style="list-style-type: none"> • produkcja barwników, garbników, cementu, chromianów • w galwanizacji 	<ul style="list-style-type: none"> • zaburzenia układu oddechowego • zmiany skórne • zaburzenia przewodu pokarmowego • działanie mutagenne, embriotoksyczne i teratogenne • rakotwórczy kat. I 	<ul style="list-style-type: none"> • Cr 	<ul style="list-style-type: none"> • NDS: chromiany: Cr(VI): 0,1 mg/m³ Cr(III): 0,5 mg/m³ • DSB: 30 µg/g kreatyniny
Cynk	<ul style="list-style-type: none"> • w hutach cynku • produkcja mosiądzu, urządzeń elektrycznych, barwników, farb • przy wytapianiu i w galwanizacji • w przemyśle poligraficznym, okrętowym, gumowym, kosmetycznym, tekstylnym, papirniczym, ceramicznym 	<ul style="list-style-type: none"> • zaburzenia w układzie krwionośnym • zaburzenia psychiczne • zapalenie płuc, leukocytoza • uszkodzenie nerek • zaburzenie w układzie trawienia 	<ul style="list-style-type: none"> • Zn 	<ul style="list-style-type: none"> • NDS: 5 mg/m³ • DSB: brak ustalonej wartości

Metale	Narażenie zawodowe	Działanie toksyczne	Biomarker ekspozycji (metabolit) wykryty w moczu	Wartości liczbowe parametrów NDS i DSB
Glin	<ul style="list-style-type: none"> w przemyśle kosmetycznym, chemicznym w lecznictwie produkcja naczyń kuchennych, aparatury chemicznej, elektrycznych linii przewodowych, stopów 	<ul style="list-style-type: none"> zaburzenia układu oddechowego (bronchopneumopatia, pylica) zaburzenia w układzie krwionośnym 	<ul style="list-style-type: none"> Al 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 1,5 mg/m³ DSB: brak ustalonej wartości
Kadm	<ul style="list-style-type: none"> produkcja stopów miedzi, akumulatorów w hutach cynku, galwanizacji stali, w spawalnictwie 	<ul style="list-style-type: none"> uszkodzenie układu oddechowego uszkodzenie czynności nerek uszkodzenie układu kostnego rakotwórczy kat. I 	<ul style="list-style-type: none"> Cd w formie związanej z mataloiną 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 0,01 mg Cd/m³ DSB: 5 µg/g kreatyniny
Kobalt	<ul style="list-style-type: none"> produkcja stopów, elektrycznych grzejnych drutów, taśm do pieców elektrycznych 	<ul style="list-style-type: none"> uszkodzenie dróg oddechowych niewydolność układu oddechowego uszkodzenie mięśnia sercowego, obniżenie ciśnienia krwi, anemia upośledzenie funkcji tarczycy 	<ul style="list-style-type: none"> Co 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 0,05 mg/m³ DSB: brak ustalonej wartości
Mangan	<ul style="list-style-type: none"> w przemyśle metalurgicznym, w przemyśle chemicznym, ceramicznym, włókienniczym produkcja wyrobów elektrochemicznych, barwników, preparatów do ochrony roślin, nawozów sztucznych w górnictwie rud manganowych, w hutnictwie przy odlewaniu i rafinacji 	<ul style="list-style-type: none"> manganowe zapalenie płuc uszkodzenie układu nerwowego uszkodzenie niaższu wątrobowego choroba Basedowa zmiany patologiczne we krwi 	<ul style="list-style-type: none"> Mn 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 0,3 mg/m³ DSB: brak ustalonej wartości
Miedź	<ul style="list-style-type: none"> w przemyśle elektrycznym produkcja stopów, środków owadobójczych i grzybobójczych impregnacja drewna 	<ul style="list-style-type: none"> uszkodzenie czynności wątroby choroby skóry zapalenie spojówek podrażnienia dróg oddechowych 	<ul style="list-style-type: none"> Cu 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: sole rozp.: 0,1 mg Cu/m³ sole nierozp.: 1,0 mg Cu/m³ DSB: brak ustalonej wartości

Mocz jako źródło informacji o **z**arażeniu zawodowym na metale

<p>Nikiel</p>	<ul style="list-style-type: none"> • w przemyśle chemicznym, spożywczym • produkcja sprzętu laboratoryjnego, narzędzi chirurgicznych, elektrod, baterii, stali stopowych, tworzyw sztucznych, farb, emalii • przy galwanicznym pokrywaniu metalowych przedmiotów • w rafineriach niklu • przy wydobywaniu rudy, produkcji stopów, niklowaniu 	<ul style="list-style-type: none"> • podrażnienie spojówek • uszkodzenie układu oddechowego • zapalenie skóry • zapalenie szpiku, martwica szpiku • nowotwory złośliwe zatok przynosowych i płuc • rak przewodu pokarmowego • zapalenie nerek • rakotwórczy kat. I 	<ul style="list-style-type: none"> • Ni 	<ul style="list-style-type: none"> • NDS: 0,007 mg/m³ • DSB: 70 µg/g kreatyniny
<p>Ołów</p>	<ul style="list-style-type: none"> • produkcja akumulatorów, kabli, drutów, łożysk, czcionek drukarskich, osłon zabezpieczających przed promieniowaniem radioaktywnym, barwników, insektycydów • w przemyśle chemicznym, w czasie wyrobu stopów lutowanych • w hutach ołowiu 	<ul style="list-style-type: none"> • zaburzenie układu krwiotwórczego • uszkodzenie układu nerwowego, czynności nerek, zaburzenie układu pokarmowego • zaburzenia czynności wątroby • rakotwórczy kat. I 	<ul style="list-style-type: none"> • kw. δ-aminolewulinowego • Pb 	<ul style="list-style-type: none"> • NDS: 0,05 mg/m³ • DSB: kw. δ-aminolewulinowy: 8 mg/dm³ w przeliczeniu na średnią gęstość moczu 1,016 g/cm³
<p>Rtęć</p>	<ul style="list-style-type: none"> • w przemyśle wydobywczym • produkcja barwników, fungicydów, chloru i ługu metodami elektrolitycznymi 	<ul style="list-style-type: none"> • uszkodzenie układu nerwowego • zapalenie płuc • uszkodzenie czynności nerek 	<ul style="list-style-type: none"> • metalotionina • Hg 	<ul style="list-style-type: none"> • NDS: 0,025 mg/m³ • DSB: 35 µg/g kreatyniny
<p>Wanad</p>	<ul style="list-style-type: none"> • w przemyśle farb i lakierów • podczas wytapiania rud, oczyszczania pieców opalanych olejami i gazami • produkcja kwasu siarkowego, szkła absorbującego promieniowanie nadfioletowe 	<ul style="list-style-type: none"> • działanie drażniące i zapalne na błony śluzowe dróg oddechowych • zmniejszenie odporności organizmu • zaburzenia układu krwiotwórczego, nerwowego • zapalenie nerek 	<ul style="list-style-type: none"> • V 	<ul style="list-style-type: none"> • NDS: 0,5 mg/m³ • DSB: 50 µg/g kreatyniny

W tym opracowaniu podjęto próbę dokonania syntezy danych literaturowych dotyczących wykorzystania próbek moczu jako materiału do badań w celu pozyskiwania informacji o narażeniu zawodowym na metale oraz technik izolacji i/lub wzbogacania analitów z grupy metali z próbek moczu i oznaczanie ich zawartości.

Toksyczność metali i metaloidów

Zawartość różnych pierwiastków w tkankach i narządach organizmu człowieka zależy od:

- dawki,
- drogi wchłaniania,
- szybkości wydalania,
- sposobu odżywiania.

Niektóre z nich mają ważne znaczenie dla organizmu i nazywane są pierwiastkami niezbędnymi. Spełniają one jednak tę funkcję w organizmie tylko w określonych stężeniach. Przedostanie się do organizmu metali, które nie są niezbędne dla organizmu, a także zbyt duża ilość w organizmie pierwiastków niezbędnych przyczyniają się do zatrucia przewlekłych i ostrych zarówno przemysłowych, jak i środowiskowych.

Nawet małe stężenie metali toksycznych w organizmie mogą powodować zaburzenia metaboliczne, zmniejszenie wydolności organizmu, osłabienie procesów immunologicznych, enzymatycznych, co w efekcie prowadzi do wielu chorób, a nawet może stać się przyczyną śmierci. W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę wybranych metali i metaloidów, które stwarzają największe zagrożenia dla zdrowia pracowników narażonych na ich toksyczne działanie.

Mocz

Mocz jest ogólnie dostępnym materiałem, którego badania mogą być źródłem cennych informacji na temat funkcjonowania organizmu człowieka i efektów narażenia go na szkodliwe substancje pochodzące z otaczającego środowiska.

Pobieranie i analiza próbek moczu nie wiąże się z żadnym ryzykiem. Optymalną metodą jest pobieranie próbek moczu w określonych przedziałach czasowych i wyrażanie wyników w formie szybkości wydalania w czasie, np. w mg/godz. Ze względu na to, że stężenie wielu oznaczanych substancji jest zależne od ilości diurezy (wydalania moczu przez nerki), która może ulegać znacznym wahaniom, stosuje się metody jej standaryzacji. Najczęściej stosowanym sposobem jest przeliczanie wyników oznaczeń na względną gęstość moczu. Innym powszechnie stosowanym sposobem standaryzacji jest przeliczanie wyników na gram kreatyniny (bezwodnik kwasu β -metyloguanidynoocetowego). Zastosowanie określonego sposobu korekty diurezy ma na celu uzyskanie najlepszej korelacji pomiędzy stopniem ekspozycji a wydalaniem substancji lub jej metabolitu w moczu [10].

Próbki moczu pobiera się w przypadku badania narażenia zawodowego zazwyczaj przed rozpoczęciem pracy oraz po jej zakończeniu. Do tego celu stosuje się naczynia polietylenowe uprzednio umyte kwasem. Próbki moczu powinny być przechowywane w temperaturze ok. 4°C, należy jednak unikać długotrwałego przetrzymywania próbek moczu. Jest to związane z tym, że mocz zwykle zawiera duże ilości np. moczanów i fosforanów. W związku z tym w trakcie przechowywania próbek moczu występuje tendencja do wytrącania się osadu. Pierwiastki śladowe mogą ulegać współstrąceniu lub

osadzać się na powierzchni osadu. Zjawisko to występuje w różnym stopniu w zależności od pH moczu (straty Ni wynoszą 1% przy pH 1 i 6% przy pH 6 [11]), w takich sytuacjach, aby zapobiec wytrącaniu się osadu, obniża się pH próbek moczu poprzez dodanie ultraczystego HNO_3 lub HCl .

Techniki przygotowania próbek moczu do analizy na zawartość śladowych ilości metali

Techniki stosowane do oznaczeń końcowych metali wymagają najczęściej wstępnego przygotowania próbek moczu do analizy ze względu na złożony skład matrycy próbek i obecność różnych substancji przeszkadzających (związki organiczne, fosfor, sód, potas), które mogą zakłócać przebieg analizy [12]. Konieczny jest zatem odpowiedni sposób przygotowania próbki, tak aby zlikwidować lub przynajmniej zminimalizować wpływ matrycy na sygnał analityczny pochodzący od danego pierwiastka.

Najprostszą metodą przygotowania próbki jest jej rozcieńczenie, gdyż zwiększenie rozcieńczenia próbki zwiększa dysocjację kompleksów. Nie można jednak stosować zbyt dużego rozcieńczenia, aby nie uzyskać zbyt małego stężenia analitu (metali), którego nie będzie można oznaczyć przy zastosowaniu dostępnych technik analitycznych. Stosowane rozpuszczalniki to woda, Triton X-100 (niejonowy środek powierzchniowo czynny) i kwasy (szczególnie kwas azotowy) [13].

Oznaczanie śladowych ilości metali w próbkach moczu często wymaga mineralizacji substancji organicznych. Proces ten związany jest z przeprowadzeniem ksenobiotyków metalicznych w postać jonową. Znane są dwa warianty mineralizacji: „na sucho” i „na mokro”. Wybór jednego z wariantów uzależniony jest od:

- właściwości analitu (metal),
- stosowanej techniki oznaczeń końcowych.

Mineralizacja „na sucho” jest szczególnie wartościowa w badaniach o charakterze monitoringowym, mimo że spopielenie próbek odznacza się stosunkowo długim czasem trwania mineralizacji, to jednak ze względu na możliwość równoczesnego przygotowania dużej liczby próbek technika ta okazuje się bardzo przydatna w rutynowym oznaczaniu szczególnie takich pierwiastków, jak ołów czy kadm.

Znacznym ograniczeniem w stosowaniu tego sposobu przygotowania próbek były trudności z utrzymaniem właściwej temperatury spalania, co często było związane z dużą bezwładnością termiczną urządzenia do mineralizacji. Nowoczesne urządzenia są wyposażane w programatory pozwalające na precyzyjną kontrolę temperatury w czasie całego procesu mineralizacji. Ponadto programatory są wyposażone w złącza umożliwiające połączenia pieca z komputerem, co daje możliwość zdalnego kontrolowania i monitorowania procesu mineralizacji [14]. Poważną wadą pozostaje jednak możliwość strat analitu na skutek lotności metali - obserwuje się straty takich pierwiastków, jak: As, Hg, Pb, Cd, Cr i Cu [15].

Mineralizacja „na mokro” polega na rozkładzie matrycy próbki za pomocą jednego lub mieszanki kilku mocnych kwasów mineralnych z dodatkiem lub bez innych związków o właściwościach utleniających. Najczęściej stosuje się takie kwasy, jak: HNO_3 , HCl , HClO_4 i H_2SO_4 , czasami również z dodatkiem H_2O_2 [5, 16]. Rozkład na mokro może być prowadzony zarówno w układzie zamkniętym, jak i otwartym. W przypadku

rozkładu na mokro stosuje się niższe temperatury, co prowadzi do zmniejszenia strat składników lotnych [12, 17-19].

Proces mineralizacji na mokro może być wspomagany za pomocą takich czynników, jak:

- **konwencjonalne ogrzewanie**,
- **ultradźwięki** - polega na umieszczeniu próbki wraz z naczynkiem reakcyjnym, zawierającym kwasy i ewentualnie utleniacze, w łaźni ultradźwiękowej, technika ta jest raczej stosowana do roztwarzania próbek stałych,
- **promieniowanie mikrofalowe** - polega na zastosowaniu mikrofal (zazwyczaj o częstotliwości 2450 MHz) jako źródła dodatkowej energii dostarczanej do próbki, proces rozkładu prowadzi się w naczyniach otwartych lub zamkniętych. Technika ta pozwala na znaczne skrócenie czasu mineralizacji i uzyskanie lepszej powtarzalności warunków prowadzenia rozkładu, co bezpośrednio wpływa na zmniejszenie błędów oznaczenia [5, 19-23],
- **promieniowanie UV** - polega na naświetlaniu mineralizowanego roztworu w kwarcowym naczyniu reakcyjnym niskociśnieniową lampą rtęciową [24].

Jeżeli stężenie analitu w badanej próbce (po etapie mineralizacji) jest na poziomie stężenia, które uniemożliwia przeprowadzenie oznaczeń końcowych, do procedury należy wprowadzić dodatkowy etap wzbogacania analitu połączony często z wymianą matrycy próbki. Do tego celu mogą być wykorzystywane następujące techniki:

- Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika - zazwyczaj stosowane są czynniki chelatujące, takie jak: dietyloditiokarbaminian sodu oraz pirolidynoditiokarbaminian amonu. Popularność ditiokarbaminianów jest spowodowana faktem, że tworzą one kompleksy z wieloma metalami i analit może być łatwo oddzielony od matrycy biologicznej. Utworzone kompleksy są następnie ekstrahowane za pomocą 4-metylo-2-pentanonu (MIBK - keton metylo-izobutylo-owy) ze względu na jego dużą siłę elucji. Jeżeli istnieje taka konieczność, selektywność można poprawić przez odpowiedni dobór pH próbki lub przez zastosowanie bardziej specyficznego układu czynnik chelatujący - rozpuszczalnik [25, 26].
- Ekstrakcja do fazy stałej - technika, która w ostatnich latach znajduje coraz szersze zastosowanie do wzbogacania metali obecnych w próbkach moczu. Najbardziej popularnym materiałem wykorzystywanym jako wypełnienie odpowiednich kolumnek sorpcyjnych jest żel krzemionkowy, którego powierzchnia została poddana modyfikacji chemicznej łańcuchami alkilowymi C_8 lub C_{18} , a także żywice polimerowe z polistyrenu lub polistyrenu-diwinylbenzenu [27, 28]. Żel krzemionkowy może być również modyfikowany grupami sulfonowymi lub czwartorzędowymi grupami amoniowymi w zależności od tego, które metale należy wyizolować z badanej próbki. Trwają poszukiwania nowych wypełnień sorpcyjnych, które mogą być wykorzystywane do tego celu [29].

Na etapie izolacji i wzbogacania analitów można również wykorzystać techniki chromatograficzne: chromatografię jonową lub chromatografię cieczową [30, 31]. Często próbki moczu poddaje się jedynie rozcieńczeniu na przykład przy użyciu rozcieńczonego kwasu azotowego.

Techniki oznaczania metali i ich metabolitów w próbkach moczu

Oznaczanie metali i ich metabolitów w próbkach moczu możliwe jest przy zastosowaniu różnorodnych technik oznaczeń końcowych.

Wybór odpowiedniej techniki oznaczeń końcowych zależy od:

- postaci próbki,
- jej właściwości fizycznych,
- obecności składników towarzyszących,
- stężenia,
- czasu wykonania analizy,
- kosztów zarówno aparatury, jak i samego pomiaru.

Do oznaczania metali w próbkach moczu najczęściej stosowane są metody spektrometryczne: AAS, ICP-MS, a także HPLC czy neutronowa analiza aktywacyjna (NAA).

Atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS)

Atomowa spektrometria absorpcyjna jest jedną z najczęściej stosowanych metod analitycznych oznaczania śladowych zawartości pierwiastków. Warunkiem absorpcji atomowej jest obecność wolnych atomów danego pierwiastka w stanie podstawowym na drodze optycznej promieniowania, o charakterystycznej dla tego pierwiastka długości fali. Wydajność powstawania wolnych atomów zależy od rodzaju zastosowanego atomizera, dlatego, uwzględniając sposób wprowadzenia analitu i typ atomizera, znane są następujące techniki analityczne: ETAAS, FAAS, CVAAS, HGAAS, GFAAS [32, 33].

Duża popularność różnych technik spektrometrii atomowej jest powodowana tym, że charakteryzują się one takimi parametrami, jak:

- uniwersalność,
- precyzyjność,
- dokładność.

Absorpcyjna spektrometria atomowa jest metodą najbardziej uniwersalną ze względu na mnogość technik analitycznych i stosunkowo dobrze rozpoznane interferencje występujące w poszczególnych technikach.

- Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS)

W celu oznaczenia śladowych i ultraśladowych ilości pierwiastków w moczu wykorzystuje się przede wszystkim atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją elektrotermiczną, która pozwala na bezpośrednią, często bez konieczności mineralizacji wstępnej, analizę próbek. Bardzo ważnym elementem oznaczeń tą techniką są modyfikatory matrycy próbki, tj. substancje dodawane przed lub w trakcie dozowania próbki, których zadaniem jest: przeprowadzenie związków matrycy w bardziej lotne połączenia, tak aby można je było usunąć przed etapem atomizacji (w trakcie pirolizy) lub związanie analitu w formę mniej lotną (odparowującą i dysocjującą termicznie dopiero w warunkach atomizacji) [34].

- Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu (FAAS)

Jest to technika bardzo szeroko stosowana w wielu laboratoriach zajmujących się oznaczaniem mikropierwiastków, między innymi ze względu na fakt, że technika ta charakteryzuje się niewielką ilością interferencji. Producenci wprowadzają ciągle nowe udoskonalenia, a niekiedy zasadnicze zmiany w budowie i działaniu spektrometrów

FAAS. Do takich rozwiązań zaliczyć można wprowadzenie między innymi korektorów tła absorpcyjnego, w których wykorzystuje się zasadę Smith-Hieftje i efekt Zeemana, działających znacznie dokładniej od korektora deuterowego bądź też umożliwienie równoczesnych lub następujących pomiarów więcej niż jednego pierwiastka w jednym cyklu pomiarowym danego roztworu. Absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w płomieniu (FAAS) jest stosowana do oznaczania między innymi: Mn, Fe, Cu, Mg, Ca i Al [12, 35, 36].

- **Atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem zimnych par rtęci (CVAAS)**
Technika ta charakteryzuje się dużą czułością i selektywnością i jest stosowana do oznaczania rtęci. W celu otrzymania wolnych atomów w stanie podstawowym dla większości pierwiastków niezbędne jest dostarczanie energii cieplnej pozwalającej na rozrwanie wiązań w molekułach. Rtęć jest jedynym pierwiastkiem, którego atomy mogą występować w stanie wolnym w temperaturze pokojowej. Dzięki temu, że rtęć jest wprowadzana w postaci elementarnej, komora pomiarowa nie musi być ogrzewana. W przypadku techniki CVAAS pary rtęci wytworzone są w wyniku działania silnego reduktora. Jony rtęci obecne w próbce, zredukowane do postaci elementarnej, przenoszone są strumieniem gazu nośnego do komory pomiarowej umieszczonej na drodze optycznej spektrometru. Nowoczesne przyrządy pomiarowe wyposażone są w układy suszące, pozwalające wyeliminować ślady roztworu poreakcyjnego z aerozolu opuszczającego generator. Przyczynia się to do redukcji interferencji i poprzez zmniejszenie efektów pamięciowych do skrócenia czasu analizy [19, 37].
- **Atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem wodorków (HGAAS)**
Stosując atomową spektrometrię absorpcyjną z generowaniem wodorków, można oznaczyć następujące pierwiastki: As, Bi, In, Pb, Se, Sb, Sn i Te, jako że te pierwiastki tworzą lotne wodorki. Generowane z roztworu próbki wodorki mogą być w prosty sposób przeprowadzane do fazy gazowej, oddzielane od fazy ciekłej i wprowadzane do odpowiedniego systemu detekcji. Wodorki wytworzone w naczyniu reakcyjnym są wymywane za pomocą strumienia gazu nośnego, oddzielane w rozdzielaczu faz od cieczy poreakcyjnej i transportowane do atomizera lub też źródła wzbudzenia/ionizacji [38].
- **Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym (GFAAS)**
Wykorzystywany do atomizacji piec grafitowy pozwala na prowadzenie wieloetapowego przygotowania próbki bezpośrednio w piecu przy zapewnieniu pełnej kontroli temperatury i czasu prowadzenia procesu. Bardzo ważnym aspektem jest możliwość kontrolowanego dodatku odpowiednich czynników oraz kontrola składu fazy gazowej, dzięki czemu piec grafitowy umożliwia prowadzenie *in-situ* procesu mineralizacji próbki oraz oddzielenia analitu od przeszkadzających składników matrycy próbki [24, 35, 39-41].

Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS)

W tym przypadku przeprowadzane są pomiary intensywności strumienia powstałych w plazmie jonów pierwiastków chemicznych. Jony są rozdzielane i wykrywane przez użycie analizatora mas na podstawie wartości stosunku ich masy do ładunku. Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie jest obecnie uznawana za jedną z najnowocześniejszych technik analizy śladowej. Technika ta charakteryzuje się dużą czułością i precyzją, możliwością jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków, selek-

tywnością, pozwalającą na oznaczanie poszczególnych izotopów danego pierwiastka w złożonych matrycach, oraz niskimi granicami wykrywalności (dla roztworów na poziomie pg/dm^3). Te możliwości czynią technikę ICP-MS atrakcyjną w przypadku analizy próbek materiału biologicznego. Jest ona stosowana do szacowania ryzyka zawodowego, do badań epidemiologicznych oraz w medycynie sądowej [22, 23, 30, 42-45].

Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA)

Analiza aktywacyjna jest techniką wykorzystywaną do jakościowego i ilościowego oznaczania pierwiastków. Wykorzystuje ona przemianę stabilnych jąder atomów w radioaktywne i następnie pomiar charakterystycznego promieniowania emitowanego przez te jądra. Przemiana w radioaktywne jądra jest wynikiem bombardowania badanej próbki neutronami, naładowanymi cząstkami lub fotonami o wysokiej energii. Technika NAA jest między innymi wykorzystywana do oceny narażenia zawodowego i środowiskowego na podstawie badania próbek moczu ludzkiego. Zaletą tej techniki jest brak etapów przygotowania próbki do oznaczeń końcowych [46].

Informacje na temat różnych technik analitycznych wykorzystywanych do oznaczania wybranych metali w próbkach moczu człowieka zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Informacje literaturowe dotyczące technik analitycznych wykorzystywanych do oznaczania metali i ich metabolitów w próbkach moczu

Analit	Przygotowanie próbki do analizy	Technika oznaczeń końcowych	Źródło literaturowe
Cd, Fe, Co, Cr, Cu, Mn, Ni	rozcieńczenie próbki przed etapem oznaczeń końcowych lub współstrącanie przy użyciu wodorotlenku samaru	AAS	[33]
Bi	mineralizacja „na mokro” z zastosowaniem HNO_3		[17]
As, MMA, DMA	dodanie HCl oraz tabletki środka przeciwpienieniu oraz wody		[32]
Zn, Pb, Cd	mineralizacja mikrofalowa „na mokro” z zastosowaniem HNO_3		[20]
Cr	brak wstępnego przygotowania próbki		[47]
As(III), As(V), DMA, MMA	rozcieńczenie próbki za pomocą fazy ruchomej		[48]
Pb, Se	mineralizacja mikrofalowa	GFAAS	[5]
Cd, Pb	ekstrakcja do punktu zmętnienia (CPE)		[34]
Zn	mineralizacja mikrofalowa	FAAS	[5]
Ni, Cd, Co, Pb, Cu	mineralizacja „na mokro” z zastosowaniem HNO_3		[18]
Zn(II)	odwirowanie próbki i rozcieńczenie supernatu do określonej objętości		[36]
Pb, Cd	mineralizacja „na mokro” z zastosowaniem $\text{HNO}_3, \text{HClO}_4$		[12]
Hg	mineralizacja „na mokro” z zastosowaniem $\text{HNO}_3, \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	CVAAS	[37]
Hg	mineralizacja mikrofalowa „na mokro” z zastosowaniem HNO_3 i H_2O_2		[19]

Analityt	Przygotowanie próbki do analizy	Technika oznaczeń końcowych	Źródło literaturowe
Hg	mineralizacja mikrofalowa		[5]
As, As(III), As(V), MMA, DMA	dodanie KMnO ₄ , HCl, sonifikacja (działanie ultradźwiękami) lub dodanie H ₂ O ₂ , HCl	HGAAS	[38]
As	mineralizacja mikrofalowa		[5]
Bi, Cd, Pb	mineralizacja mikrofalowa „na mokro” z zastosowaniem HNO ₃		[49]
Pb	liofilizacja		[41]
Ni	brak wstępnego przygotowania próbki		[50]
Pb	brak wstępnego przygotowania próbki		[51]
Hg	mineralizacja mikrofalowa		[21]
Cr(III), Cr(VI)	urządzenie do nano-Au/TiO ₂ redukcji fotokatalitycznej		[52]
Mn	rozcieńczenie próbki elektrolitem buforowym o pH 9	ETAAS	[39]
Se, Ni, Pd	dodanie Triton X-100, a następnie H ₂ O ₂ oraz HNO ₃		[40]
Sr	dodanie HNO ₃ , rozcieńczenie 0,1% Triton X-100		[24]
Mo, Cr, Al	dodanie H ₂ O ₂ , HNO ₃ , Triton X-100		[13]
Ni	mineralizacja na mokro z zastosowaniem HNO ₃		[53]
As(III), As(V) MMA, DMA	dodanie HCl i L-cysteiny		[54]
Pb	liofilizacja		[42]
As	brak wstępnego przygotowania próbki		[30]
Ir, Pd, Pt, Rh	mineralizacja mikrofalowa „na mokro” z zastosowaniem HNO ₃ i H ₂ O ₂	ICP-MS	[23]
Cd	mineralizacja mikrofalowa „na mokro” z zastosowaniem HNO ₃ i H ₂ O ₂		[22]
Cr, V	schłodzenie próbki		[55]
As ³⁺ , As ⁵⁺ , MMA, DMA, As	brak wstępnego przygotowania próbki	HPLC-MS	[30]
As ³⁺ , As ⁵⁺ , MMA, DMA, TMAO	rozcieńczanie próbki za pomocą fazy ruchomej	HPLC/HGAAS	[31]

Zasady interpretacji wyników w monitoringu biologicznym

Efektem końcowym prowadzenia monitoringu biologicznego jest ocena stopnia narażenia oraz ryzyka dla zdrowia przy założeniu, że spełnione są odpowiednie wymogi interpretacyjne. W tym przypadku danymi umożliwiającymi interpretację wyników oznaczeń są wartości dopuszczalnych stężeń w materiale biologicznym (DSB). Ze względu na fakt, że monitoring biologiczny może być wykorzystywany zarówno do oceny narażenia zawodowego, jak i ekspozycji endemicznej, konieczne jest dysponowanie odpowiednimi wartościami odniesienia, które odzwierciedlają stopień skażenia środowiska, stosowaną dietę czy palenie papierosów.

Dane na temat dopuszczalnych w warunkach ekspozycji przemysłowej stężeń substancji toksycznych lub ich produktów przemiany są publikowane w postaci zaleceń przez różne organizacje międzynarodowe oraz instytucje odpowiedzialne za bezpieczne warunki pracy w poszczególnych krajach [11]. Powszechnie uznanymi organizacjami,

Tabela 3

Poziomy stężen metali oznaczonych w próbkach moczu pracowników narażonych zawodowo

Metal	Grupa narażona			Grupa nienarażona			Literatura
	Liczba dawców	Stężenie	Miejsce pracy	Liczba dawców	Stężenie		
As	28	105,6 ^a (5,3÷367,5) ^b	spalarnia odpadów	-	-	[58]	
	39	4,1÷227	praca z preparatami ochrony roślin	14	1÷13	[59]	
Cr	51	166(10÷361)	huta szkła	39	19,3(5÷210)	[30]	
	144	11,9÷70,1	produkcja półprzewodników	72	15,6(5,56÷46,52)	[60]	
	28	0,12(0,03÷0,29)	spalarnia odpadów	-	-	[58]	
	57	0,63÷187	obróbka metali	-	-	[61]	
Mn	7	3,69(0,34÷40,7)	spawanie	-	-	[62]	
	8	3÷30	galwanizernia	-	-	[63]	
	29	0,01(<0,01÷0,03)	obróbka metali	-	-	[8]	
	17	4,41(2,74÷6,52)	wytwarzanie zbiorników ze stali nierdzewnej	19	0,49(0,34÷1,31)	[64]	
Zn	40	0,88(0,39÷1,8)	zakłady chemiczne	40	0,78(0,25÷2,2)	[65]	
	31	558,36	rafineria	30	330,89	[20]	
	41	334(146÷979)	produkcja łożysk ślizgowych	6	2952(14÷422)	[56]	
Al	41	14,9(4,4÷71)	produkcja łożysk ślizgowych	6	8,4(2,8÷13,9)	[56]	
	17	5(1÷13)	obróbka metali	-	-	[8]	
Cd	28	0,45(0,02÷1,1)	spalarnia odpadów	-	-	[58]	
	33	4,4(0,3÷35,3)	produkcja stopów	-	-	[66]	
	31	3,60	rafineria	30	1,67	[67]	
Co	50	2,58÷62,6	produkcja stopów	-	-	[68]	
	16	1,0÷176,8	produkcja baterii	-	-	[69]	
	131	241(8÷270)	obróbka metali	-	-	[8]	
Mn	20	1,11(0,67÷1,71)	wytwarzanie zbiorników ze stali nierdzewnej	21	0,92	[64]	

Metal	Grupa narażona			Grupa nienarażona			Literatura
	Liczba dawców	Stężenie	Miejsce pracy	Liczba dawców	Stężenie		
Cu	[nmol/mmol kreatyniny]	40	15(3÷32)	zakłady chemiczne	40	15(4÷44)	[65]
	[µg/dm ³]	41	17,8(5,5÷59)	produkcja łożysk ślizgowych	6	18,2(11,8÷22,7)	[56]
	[µg/dm ³]	45	5,6÷48	produkcja stopów	-	-	[68]
Ni		16	4,7÷67,5	produkcja baterii	-	-	[69]
		10	2,1÷73,3	galwanizernia	10	0,3÷7,8	[67]
	[µg/g kreatyniny]	28	14,8(2,3÷79,3)	spalarnia odpadów	-	-	[58]
		7	2,5(0,56÷5,0)	rafineria niklu	-	-	[62]
	[µmol/dm ³]	34	0,08÷2,91	obrobka metali	-	-	[70]
Pb		163	0,16(0,001÷4,99)	spawanie	-	-	[71]
	[µmol/mol kreatyniny]	71	25(9,6÷86)	huta ołowiu	19	13(2,0÷28)	[72]
		29	11(1,7÷44)	huta ołowiu	10	6,6(2,8÷21)	[72]
	[µg/g kreatyniny]	31	14,0	rafineria	3	6,68	[20]
		41	25,5(2,1÷55)	produkcja łożysk ślizgowych	6	18,9(0,13÷36)	[56]
	[µg/g kreatyniny]	33	101(2,5÷912)	kopalnia złota	-	-	[73]
Hg		78	33,0(0,8÷136,7)	zakłady chemiczne	-	-	[74]
	[µg/dm ³]	20	4,93(1,65÷8,72)	klinika dentystyczna	9	1,72(0,93÷3,36)	[75]
		-	797(143÷2107)	kopalnia rąci	-	-	[76]
V	[nmol/mmol kreatyniny]	40	15(4,5÷53)	zakłady chemiczne	40	1,9(0,5÷5)	[65]
	[mg/g kreatyniny]	28	16,6(5,0÷47,3)	spalarnia odpadów	-	-	[58]

^a średnie

^b zakres

które są zaangażowane w opracowywanie list z wartościami liczbowymi parametrów DSB wyznaczonymi na podstawie badań naukowych, są:

- *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*
- *Deutsche Forschungsgemeinschaft*

Listy z wartościami liczbowymi parametrów DSB są przez te organizacje systematycznie uzupełniane i wprowadzane do międzynarodowego obiegu informacji naukowej. Generalnie wartości liczbowe parametru DSB mogą być uzyskiwane na podstawie kryteriów zdrowotnych i umożliwiać bezpośrednią ocenę ryzyka wystąpienia skutków narażenia na czynniki toksyczne lub jako odpowiedniki wartości największych dopuszczalnych stężeń substancji toksycznych w powietrzu (NDS).

Poziomy stężenie analityków z grupy metali w próbkach moczu ludzkiego

Ryzyko utraty zdrowia wskutek narażenia na toksyczne działanie metali jest szczególnie duże w warunkach przemysłowych. Ekspozycja na takie metale, jak: chrom, cynk, kadm, kobalt, miedź, mangan, nikiel, ołów, rtęć, wanad oraz glin, a także na niemetale (np. arsen) osiąga znaczny poziom wszędzie tam, gdzie pierwiastki te są wykorzystywane w procesach produkcyjnych prowadzonych na znaczną skalę [56]. Z tego powodu bardzo ważne jest określenie zagrożeń dla zdrowia ludzkiego wynikających z obecności tych pierwiastków w miejscach pracy, a szczególnie wykorzystanie monitoringu biologicznego do oceny ekspozycji zawodowej [57]. W tabeli 3 przedstawiono dane literaturowe dotyczące oznaczonych poziomów stężeń metali w próbkach moczu pracowników narażonych na ich toksyczne działanie.

Podsumowanie

Zebrane informacje potwierdzają tezę, że próbki materiału biologicznego pochodzenia ludzkiego mogą być źródłem ważnych informacji niezbędnych do oceny narażenia zawodowego. Oznaczanie poziomu zawartości różnych pierwiastków w próbkach moczu pozwala na stwierdzenie, które ksenobiotyki i w jakich ilościach przedostały się z atmosfery na stanowisku pracy do organizmu pracownika. Biorąc pod uwagę fakt, że wartości dopuszczalnych stężeń w materiale biologicznym zostały ustalone tylko dla najbardziej toksycznych pierwiastków (takich jak: As, Cr, Cd, Ni, Hg i V), ocena narażenia odbywa się w takich przypadkach na podstawie analizy próbek pobranych od odpowiedniej grupy kontrolnej. Dlatego tak przeprowadzone badania stężeń metali w moczu, dla których brak wartości liczbowych parametru DSB, mogą służyć jako pewien wskaźnik narażenia na dany metal, ale bez możliwości oceny stopnia ryzyka, jakie wywołuje. Jednak pomimo tego ograniczenia, wykorzystanie próbek biologicznych może dostarczyć cennych informacji na temat zagrożeń związanych ze stanowiskiem pracy.

Spis skrótów i akronimów

Akronim	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna
CVAAS	<i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem zimnych par rtęci

ETAAS	<i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna z elektrotermiczną atomizacją
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną
HGAAS	<i>Hydride generation Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem wodorków
ICP MS	<i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry</i>	Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie
NAA	<i>Neutron Activation Analysis</i>	Neutronowa analiza aktywacyjna
DSB	-	Dopuszczalne stężenie w materiale biologicznym
NDS	-	Największe dopuszczalne stężenie

Literatura

- [1] Järup L.: Br. Med. Bull., 2003, **68**, 167-182.
- [2] Kodnej D.: Bezpieczeństwo pracy, 2007, **2**, 25-27.
- [3] Hayes R.B.: Cancer Causes Control, 1997, **8**, 371-385.
- [4] Toksykologia współczesna, W. Seńczuk (red.). PZWL, Warszawa 2005.
- [5] Horng C.-J. i Lin S.-R.: Talanta, 1997, **45**, 75-83.
- [6] Angerer J., Ewers U. i Wilhelm M.: Int. J. Hyg. Environ. Health, 2007, **210**, 201-228.
- [7] Schaller K.H., Angerer J. i Drexler H.: J. Chromatogr., B, 2002, **778**, 403-417.
- [8] Linnainmaa M. i Kiilunen M.: Int. Arch. Occup. Environ. Health, 1997, **69**, 193-200.
- [9] Gawęda E.: Bezpieczeństwo pracy nauka i praktyka, 2000, **11**, 21-23.
- [10] Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, J. Namieśnik (red.). Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2003.
- [11] Monitoring biologiczny narażenia na czynniki chemiczne w środowisku pracy, M. Jakubowski (red.). Ofic. Wyd. Inst. Med. Pracy im. prof. J. Nofera, Łódź 1997.
- [12] Han-wen S., De-quiang Z., Li-li Y. i Jian-min S.: Spectrochim. Acta, Part B, 1997, **52**, 727-734.
- [13] Campillo N., Viñas P., López-García I. i Hernández-Córdoba M.: Talanta, 1999, **48**, 905-912.
- [14] J. Szkoda, A. Grzebalska i J. Żmudzki: Materiały XV Poznańskiego Konwersatorium Analitycznego „Przydatność mineralizacji na sucho próbek materiału biologicznego w analizie śladowej pierwiastków”. Poznań 2006.
- [15] Instrumentalne metody analizy chemicznej, W.W. Kubiak (red.). Wyd. Nauk. AKAPIT, Kraków 2005.
- [16] Willis J.B.: Spectrochim. Acta, Part B, 1999, **54**, 1971-1975.
- [17] Cadore S., dos Anjos A.P. i Baccan N.: Analyst, 1998, **123**, 1717-1719.
- [18] Narin I. i Soylak M.: Anal. Chim. Acta, 2003, **493**, 205-212.
- [19] Vamnes J.S., Eide R., Isrenn R., Höl P.J. i Gjerdet N.R.: J. Dental Res., 2000, **79**, 868-874.
- [20] Karakaya A., Karaaslan Z., Duydu Y., Yücesoy B., Oflaz G. i Köse S.K.: Biomarkers, 2001, **6**, 351-356.
- [21] Aranda P.R., Gil R.A., Moyana S., De Vito I.E. i Martinez L.D.: Talanta, 2008, **75**, 307-311.
- [22] Wu P., Zhang Y., Lv Y. i Hou X.: Spectrochim. Acta, Part B, 2006, **61**, 1310-1314.
- [23] Petrucci F., Violante N., Senofonte O., De Gregorio M., Alimonti A., Caroli S., Forte G. i Cristaudo A.: Microchem. J., 2004, **76**, 131-140.
- [24] Burguera M., Burguera J.L., Rivas D., Rondón C., di Bernardo M.L., Gallignani M., Nieto E. i Salinas J.: Spectrochim. Acta, Part B, 1999, **54**, 805-818.
- [25] Subramanian K.S.: Spectrochim. Acta, Part B, 1996, **51**, 291-319.
- [26] Begerow J., Turfeld M. i Dunemann L.: Anal. Chim. Acta, 1997, **340**, 277-283.
- [27] Godlewska-Żyłkiewicz B.: Microchim. Acta, 2004, **147**, 189-210.
- [28] Pyrzyńska K.: Talanta, 1998, **47**, 841-848.
- [29] Xie F., Lin X., Wu X. i Xie Z.: Talanta, 2008, **74**, 836-843.
- [30] Apostoli P., Bartoli D., Alessio L. i Buchet J.P.: Occup. Environ. Med., 1999, **56**, 825-832.
- [31] Sur R. i Dunemann L.: J. Chromatogr., B, 2004, **807**, 169-176.
- [32] Ng J.C., Johnson D., Imbray P., Chiswell B. i Moore M.R.: Analyst, 1998, **123**, 929-933.
- [33] Saracoglu S., Soylak M. i Elci L.: Talanta, 2003, **59**, 287-293.

- [34] de Maranhão T.A., Martendal E., Borges D.L.G., Carasek E., Welz B. i Curtius A.J.: *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, **62**, 1019-1027.
- [35] Evans E.H., Day J.A., Palmer C., Price W.J., Smith C.M.M. i Tyson J.F.: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 663-696.
- [36] Dutra R.L., Maltez H.F. i Carasek E.: *Talanta*, 2006, **69**, 488-493.
- [37] Santa Rosa R.M.S., Müller R.C.S., Alves C.N., Sarkis J.E. de S., Bentes M.H. da S., Brabo E. i de Oliveira E.S.: *Sci. Total Environ.*, 2000, **261**, 169-176.
- [38] Correia A., Galesio M., Santos H., Rial-Otero R., Lodeiro C., Oehmen A., Conceição R. i Capelo J.L.: *Talanta*, 2007, **72**, 968-975.
- [39] Burguera M., Burguera J.L., Rivas D., Rondón C., Carrero P., Alarcón O.M, de Peña Y.P., Brunetto M.R., Gallignani M., Márquez O.P. i Márquez J.: *Talanta*, 2005, **68**, 219-225.
- [40] Campillo N., Viñas P., López-García I. i Hernández-Córdoba M.: *Anal. Biochem.*, 2000, **280**, 195-200.
- [41] Parsons P.J. i Slavin W.: *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, **54**, 853-864.
- [42] Parsons P.J., Geraghty C. i Verostek M.F.: *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, **56**, 1593-1604.
- [43] Bouvier-Capely C., Ritt J., Baglan N. i Cossonnet C.: *Appl. Radiat. Isot.*, 2004, **60**, 629-633.
- [44] Miekeley N., Mortari S.R. i Schubach A.O.: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 495-502.
- [45] Sarmiento-Conzález A., Marchante-Gayón J.M., Tejerina-Lobo J.M., Paz-Jiménez J. i Sanz-Medel A.: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **382**, 1001-1009.
- [46] White M.A. i Sabbioni E.: *Sci. Total Environ.*, 1998, **216**, 253-270.
- [47] Petersen R., Thomsen J.F., Jørgensen N.K. i Mikkelsen S.: *Occup. Environ. Med.*, 2000, **57**, 140-142.
- [48] Heinrich-Ramm R., Mindt-Prüfeert S. i Szadkowski D.: *Int. J. Environ. Health*, 2001, **203**, 475-477.
- [49] Sung Y.-H. i Huang S.-D.: *Anal. Chim. Acta*, 2003, **495**, 165-176.
- [50] Odland J.Ø., Nieboer E., Romanova N., Thomassen Y., Norseth T. i Lund E.: *J. Environ. Monit.*, 1999, **1**, 153-161.
- [51] Lin J.-L., Tan D.-T., Ho H.-H. i Yu C.-C.: *Am. J. Med.*, 2002, **113**, 563-568.
- [52] Lee C.-F., Chen B.-H. i Huang Y.-L.: *Talanta*, 2008, w druku.
- [53] Wang J. i Hansen E.H.: *Anal. Chim. Acta*, 2000, **424**, 223-232.
- [54] Petrov P.K., Serafimovski I., Stafilov T. i Tsaev D.L.: *Talanta*, 2006, **69**, 1112-1117.
- [55] Nixon D.E., Neubauer K.R., Eckdahl S., Butz J. A. i Burritt M.F.: *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, **57**, 951-966.
- [56] Raińska E., Biziuk M., Jaremin B., Głombiowski P., Fodor P. i Bielawski L.: *Int. J. Environ. Health Res.*, 2007, **17**, 113-122.
- [57] Mortada W.I., Sobh M.A., El-Deflawy M.M. i Farahat S.E.: *Environ. Res. Section A*, 2002, **90**, 104-110.
- [58] Domingo J. L., Schuhmacher M., Agramunt M.C., Müller L. i Neugebauer F.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2001, **74**, 263-269.
- [59] Grillet J.P., Adjémian A., Bernadac G., Bernon J., Brunner F. i Garnier R.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2004, **77**, 130-135.
- [60] Chen H.-W.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2007, **78**, 123-127.
- [61] Chen J.-L., Guo Y.-L., Tsai P.-J. i Su L.-F.: *J. Occup. Health*, 2002, **44**, 46-52.
- [62] Stridsklev I.C., Schaller K.-H. i Langård S.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2004, **77**, 587-591.
- [63] Pierre F., Diebold F. i Baruthio F.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2008, **81**, 321-329.
- [64] Kučera J., Bencko V., Tejral J., Borská L., Soukal L. i Řanda Z.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, **259**, 7-11.
- [65] Sällsten G. i Berregård L.: *Biometals*, 1997, **10**, 357-361.
- [66] Mascagni P., Consonni D., Bregante G., Chiappino G. i Toffoletto F.: *Neurotoxicology*, 2003, **24**, 717-724.
- [67] Oliveira J.P., Pereira Bastos de Siqueira M.E. i Sérgio da Silva C.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2000, **73**, 65-68.
- [68] Scansetti G., Maina G., Botta G.C., Bambace P. i Spinelli P.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1998, **71**, 60-63.
- [69] Yokota K., Johyama Y., Kunitani Y., Michitsuji H. i Yamada S.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2007, **80**, 527-531.
- [70] Kiilunen M., Utela J., Rantanen T., Norppa H., Tossavainen A., Koponen M., Paakkulainen H. i Aitio A.: *Ann. Occup. Hyg.*, 1997, **41**, 167-188.
- [71] Kiilunen M., Aitio A. i Tossavainen A.: *Ann. Occup. Hyg.*, 1997, **41**, 189-200.

- [72] Schütz A., Olsson M., Jensen A., Gerhardsson L., Börjesson Mattsson S. i Skerfving S.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2005, **78**, 35-43.
- [73] Drake P.L., Rojas M., Reh C.M., Mueller C.A. i Jenkins F.M.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2001, **74**, 206-212.
- [74] Malm O., Calasans C.F., Fernandes A.P., Bastos W.R. i Pfeiffer W.C.: *Water Air Soil Pollut.*, 1997, **97**, 185-191.
- [75] Karahalil B., Rahravi H. i Ertas N.: *Hum. Exp. Toxicol.*, 2005, **24**, 383-388.
- [76] Gomez M.G., Klink J.D.C., Boffetta P., Español S., Sällsten G. i Quintana J.G.: *Occup. Environ. Med.*, 2007, **64**, 389-395.

URINE AS A SOURCE OF INFORMATION ON OCCUPATIONAL EXPOSURE TO METALS - A REVIEW

Abstract: A review on the possibility of employing human urine samples as a material for analytical research directed toward obtaining information on occupational exposure to metals is presented. Attention is paid to:

- techniques of isolation and/or enrichment of metals and their metabolites from the urine samples,
- techniques used to determine metals in the extracts,
- review of literature data on determination of metals concentrations in urine samples collected from workers exposed to toxic activity of metals in the workplace.

Keywords: human urine samples, metals, pretreatment and storage of samples, occupational exposure

Mieczysław SOBIK¹, Żaneta POLKOWSKA^{2*}, Marek BŁAŚ¹
Kamila KLIMASZEWSKA², Barbara WALNA³ i Jacek NAMIEŚNIK²

**WYKORZYSTANIE RÓŻNYCH FORM OPADÓW
I OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH
DO OCENY ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA
W RÓŻNYCH REGIONACH GEOGRAFICZNYCH POLSKI
CZĘŚĆ III - SZRON I SADŹ**

**VARIOUS FORMS OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION AND DEPOSITS
AS A MEASURE OF ENVIRONMENTAL POLLUTION
IN DIFFERENT GEOGRAPHIC REGIONS OF POLAND
PART III - HOARFROST AND RIME**

Abstrakt: Przedstawiono badania dotyczące oznaczenia stężeń wybranych związków nieorganicznych i organicznych w próbkach szronu i sadzi. Próbki pobierano w dziewięciu punktach na terenie całej Polski. Miejsca pobierania próbek podzielono ze względu na ich różny charakter: teren wiejski, teren miejski w głębi lądu oraz wybrzeże o charakterze miejskim (szron); szczyt górski, kotlina góraska oraz wybrzeże o charakterze miejskim (sadz). Oznaczano stężenia następujących analitów: anionów (Cl^- , F^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} i PO_4^{3-}), kationów (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}), formaldehydu, sumy fenoli. Wykonano również pomiar pH i przewodności elektrolitycznej. Wyniki przeprowadzonych analiz mogą być źródłem informacji o stanie środowiska na terenie aglomeracji miejskich (tereny silnie zurbanizowane) i wiejskich. Przeprowadzone analizy pokazały różne poziomy stężeń oznaczanych analitów w zależności od miejsca pobierania próbek, a także panujących, w okresie pobierania próbek, warunków meteorologicznych.

Słowa kluczowe: szron, sadz, zanieczyszczenia, parametry meteorologiczne

Wstęp

Rejony przemysłowe to obszary o największym stężeniu zanieczyszczeń w powietrzu, tam też istnieje potrzeba ciągłego monitorowania ich poziomu i obserwacji wpływu na zdrowie ludzkie. Istotne informacje na temat stanu atmosfery można uzyskać na pod-

¹ Katedra Meteorologii i Klimatologii, Instytut Geografii i Rozwoju Regionalnego, Uniwersytet Wrocławski, ul. Kosiby 8, 51-670 Wrocław

² Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

³ Stacja Ekologiczna, Uniwersytet Adama Mickiewicza, PO Box 40, 62-050 Mosina

* Autor do korespondencji: email: zaneta@chem.pg.gda.pl

stawie wyników analizy próbek opadów. W tej postaci zawarte w powietrzu cząstki, gazy i woda przedostają się na powierzchnię ziemi. Zmniejszają one stężenie zanieczyszczeń zawartych w powietrzu wskutek ich wymywania. Ma to duże znaczenie dla procesów oczyszczania atmosfery, gdyż długookresowy brak opadów przyczynia się do wzrostu zanieczyszczenia w środowisku. Opady występują w dwóch formach: płynnej i stałej. Dzięki ruchom mas powietrza zanieczyszczenia zawarte w powietrzu przenoszone są na powierzchnię ziemi i wszystkie elementy znajdujące się na niej. Jednym z rodzajów opadów są opady osiadające, czyli osady. Do nich należą rosa, szron i szadź. Te dwa ostatnie występują wyłącznie późną jesienią i zimą w postaci kryształków lodu tworzonych z pary wodnej. Osady są bardzo dobrym wskaźnikiem stanu środowiska, ponieważ stężenie zgromadzonych w nich zanieczyszczeń jest średnio 2-3 razy większe niż w innych opadach atmosferycznych z tych samych terenów (jak śnieg i deszcz), co jest związane z mechanizmem powstawania szronu i szadzi. Ponadto sezon zimowy sprzyja wzrostowi emisji zanieczyszczeń powietrza z procesów spalania w systemach grzewczych. Z tego też powodu analiza próbek osadów atmosferycznych w tym okresie jest szczególnie wartościowa.

Szron

Morfologia szronu

Szron jest zbiorem kryształków lodu (biały nalot), często występujących pod postacią igiełek, łusek, piórek itp. Osadza się na powierzchniach naziemnych lub znajdujących się w pobliżu gruntu, oziębionych przez nocne wypromieniowanie.

Warunki powstawania szronu

Warunkiem powstania szronu jest odpowiednia wilgotność oraz obniżenie temperatury podłoża poniżej temperatury punktu potrójnego dla wody, zachodzi wówczas bezpośrednio zamiana pary wodnej w ciało stałe (kondensacja do fazy stałej). Najkorzystniejsze warunki dla powstania szronu istnieją w nocy podczas bezchmurnej i bezwietrznej pogody, ponieważ wtedy przebieg procesu wypromieniowania zachodzi najbardziej intensywnie. Podczas nocnego wypromieniowania ciepła powierzchnia ziemi, a także i szaty roślinnej ulega ochłodzeniu i jeśli temperatura powierzchni wypromieniowanej osiągnie wartość punktu rosy lub niższą, wówczas zaczyna się na niej osadzać para wodna. W przypadku gdy kondensacja zachodzi w temperaturze niższej niż 0°C, formuje się osad stały, wykazujący budowę krystaliczną i noszący wówczas nazwę szron. Osad ten występuje często w różnego rodzaju zagłębieniach terenu [1].

Sadź

Sadź jest często mylona ze szronem i odwrotnie, mimo iż te dwa rodzaje osadów wykazują duże różnice pod względem budowy i mechanizmu powstawania, który zależy od warunków atmosferycznych. Podstawową różnicą tych dwóch osadów jest to, że sadź powstaje z mgły, a szron z rosy.

Morfologia sadzi

Sadź (szadź) należy do grupy opadów osiadających na powierzchni ziemi. Jest to uwarstwiony osad o barwie białej lub jasnoperłowej. Osad ten powstaje podczas zama-

rzania kropelek pochodzących z mgły na powierzchniach i gruncie, których temperatura wynosi poniżej 0°C. Składa się ze zlepionych kryształków lodu, które czasami narastają do znacznych grubości, powodując różnego rodzaju szkody, np. łamanie się gałęzi drzew. Istnieją dwa rodzaje sadzi: sadź miękka i twarda [1].

Sadź miękka - kruchy osad składający się głównie z cienkich igiełek lub łusek. Na gruncie i w pobliżu gruntu osadza się na całej powierzchni przedmiotu. Gdy przedmiot, na którym znajduje się sadź miękka, zostanie poruszony, osad łatwo zsypuje się. Sadź ta zawiera pewną ilość lodu bezpostaciowego [1].

Sadź twarda - osad ziarnisty, zazwyczaj biały, wykazujący dużą przyczepność. Jest ozdobiony krystalicznymi formami ziaren lodu, które rozdzielone są pęcherzykami uwiecznionego powietrza [1].

Warunki powstawania sadzi

Sadź pojawia się zimą, w różnych porach doby, w temperaturze poniżej 0°C. Powstawanie sadzi jest charakterystyczne dla obszarów górskich, których szczyty omywane są przez chmury. Tam występują szczególnie obficie. Sadź miękka powstaje w temperaturze powietrza niższej od -8°C oraz w bezwietrznych warunkach pogodowych. W temperaturze znacznie niższej od -8°C może powstawać nie tylko podczas mgły, ale również zamglenia. Sadź twarda występuje w temperaturze od -2 do -7°C, gdy krople dotykające już utworzonej sadzi lub szronu nie zdążą roztopić się przed zamrożeniem. Na gruncie i w pobliżu gruntu osadza się ona głównie na powierzchniach przedmiotów wystawionych na działanie wiatru.

Wpływ szronu i sadzi na środowisko

Sadź i szron podobnie jak mgła odgrywają zarówno pozytywną, jak i negatywną rolę w środowisku. Oblodzenie spowodowane przez te osady (szczególnie przez sadź twardą) jest niebezpieczne dla lasów, elektrycznych sieci zasilających oraz transportu. Sadź i szron biorą udział w procesie oczyszczania atmosfery, co jednak powoduje wprowadzenia zanieczyszczeń do gleby [2]. Sadź ma powierzchnię, która umożliwia pochłanianie gazów znajdujących się w powietrzu. W wyniku tej właściwości w okresie zimowym sadź gromadzi różnorodne substancje chemiczne, które podczas wiosennego tajania są wprowadzane do gleby wraz z wodami roztopowymi. Przez dłuższy okres występowania sadź i szron mogą stanowić barierę ochronną dla roślin przed negatywnym oddziaływaniem czynników środowiskowych. Podczas przymrozków, szczególnie na terenach przemysłowych, w sadzi i szronie może nastąpić zarówno kumulacja soli mineralnych, które są potrzebne roślinom, jak również gromadzenie zanieczyszczeń, które mogą być przenoszone wedle schematu łańcucha pokarmowego [3]. Niekorzystny wpływ osadów atmosferycznych na roślinność, zwłaszcza lasów, jest bardzo widoczny na terenach górskich, ponieważ zimą osady te występują tam obficie i dlatego tym zjawiskom przypisywany jest największy udział w niszczeniu drzew. Jak wcześniej wspomniano, sadź i szron są przyczyną awarii sieci energetycznych. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w krajach o zimnym klimacie, takich jak Kanada, i tam kładzie się nacisk na monitorowanie stopnia oblodzenia napowietrznych linii energetycznych. Niekiedy sadź i szron powodują powstanie nawet kilkunastocentymetrowej warstwy oblodzenia, pod której ciężarem następuje zerwanie linii energetycznych.

Trudno jest jednoznacznie określić wpływ na środowisko mgły, sadzi oraz szronu, ponieważ mają one zarówno pozytywne, jaki i negatywne znaczenie dla ekosystemów. Rolę opadów i osadów należy rozpatrywać indywidualnie dla terenów o charakterystycznym dlań ukształtowaniu, a także zależnie od stopnia zanieczyszczenia atmosfery. Niepodważalną zaletą ich występowania jest fakt, iż dzięki nim stosunkowo łatwo jest monitorować stan zanieczyszczenia środowiska.

Techniki pobierania próbek sadzi i szronu

Analityczne badania próbek sadzi i szronu prowadzono już w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia. Najprostszymi urządzeniami stosowanymi do pobierania próbek sadzi i szronu są płaskie powierzchnie wykonane z teflonu, stali ocynkowanej i tworzyw sztucznych oraz ekrany z nylonowych drutów.

Przykładem kolektora do pobierania próbek sadzi i szronu jest pasywny kolektor, składający się z kwadratowej ramy o powierzchni 929 cm², wykonanej z polichlorku winylu, stanowiącej powierzchnię, na której gromadzi się stały osad atmosferyczny. W ramie umieszczono pionowo 46 włókien o średnicy 0,2 mm. Urządzenie instaluje się powyżej powierzchni śniegu. Próbkę szronu zbierane są za pomocą skrobaczki do odpowiednio przygotowanych polietylenowych butelek. Przeprowadzone badania wykazały, że na kolektorze wystawionym na bezpośrednie działanie wiatru gromadzi się znacznie większa ilość sadzi niż na urządzeniach zamocowanych niżej czy dalej od zbocza nawietrznego [4].

Urządzeniem stosowanym do pobierania osadów atmosferycznych jest układ zbudowany z czterech płyt polietylenowych o wymiarach 20 na 20 cm i grubości 5 cm. Jest on montowany na wysokości 1 m na aluminiowym rusztowaniu. Płyty ustawiane są pionowo do czterech kierunków świata. Stanowią one powierzchnię zbierającą sadz lub szron. Polietylen jest materiałem konstrukcyjnym do budowy kolektorów, ponieważ pozwala on zmniejszyć ryzyko dodatkowego zanieczyszczenia zebranych próbek. Osadzone warstwy osadów atmosferycznych są „zeskrobywane” z płyt za pomocą skrobaczki z polietylenu i zbierane do butelek. Przyrząd po pobraniu próbek powinien być dokładnie oczyszczony [5].

Kolejnym przykładem urządzenia do pobierania próbek sadzi i szronu jest kolektor wykonany z polichlorku winylu lub polietylenu o dużej gęstości. Powierzchnię zbierającą stanowią siatki (12 mesh, 2 mm) o wymiarach 60 na 60 cm. Próbkę szronu są zbierane za pomocą otwartych pojemników o pojemności 250 cm³. Przy użyciu czystych pojemników przesuwanych po osadzonej warstwie szronu próbki są jednocześnie „zeskrobywane” z powierzchni siatek i zbierane do naczyń. Kolektory są umieszczane na wysokości od 2 do 3 metrów nad powierzchnią śniegu. Próbkę szronu pobiera się przez całą dobę [6].

Spotykane poziomy stężeń wybranych zanieczyszczeń w próbkach szronu i sadzi

W dostępnej literaturze tylko niewielka liczba artykułów dotyczyła analizy składu chemicznego próbek szronu. Natomiast na temat sadzi można znaleźć kilka publikacji dotyczących porównania jej chemizmu ze składem jakościowym i ilościowym próbek śniegu czy mgły. W tabeli 1 przedstawiono dane literaturowe dotyczące szronu i sadzi.

Tabela 1

Przegląd danych literaturowych dotyczących wyników badań próbek szronu i sadzi

Miejsce pobierania próbek	Okres pobierania próbek	Charakterystyka terenu	Oznaczone parametry	Zakres stężeń [µeq/dm ³] [µmol/dm ³]	Wartość średnia [µeq/dm ³] [µmol/dm ³]	Technika oznaczenia	Literatura	
Sadź								
USA	1986-987	Góry (powyżej 2000 m n.p.m.); obszar wiejski; ład.	H ⁺	3,5÷53,7 [*]	13 [*]	brak danych	[6]	
			NO ₃ ⁻	<117,9 [*]	16,7 [*]			
			SO ₄ ²⁻	<56,3 [*]	10,5 [*]			
			Cl ⁻	<52,8 [*]	9,5 [*]			
			Na ⁺	<59 [*]	10,3 [*]			
			K ⁺	<12,9 [*]	3,2 [*]			
			Mg ²⁺	<30 [*]	3,3 [*]			
			Ca ²⁺	<116,4 [*]	7,6 [*]			
			Na ⁺		5,6 ^{**}			
			NH ₄ ⁺		44,4 ^{**}			
Austria	1992-1996	Góry Alpy (3106 m n.p.m.)	K ⁺		1,0 ^{**}	IC	[7]	
			Ca ²⁺		8,8 ^{**}			
			Mg ²⁺		1,5 ^{**}			
			H ⁺		45,5 ^{**}			
			NO ₃ ⁻		29,1 ^{**}			
			SO ₄ ²⁻		29,3 ^{**}			
			S(IV)		0,3 ^{**}			
			H ₂ O ₂		1,1 ^{**}			
								chemoluminescencja
								HPLC

Miejsce pobierania próbek	Okres pobierania próbek	Charakterystyka terenu	Oznaczane parametry	Zakres stężeń [µeq/dm ³] [µmol/dm ³]	Wartość średnia [µeq/dm ³] [µmol/dm ³]	Technika oznaczenia	Literatura
Czechy	1995-1996	Tereny górzyskie (740 m n.p.m.)	Ca ²⁺	<16,5 ^{**}	9,23 ^{**}	brak danych	[2]
			K ⁺	<5,63 ^{**}	4,86 ^{**}		
			Mg ²⁺	<8,64 ^{**}	2,88 ^{**}		
			Na ⁺	<10,4 ^{**}	7,83 ^{**}		
			NH ₄ ⁺	<119,7 ^{**}	85,9 ^{**}	metoda z błękitem indofenolowym	
			Cl ⁻	<156 ^{**}	128,9 ^{**}	IC	
			NO ₃ ⁻	<488,1 ^{**}	198,4 ^{**}		
			SO ₄ ²⁻	<352,6 ^{**}	129,4 ^{**}		
			pH	<3,86 ^{**}	3,21 ^{**}	brak danych	
			Szron				
USA	1987-1988	Teren miejski; silnie zurbaniizowany	pH	6,2÷7,5	6,98	pH-metr	[8]
			NH ₄ ⁺	<169 ^{**}	36,2 ^{**}	IC	
			K ⁺	0,8÷31 ^{**}	9,6 ^{**}	AAS	
			Ca ²⁺	17÷234 ^{**}	63,8 ^{**}		
			Mg ²⁺	4,6÷25 ^{**}	9,0 ^{**}		
			SO ₄ ²⁻	4,4÷46 ^{**}	15,3 ^{**}	IC	
			SO ₃ ²⁻	<3,4 ^{**}	0,6 ^{**}		
			NO ₃ ⁻	6,7÷41 ^{**}	17,0 ^{**}		
			NO ₂ ⁻	<7,6 ^{**}	2,0 ^{**}		
			Cl ⁻	<223 ^{**}	23,6 ^{**}		
			PO ₄ ³⁻	<5,1 ^{**}	1,3 ^{**}		
			HCO ₃ ⁻	6,5÷293 ^{**}	115,8 ^{**}		
			HCOO ⁻	<10,5 ^{**}	3,2 ^{**}		
CH ₃ COO ⁻	<5,0 ^{**}	1,3 ^{**}					
F ⁻	0,6÷12 ^{**}	2,8 ^{**}					

Część eksperymentalna

Pobieranie i przygotowanie do analizy próbek szronu i sadzi

Pobieranie i przygotowanie próbek jest bardzo ważnym elementem każdej metodyki analitycznej. Należy zapewnić reprezentatywność próbek i niezmienność ich składu. Zebrane próbki powinny odzwierciedlać warunki panujące w miejscu ich pobierania. Pobieranie i przygotowywanie próbek jest bardzo czasochłonne i na tym etapie można popełnić błędy, które są trudne do oceny i mają znaczący wpływ na końcowy wynik analizy.

Do zbierania próbek szronu i sadzi zastosowano technikę sedymentacyjną z wykorzystaniem różnego rodzaju powierzchni wykonanych z folii polietylenowych lub szklanych o wymiarach 100 na 100 cm zamocowanych na drewnianym stelażu. Próbki osadów pobrane zostały także przy użyciu pasywnego kolektora osadu stałego zbudowanego z aluminiowego drutu o długości 400 mm i średnicy 30 mm, ustawionego na wysokości 2 m. Za pomocą skrobaczek z tworzyw sztucznych szron i sadz przeniesiono do polipropylenowych pojemników o pojemności 120 cm³.

Przygotowanie próbek do analizy

W próbce zachodzą reakcje i procesy, które wpływają za zmianę jej składu. Należą do nich reakcje chemiczne, biochemiczne, fotochemiczne oraz procesy fizyczne, takie jak adsorpcja, odparowanie i odgazowanie składników. Ze względu na te zjawiska wykonanie oznaczeń powinno nastąpić zaraz lub w krótkim czasie po pobraniu próbki, a jeśli to nie możliwe, należy podjąć działania prowadzące do zachowania stabilności składu próbki zarówno pod względem chemicznym, jak i fizycznym [9]. W celu uniknięcia zmian w składzie próbek natychmiast po zebraniu transportowano je do laboratorium i przechowywano w temperaturze ok. 4°C. Próbek nie konserwowano chemicznie. Próbki zawierające zanieczyszczenia stałe przesączono (filtr: 0,45 µm, Millex®-HV).

Charakterystyka miejsc zbierania próbek

Właściwości topograficzne oraz warunki meteorologiczne znacząco wpływają na skład mokrej depozycji na danym terenie. Próbki mgły, sadzi i szronu zostały pobrane w dziewięciu punktach pomiarowych rozmieszczonych na terenie całej Polski. W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę miejsc zbierania próbek opadu i osadów.

Tabela 2

Charakterystyka miejsc pobierania próbek szronu i sadzi

Lokalizacja	Rodzaj opadu/osadu	Charakterystyka	Źródła zanieczyszczeń
Gdańsk	szron i sadz	Gdańsk położony jest w północno-zachodniej części województwa pomorskiego (stolica województwa), nad Zatoką Gdańską; liczba ludności: 460 tys.; powierzchnia: 266 km ² ; szer. geograficzna: 54°22'N; dł. geograficzna: 18°38'E; wys. nad poziomem	1) przemysł petrochemiczny (Grupa LOTOS S.A.), 2) przemysł chemiczny (Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „FOSFORY” sp. z o.o. oraz Siarkopol Gdańsk S.A.), 3) przemysł stoczniowy (Stocznia Północna S.A.),

Lokalizacja	Rodzaj opadu/osadu	Charakterystyka	Źródła zanieczyszczeń
		morza: 140 m.	4) przemysł energetyczny (elektrociepłownie), 5) składowisko odpadów komunalnych w Szadółkach, 6) transport i komunikacja, 7) indywidualne paleniska.
Grudziądz	szron	Miasto położone na Pomorzu Nadwiślańskim (woj. kujawsko-pomorskie), na prawym brzegu Wisły w Kotlinie Grudziądzkiej; na terenie miasta znajdują się trzy jeziora; liczba ludności: 100 tys.; powierzchnia: 59 km ² ; szer. geograficzna: 53°29'N; dł. geograficzna: 18°46'E; wys. nad poziomem morza: 50 m.	1) przemysł spożywczy, 2) przemysł piwowarski, 3) przemysł mleczarski, 4) zakłady mięsne, 5) zakłady przemysłu gumowego, 6) transport i komunikacja.
Działdowo	szron	Miasto położone w północno-wschodniej Polsce (woj. warmińsko-mazurskie); należy do Krainy Wielkich Jezior i obszaru Zielonych Płuc Polski; liczba ludności: 25 tys.; powierzchnia: 13 km ² ; szer. geograficzna: 53°14'N; dł. geograficzna: 20°11'E.	1) przemysł szklarski (huta szkła), 2) przemysł drzewny (produkcja mebli), 3) przemysł konstrukcji metalowych, 4) przemysł spożywczy.
Poznań	szron	Miasto leżące w makroregionie Pojezierza Wielkopolskiego (stolica woj. wielkopolskiego), położone nad rzeką Wartą; na terenie miasta znajduje się kilka jezior; liczba ludności: 570 tys.; powierzchnia: 262 km ² ; szer. geograficzna: 52°17'34"N - 52°30'27"N; dł. geograficzna: 16°44'08"E - 17°04'28"E; wys. nad poziomem morza: 60÷154 m.	1) przemysł motoryzacyjny (Volkswagen Poznań sp. z o.o.), 2) przemysł energetyczny (Grupa Energetyczna Enea S.A.), 3) przemysł farmaceutyczny (GlaxoSmithKline Pharmaceuticals S.A.), 4) przemysł spożywczy, 5) przemysł piwowarski (Kompania Piwowarska S.A.), 6) transport i komunikacja 7) indywidualne paleniska.
Jezioro	szron	Ekologiczna Stacja Uniwersytetu Poznańskiego położona na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego, 25 km na południe od Poznania; dużo jezior i obszarów leśnych.	1) w pobliżu (12 km na północ) znajdują się Zakłady Chemiczne Luboń produkujące kwas siarkowy i nawozy fosforowe.
Wrocław	szron	Obserwatorium Meteorologiczne Katedry Meteorologii i Klimatologii Uniwersytetu Wrocławskiego usytuowane 4 km od centrum miasta; stolica woj. dolnośląskiego; przez Wrocław przepływa Odra i 4 inne rzeki; liczba ludności: 636 tys.; powierzchnia: 293 km ² ; szer. geograficzna: 51°07'N; dł. geograficzna: 17°02'E; wys. nad poziomem morza: 105÷148 m.	1) przemysł motoryzacyjny i kolejowy (produkcja autobusów i wagonów), 2) przemysł chemiczny, 3) przemysł elektroniczny 4) przemysł farmaceutyczny (US Pharmacia, Hasco-Lek, Galena, 3M, Labor, S-Lab, Herbapol), 5) przemysł energetyczny, 6) indywidualne paleniska.
Szrenica	sadź	Terenowa Stacja Meteorologiczna Uniwersytetu Wrocławskiego na Szrenicy (Zachodnie Karkonosze), na terenie Karkonoskiego Parku Naro-	1) pod wpływem wiatru docierają zanieczyszczenia z regionów uprzemysłowionych.

Lokalizacja	Rodzaj opadu/osadu	Charakterystyka	Źródła zanieczyszczeń
		dowego [43]; szer. geograficzna: 50°48'N; dł. geograficzna: 15°31'E; wys. nad poziomem morza: 1364 m.	
Zakopane	szron i sadz	Miasto w woj. małopolskim położone u podnóża Tatr, w Kotlinie Zakopiańskiej; liczba ludności: 28 tys.; powierzchnia: 84 km ² ; szer. geograficzna: 49°18'N; dł. geograficzna: 19°57'E; wys. nad poziomem morza: 838 m.	1) niewielka emisja zanieczyszczeń z pałeczek gospodarstw domowych w okresie zimowym, 2) pod wpływem wiatru docierają zanieczyszczenia z regionów uprzemysłowionych, 3) transport i komunikacja.

Aparatura pomiarowa

W tabeli 3 przedstawiono aparaturę, jaką wykorzystano podczas prowadzonych badań próbek szronu i sadzi.

Tabela 3

Aparatura stosowana do przeprowadzenia analiz próbek szronu i sadzi

Oznaczenie końcowe	Wymagana ilość próbki [cm ³]	Metoda	Aparatura pomiarowa i jej charakterystyka
Pomiar pH	10	Metoda elektrochemiczna	Mikrokomputerowy pH-metr/tlenomierz CX-315 firmy ELMETRON: elektroda typu ESAgP-301W (ogniwo pomiarowe złożone z półogniwa szklanego i nasyconego półogniwa chloro-srebrnego); urządzenie może pracować również jako czujnik temperatury; urządzenie przenośne zasilane bateryjnie.
Pomiar przewodności	10	Metoda elektrochemiczna	Konduktometr OK-102/1 firmy RADELIKS: pomiar polega na określeniu oporności roztworu za pomocą mostka Wheatstone'a.
Oznaczenie formaldehydu	3	Metoda spektrofotometryczna	Spektrofotometr - Spectroquant VEGA 400 firmy MERCK; kuweta 10 mm.
Oznaczenie fenoli	10	Metoda spektrofotometryczna	Spektrofotometr - Spectroquant VEGA 400 firmy MERCK; kuweta 10 mm.
Oznaczenie anionów i kationów	2	Chromatografia jonowa (IC)	- Chromatograf typu DIONEX 500 firmy DIONEX (USA); - Detektor konduktometryczny - Kolumna: IonPac [®] AS9 2x250 mm (aniony); IonPac [®] CS14 2x250 mm (kationy) - Eluent: 9,0 mM Na ₂ CO ₃ (aniony); mieszanina 4,0 mM kwasu metanosulfonowego z 5,45 mM kwasem pirofosforowym (kationy) - Supresor: Autosupresor ASRSII [™] (aniony); Autosupresor DX 500 CSRS-ULTRA (kationy) - Natężenie przepływu: 0,25 cm ³ /min - Objętość nastrzyku: 0,0075 cm ³ - Czas analizy: 16÷19 min

Granice wykrywalności i oznaczalności stosowanych metodyk analitycznych i sposoby obliczania parametrów wykorzystywanych na etapie badań chemizmu próbek szronu i sadzi (PDI - procentowa różnica bilansu jonowego; TIC - całkowita zawartość

jonów nieorganicznych; $nssSO_4^{2-}$ - stężenie siarczanów nie pochodzących z wody morskiej; $nssCa^{2+}$ - stężenie wapnia nie pochodzącego z wody morskiej; AP - potencjał kwasowości; NP - potencjał neutralizacji (objętości); pAi - hipotetyczne pH wody opadu atmosferycznego; $lossMg^{2+}$ - stężenie ubytku magnezu), a także opis stosowanych parametrów meteorologicznych przedstawiono w części I (Mgła) prezentowanych badań [10].

Wyniki i ich omówienie

Program badawczy obejmował przeprowadzenie badań analitycznych 125 próbek szronu i 108 próbek sadzi pochodzących z różnych obszarów geograficznych Polski (Gdańsk, Grudziądz, Poznań, Jeziory, Zakopane, Działdowo, Wrocław, Szrenica). W tabeli 4 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń poziomów zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach szronu i sadzi (wartość minimalna, maksymalna oraz wartość średnia). W tabeli podano także liczbę próbek - N, charakterystykę miejsca, częstość występowania danego składnika w próbce - f (w procentach) oraz stosunki stężeń wybranych parametrów (w różnych kombinacjach) dla wszystkich typów próbek.

W próbkach zebranych na terenach nizinnych o charakterze miejskim stosunek średnich wartości $nssSO_4^{2-}$ do SO_4^{2-} wynosi: Gdańsk 74% (szron) i 73% (sadź), Grudziądz 94% (szron), Poznań 92% (szron), Działdowo 87% (szron), natomiast na terenach nizinnych o charakterze wiejskim: Jeziory i Wrocław 95% (szron). Stosunek tych wartości na terenach górskich wynosi: Zakopane 81% (szron) i 87% (sadź); Szrenica 83% (sadź). Podobnie wartości $nssCa^{2+}$ do Ca^{2+} wynoszą: Gdańsk 83% (szron) i 88% (sadź); Grudziądz 98% (szron); Poznań i Działdowo 94% (szron); Jeziory 92% (szron); Wrocław 98% (szron); Zakopane 89% (szron) i 96% (sadź). Najmniejsze wartości $nssSO_4^{2-}/SO_4^{2-}$ i $nssCa^{2+}/Ca^{2+}$ stwierdzono na terenie nizinnym o charakterze miejskim zlokalizowanym w pobliżu wybrzeża Morza Bałtyckiego (Gdańsk), ponieważ udział (wkład) jonów SO_4^{2-} i Ca^{2+} pochodzących z soli morskich jest tu największy. Interesujące jest to, że wartości tych współczynników były również małe dla próbek sadzi pobranych 1200÷1400 m n.p.m. (Szrenica).

Odpowiednie stosunki stężeń wybranych jonów (oszacowane jak dla wody morskiej) wynoszą: $Cl^-/Na^+ = 1,17$; $SO_4^{2-}/Na^+ = 0,12$; $K^+/Na^+ = 0,022$; $Ca^{2+}/Na^+ = 0,045$; $Mg^{2+}/Na^+ = 0,25$. Jony chlorkowe, sodowe i magnezowe wykazują silną korelację między sobą, ponieważ te składniki głównie przypisane są cząstkom soli morskiej. Na rysunku 1 przedstawiono zależność między stężeniem jonów Mg^{2+} i Na^+ w próbkach szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze, natomiast na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zależność stosunku NO_3^-/SO_4^{2-} od pH oraz $NH_4^+/NO_3^- + SO_4^{2-}$ od pH w próbkach sadzi i szronu zebranych na terenach o różnym charakterze. Średni stosunek stężeń (Cl^-/Na^+) był wyraźnie bliski wartości dla wody morskiej w próbkach zebranych na terenie Działdowa i Poznania (szron); Gdańska i Szrenicy (sadź). Bardzo duże wartości Cl^-/Na^+ stwierdzono w próbkach szronu zebranych w Grudziądzu i próbkach sadzi zebranych w Zakopanem, gdzie poziom stężeń Cl^- był 3-4 razy większy w porównaniu z jonami Na^+ . Większy udział jonów sodu (w porównaniu z jonami chlorkowymi) stwierdzono

Tabela 4

Wyniki badań zebranych próbek szronu i sadzi

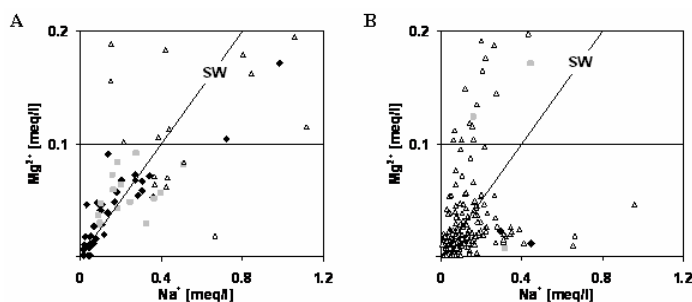
Parametry	Szron												
	Miejsce	Wiejski			Miejski; w głębi łądu			Miejski; wybrzeże Gdańsk		Miejski; wybrzeże Gdańsk		Sadź	
		Działdowo	Jeziory	Wrocław	Grudziądz	Poznań	Zakopane	6	7	8	9	10	11
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Przewodność [mS/cm]	N	18	19	4	24	10	6	44	4	4	100		
	max	500	155	171	326	-	245	3300	62,0	675	273		
pH	średnia	217	47,1	90,1	163	-	134	212	55,2	272	75,6		
	min.	41,1	9,70	42,4	34	-	75,5	6,10	47,0	107	2,10		
	max	7,51	7,15	6,16	7,40	-	4,89	7,29	6,08	5,77	7,08		
	średnia	6,53	5,67	4,66	6,80	-	4,75	6,29	5,18	5,06	4,38		
Na ⁺ [meq/dm ³]	min.	4,99	4,24	3,78	5,58	-	4,56	5,22	4,48	4,64	3,25		
	max	4,91	0,30	0,070	2,27	1,72	2,37	23,3	0,44	0,44	0,66		
	średnia	0,65	0,11	0,043	0,52	0,91	1,02	0,76	0,24	0,24	0,15		
	min.	0,024	0,017	0,016	0,047	0,37	0,36	0,039	0,085	0,085	0,045		
NH ₄ ⁺ [meq/dm ³]	f [%]	100	100	100	75,0	100	100	100	100	100	100		
	max	1,43	0,94	0,095	1,12	1,01	0,72	0,51	0,29	0,91	0,58		
	średnia	0,41	0,22	0,052	0,48	0,66	0,58	0,19	0,18	0,72	0,23		
	min.	0,038	0,016	0,032	0,26	0,31	0,43	0,002	0,11	0,43	0,039		
K ⁺ [meq/dm ³]	f [%]	77,8	100	100	100	100	100	93,2	100	100	100		
	max	0,66	0,048	0,017	0,35	0,74	0,48	0,24	0,092	0,32	0,21		
	średnia	0,15	0,018	0,013	0,18	0,22	0,28	0,086	0,060	0,20	0,061		
	min.	0,002	0,002	0,008	0,074	0,053	0,14	0,006	0,036	0,060	0,005		
Ca ²⁺ [meq/dm ³]	f [%]	100	100	100	100	100	100	97,7	100	100	100		
	max	1,39	0,23	0,14	2,47	1,50	0,62	2,37	0,11	0,49	0,28		
	średnia	0,47	0,12	0,10	0,53	0,72	0,44	0,30	0,090	0,26	0,072		
	min.	0,028	0,051	0,063	0,042	0,078	0,30	0,040	0,052	0,11	0,005		
Mg ²⁺ [meq/dm ³]	f [%]	100	100	100	100	100	100	72,7	100	100	90,0		
	max	1,39	0,23	0,14	2,47	1,50	0,62	0,092	0,022	0,17	0,23		
	średnia	0,47	0,12	0,10	0,53	0,72	0,44	0,059	0,015	0,10	0,023		
	min.	0,028	0,051	0,063	0,042	0,078	0,30	0,028	0,012	0,0075	0,0008		
f [%]	100	100	75,0	79,2	100	100	38,6	100	100	75,0	86,0		

Parametry	Miejsce 2	Wiejski					Szron					Sadź						
		Działdowo 3	Jezioro 4	Wrocław 5	Miejski; w głębi łądu		Miejski; wybrzeże Gdańsk 9	Miejski; wybrzeże Gdańsk 10	Miejski; w głębi łądu Zakopane 11	Wiejski Szenica 12								
					Grudziądz 6	Poznań 7					Zakopane 8							
1																		
Cl ⁻ [meq/dm ³]	max	3,77	0,68	0,13	2,94	2,20	2,19	20,9	0,41	0,98	0,74							
	średnia	0,59	0,17	0,071	0,75	1,13	0,93	0,79	0,30	0,56	0,16							
	min.	0,063	0,014	0,047	0,22	0,53	0,36	0,031	0,18	0,29	0,021							
NO ₃ ⁻ [meq/dm ³]	f [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,0							
	max	0,090	0,35	0,049	0,21	0,22	0,42	0,29	0,056	0,39	0,49							
	średnia	0,036	0,082	0,019	0,053	0,12	0,30	0,033	0,034	0,26	0,13							
SO ₄ ²⁻ [meq/dm ³]	min.	0,001	0,006	0,007	0,012	0,045	0,21	0,009	0,021	0,18	0,021							
	f [%]	94,4	100	100	100	100	100	100	100	100	100							
	max	2,96	0,50	0,12	2,69	3,69	1,59	3,06	0,30	0,73	1,26							
Σ kationy	średnia	0,55	0,19	0,098	0,66	1,45	0,68	0,23	0,22	0,46	0,23							
	min.	0,058	0,075	0,080	0,27	0,34	0,32	0,009	0,11	0,25	0,029							
	f [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100							
Σ aniony	max	8,75	1,57	0,42	6,06	4,95	3,83	25,6	0,79	2,33	1,75							
	średnia	1,67	0,50	0,27	1,81	2,73	2,53	1,26	0,60	1,52	0,63							
	min.	0,22	0,13	0,20	0,61	1,03	1,42	0,052	0,36	1,14	0,12							
TIC	max	8,19	1,44	0,29	5,8	5,9	3,49	23,6	0,75	2,31	1,47							
	średnia	1,61	0,46	0,21	1,73	2,72	2,41	1,19	0,56	1,52	0,53							
	min.	0,21	0,11	0,16	0,58	0,95	1,29	0,058	0,31	1,15	0,11							
PDI [%]	max	16,9	3,01	0,71	12,0	10,9	7,31	49,2	1,54	4,64	3,22							
	średnia	3,28	0,96	0,48	3,54	5,45	4,94	2,45	1,15	3,04	1,16							
	min.	0,43	0,23	0,36	1,19	1,98	2,71	0,11	0,68	2,34	0,23							
pAi	max	9,33	13,9	18,1	7,35	9,11	5,73	8,57	7,34	6,11	48,2							
	średnia	4,44	5,19	12,7	3,96	4,70	4,34	4,47	3,89	2,65	10,0							
	min	0,69	2,14	5,28	1,14	2,67	1,50	0,13	2,34	0,40	0,17							
AP	max	4,31	4,12	4,07	3,63	3,45	3,35	4,70	3,96	3,44	4,38							
	średnia	3,55	3,69	3,96	3,26	2,92	3,13	3,96	3,72	3,21	3,57							
	min.	2,62	3,16	3,83	2,58	2,45	2,73	2,55	3,59	2,99	2,92							
AP	max	2,42	0,70	0,15	2,64	3,53	1,87	2,85	0,26	1,01	1,19							
	średnia	0,51	0,26	0,11	0,67	1,47	0,85	0,20	0,20	0,65	0,32							
	min.	0,049	0,076	0,085	0,23	0,36	0,45	0,020	0,11	0,36	0,042							

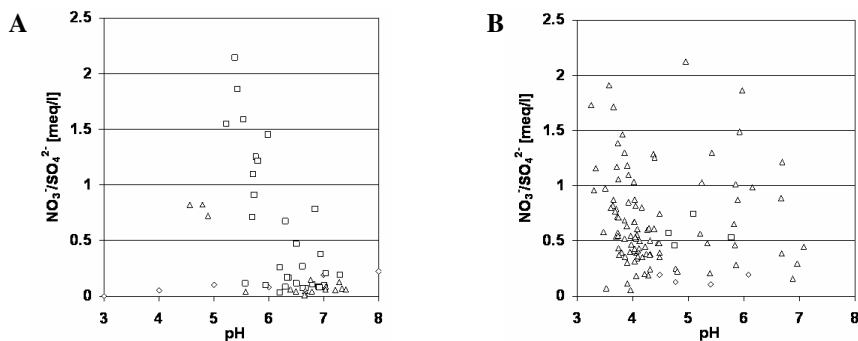
Wykorzystanie różnych form opadów i osadów atmosferycznych do oceny zanieczyszczenia ...

NP	max	2,61	1,13	0,18	3,01	2,26	1,14	2,77	0,39	1,38	0,81
	średnia	0,76	0,33	0,15	0,99	1,34	0,97	0,37	0,26	0,97	0,29
nssSO ₄ ²⁻	min.	0,035	0,087	0,095	0,29	0,42	0,75	0,002	0,19	0,72	0,036
	max	2,37	0,46	0,12	2,42	3,48	1,45	2,75	0,23	0,62	1,10
nssCa ²⁺	średnia	0,48	0,18	0,093	0,62	1,34	0,55	0,17	0,16	0,40	0,19
	min.	0,049	0,070	0,078	0,22	0,29	0,19	0,004	0,089	0,17	0,002
lossMg ²⁺	max	1,21	0,22	0,14	2,37	1,46	0,59	2,25	0,098	0,47	0,27
	średnia	0,44	0,11	0,098	0,52	0,68	0,39	0,25	0,079	0,25	0,065
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	min.	0,025	0,049	0,060	0,029	0,059	0,19	0,034	0,047	0,11	0,0014
	max	0,77	0,011	0,016	0,11	0,12	0,28	5,27	0,091	0,065	0,14
NH ₄ ⁺ + H ⁺	średnia	0,20	0,0045	0,0092	0,058	0,042	0,14	0,20	0,040	0,038	0,022
	min.	0,0065	0,0017	0,0029	0,032	0,0053	0,013	0,008	0,0070	0,010	0,00010
Cl ⁻ / Na ⁺	max	3,00	0,73	0,15	2,91	3,73	2,02	3,16	0,34	1,12	1,35
	średnia	0,59	0,27	0,12	0,71	1,57	0,98	0,26	0,26	0,71	0,36
SO ₄ ²⁻ / Na ⁺	min.	0,061	0,084	0,087	0,28	0,41	0,58	0,026	0,13	0,44	0,058
	max	1,43	0,94	0,26	1,12	1,01	0,72	0,513	0,29	0,93	0,99
K ⁺ / Na ⁺	średnia	0,32	0,23	0,12	0,48	0,66	0,59	0,18	0,19	0,73	0,34
	min.	4,37*10 ⁻⁵	0,017	0,047	0,26	0,31	0,45	9,12*10 ⁻⁵	0,11	0,45	0,045
Ca ²⁺ / Na ⁺	max	3,92	6,56	3,73	20,7	1,83	1,33	4,12	2,14	12,1	12,1
	średnia	1,28	1,86	1,95	2,94	1,34	0,95	1,63	1,50	4,39	1,43
Mg ²⁺ / Na ⁺	min.	0,66	0,58	1,02	0,63	0,79	0,61	0,67	0,84	1,37	0,15
	max	27,8	6,18	4,99	19,8	2,84	1,29	2,27	1,49	10,3	8,42
K ⁺ / Na ⁺	średnia	2,67	2,42	2,87	2,92	1,63	0,85	0,74	1,11	3,80	2,13
	min.	0,49	1,09	1,52	0,63	0,70	0,24	0,060	0,65	0,80	0,26
SO ₄ ²⁻ / Na ⁺	max	2,93	0,57	0,51	5,50	0,77	0,48	1,49	0,42	1,34	1,78
	średnia	0,66	0,22	0,36	0,84	0,26	0,35	0,56	0,30	0,98	0,51
Ca ²⁺ / Na ⁺	min.	0,011	0,034	0,15	0,10	0,065	0,088	0,005	0,21	0,72	0,10
	max	5,25	3,21	7,40	7,33	1,68	1,22	1,90	1,04	2,49	4,08
Mg ²⁺ / Na ⁺	średnia	1,73	1,48	3,35	1,77	0,90	0,66	0,83	0,51	1,49	0,62
	min.	0,28	0,53	1,12	0,14	0,18	0,13	0,091	0,24	0,50	0,060
K ⁺ / Na ⁺	max	1,48	0,58	0,052	25,5	0,54	0,52	0,47	0,15	0,78	0,88
	średnia	0,36	0,31	0,030	2,30	0,24	0,21	0,26	0,084	0,40	0,16
Mg ²⁺ / Na ⁺	min.	0,058	0,16	0,018	0,16	0,15	0,028	0,0038	0,026	0,024	0,0088
	max	0,058	0,16	0,018	0,16	0,15	0,028	0,0038	0,026	0,024	0,0088

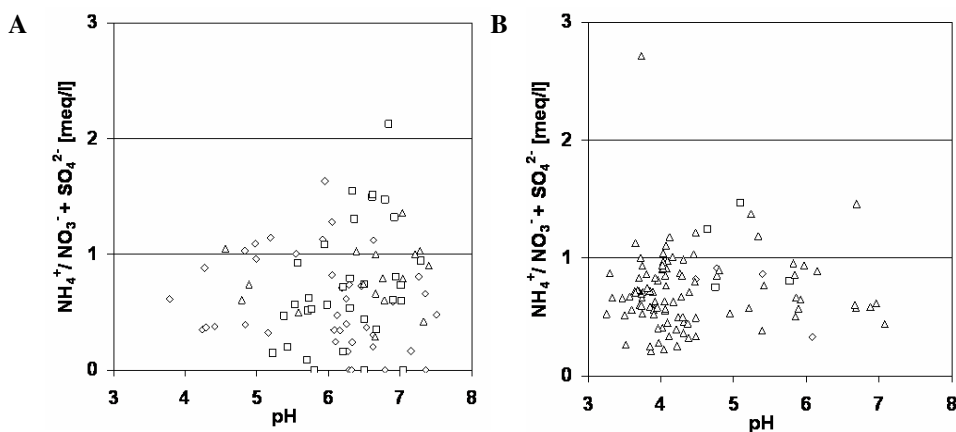
tylko w jednym miejscu pobierania próbek, mianowicie w Zakopanem. Wyższy poziom stężeń jonów Cl^- w porównaniu z jonami SO_4^{2-} i NO_3^- zaobserwowano zarówno dla 57% całkowitej ilości próbek szronu, jak i dla 67% całkowitej ilości próbek sadzi zebranych z terenów nizinnych i górskich. Średni stosunek $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ w próbkach szronu i sadzi zawsze był większy niż wartości dla wody morskiej (na terenach nizinnych od 6 do 24 razy; na terenach górskich od 7 do 32 razy). Średni stosunek K^+/Na^+ w próbkach szronu i sadzi również był wyższy w porównaniu z wodą morską (niziny: od 10 do 38 razy; góry: od 3 do 45 razy). Stwierdzono, że wartość stosunku $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ była zazwyczaj znacznie większa niż w wodzie morskiej. Zauważono, że w około 43% próbek zebranych na terenach nizinnych, a dla 100% próbek zebranych na terenie górskim stosunek $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ jest taki sam jak dla wody morskiej. Wartości pH w próbkach szronu i sadzi zebranych z terenów nizinnych wynoszą od 4,66 do 6,8, a na terenach górzystych od 4,06 do 5,06, natomiast wartości pAi sięgały od 2,93 do 3,96 (niziny) oraz od 0,57 do 3,21 (góry). W tabeli 5 przedstawiono wnioski dotyczące udziału (w %) poszczególnych jonów w ogólnej ilości jonów obecnych w próbkach szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze.



Rys. 1. Zależność między stężeniami jonów Mg^{2+} i Na^+ dla próbek szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze: A) szron (\blacklozenge - teren wiejski, \blacksquare - wybrzeże o charakterze miejskim, \blacktriangle - teren miejski w głębi lądu); B) sadz (\blacklozenge - wybrzeże o charakterze miejskim, \blacksquare - kotlina góraska, \blacktriangle - szczyt górski)



Rys. 2. Zależność między $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ i pH dla próbek szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze: A) szron (\diamond - teren wiejski, \square - wybrzeże o charakterze miejskim, \triangle - teren miejski w głębi lądu); B) sadz (\diamond - wybrzeże o charakterze miejskim, \square - kotlina góraska, \triangle - szczyt górski)



Rys. 3. Zależność między $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ i pH dla próbek szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze: A) szron (\diamond - teren wiejski, \square - wybrzeże o charakterze miejskim, Δ - teren miejski w głębi lądu); B) sadź (\diamond - wybrzeże o charakterze miejskim, \square - kotlina góraska, Δ - szczyt górski)

Tabela 5

Wnioski dotyczące udziału (w %) poszczególnych jonów w ogólnej ilości jonów obecnych w próbkach szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze

Oznaczone jony	Rodzaj opadu/osadu	Wnioski
Jony azotanowe(V)	Szron	Wszystkie trzy tereny pobierania próbek (teren wiejski, teren miejski w głębi lądu, wybrzeże o charakterze miejskim) charakteryzują się niewielką zawartością jonów NO_3^- (od 1,22 do 2,8%).
	Sadź	Udział jonów NO_3^- jest największy w próbkach zebranych na szczycie górskim (12,2%), a najmniejszy w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (2,94%).
Jony azotanowe(III)	Szron, sadź	Niezależnie od rodzaju opadu/osadu i miejsca ich pobierania zawartość procentowa jonów NO_2^- w tych próbkach jest poniżej 1%.
Jony siarczanowe	Szron	Zawartość procentowa jonów SO_4^{2-} jest największa w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (19,0%), a najmniejsza w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi lądu (8,5%).
	Sadź	Udział jonów SO_4^{2-} jest największy w próbkach zebranych na szczycie górskim (21,0%), a najmniejszy w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (15,1%).
Jony chlorkowe	Szron	Największy udział jonów Cl^- jest w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi lądu, a najmniejszy w próbkach zebranych na terenie wiejskim (17,3%).
	Sadź	Zawartość procentowa jonów Cl^- jest największa w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (26,0%), a najmniejsza w próbkach zebranych na szczycie górskim (14,6%).
Jony fluorkowe	Szron	Zawartość procentowa jonów F^- jest największa w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi lądu (2,33%), a najmniejsza w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (1,73%).
	Sadź	Największy udział jonów F^- jest największy w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (6,72%), a najmniejszy w próbkach zebranych na wybrzeżu (0,32%).

Oznaczone jony	Rodzaj opadu/osadu	Wnioski
<i>Jony fosforanowe</i>	Szron	Udział jonów PO_4^{3-} jest największy w próbkach zebranych na terenie wiejskim (9,85%), a najmniejszy w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (7,06%).
	Sadź	Procentowa zawartość jonów PO_4^{3-} jest większa w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (1,30%) w porównaniu z próbkami pobranymi na górkim szczycie (0,94%), natomiast w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim jony te nie są obecne.
<i>Jony sodu</i>	Szron	Zawartość procentowa jonów Na^+ jest największa w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu (28,1%), a najmniejsza w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (16,1%).
	Sadź	Największy udział jonów Na^+ stwierdzono w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (21,0%), a najmniejszy w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (7,87%).
<i>Jony amonowe</i>	Szron	Udział jonów NH_4^+ jest największy w próbkach zebranych na obszarze wiejskim (13,5%), a najmniejszy w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu (6,93%).
	Sadź	Procentowa zawartość jonów NH_4^+ jest największa w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (23,7%), a najmniejsza w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (15,7%).
<i>Jony potasu</i>	Szron	Największy udział jonów K^+ jest w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (4,50%), a najmniejszy w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu (3,20%).
	Sadź	Zawartość procentowa jonów K^+ jest największa w próbkach zebranych w górskiej kotlinie (6,62%), a najmniejsza w próbkach zebranych na wybrzeżu (5,24%).
<i>Jony wapnia</i>	Szron	Największy udział jonów Ca^{2+} stwierdzono w próbkach zebranych na obszarze wiejskim (13,5%), a najmniejszy w próbkach zebranych na obszarze miejskim w głębi łądu (11,0%).
	Sadź	Największą zawartość procentową jonów Ca^{2+} stwierdzono w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (12,5%), a najmniejszą w próbkach zebranych w górskiej kotlinie (8,64%).
<i>Jony magnezu</i>	Szron	Zawartość procentowa jonów Mg^{2+} jest największa w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (5,60%), a najmniejsza w próbkach zebranych na obszarze miejskim w głębi łądu (2,18%).
	Sadź	Największy udział jonów Mg^{2+} stwierdzono w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (3,31%), a najmniejszy w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (1,28%).

Szron

Niewielki udział jonów NO_3^- w próbkach zebranych na wszystkich trzech rodzajach terenów może być spowodowany tym, iż szron tworzy się zazwyczaj w nocy, kiedy nasilenie transportu (komunikacji) jest 2-3 razy mniejsze niż podczas dnia. Największy udział NO_3^- stwierdzono w próbkach zebranych na terenach wiejskich, co może być związane ze stosowaniem nawozów azotowych w rolnictwie. Niezależnie od charakteru miejsc pobierania próbek udział jonów Na^+ i Cl^- jest największy (Na^+ : $16,1 \div 28,1\%$; Cl^- : $17,3 \div 29,4\%$). Wynika to z faktu, iż te jony są głównymi składnikami soli morskiej. Interesujące jest to, że największy udział jonów Na^+ i Cl^- jest w głębi łądu, a nie na wybrzeżu. Spowodowane to może być transportem soli morskiej w postaci aerozoli w głąb

lądu. Wszystkie stacje pobierania próbek szronu charakteryzuje dość duży udział jonów SO_4^{2-} (8,5÷19%). Jony SO_4^{2-} są jednym z najważniejszych wskaźników zanieczyszczenia, ponieważ (podobnie jak NO_3^-) odpowiadają za kwaśny charakter wody pobranej ze szronu. Udział jonów NH_4^+ jest największy na terenie wiejskim, co może być związane z intensywną produkcją rolniczą (nawozy amonowe). Niezależnie od lokalizacji miejsc pobierania próbek szronu udział jonów Ca^{2+} mieści się w zakresie od 11÷13%. Dość duży udział tych jonów jest związany z powszechną jego obecnością w kurzu, eksploatacją jezdni betonowych oraz produkcją cementu. Udział procentowy jonów PO_4^{3-} w całkowitej zawartości jonów jest prawie identyczny na terenach miejskich (w głębi lądu: 7,12%; na wybrzeżu: 7,06%), natomiast na obszarze wiejskim odsetek PO_4^{3-} jest większy i wynosi 9,85%, co podobnie jak w przypadku NO_3^- i NH_4^+ można wytłumaczyć stosowaniem nawozów w rolnictwie. Największy udział (w %) jonów K^+ i Mg^{2+} jest w próbkach zebranych na wybrzeżu, ponieważ jony te wchodziły w skład soli morskiej.

Sadź

Udział jonów NO_3^- jest większy w próbkach sadzi w porównaniu ze szronem, ponieważ sadź może tworzyć się zarówno w dzień (kiedy jest większe nasilenie transportu i komunikacji), jak i w nocy. Największy udział jonów Na^+ i Cl^- jest w próbkach zebranych na terenie wybrzeża o charakterze miejskim. Wynika to z faktu, iż jony te są głównymi składnikami soli morskiej. Największy udział jonów SO_4^{2-} jest w próbkach zebranych na szczycie górskim, co można wytłumaczyć niewielką odległością tego miejsca od znaczących źródeł emisji antropogennych (Dolnośląski Okręg Przemysłowy). Procentowa zawartość tych jonów w całkowitej ilości jonów jest niemal identyczna w próbkach sadzi i szronu zebranych na terenie wybrzeża (sadź: 19,7%; szron: 19,0%). Udział jonów NH_4^+ jest podobny w próbkach sadzi i szronu zebranych z tego samego miejsca (na wybrzeżu o charakterze miejskim): sadź - 15,7%; szron - 11,8%. Udział procentowy jonów Ca^{2+} jest taki sam w próbkach sadzi i szronu zebranych na tym samym terenie (wybrzeże). W próbkach zebranych na wybrzeżu nie stwierdzono udziału jonu PO_4^{3-} . Interesujący jest duży udział jonów F^- w próbkach sadzi zebranych w kotlinie górskiej (6,72%), w porównaniu z próbkami zebranymi na szczycie górskim (1,3%) i wybrzeżu o charakterze miejskim (0,32%). Udział jonów K^+ jest podobny dla wszystkich trzech miejsc pobierania próbek (szczyt górski: 5,6%; kotlina górska: 6,62%; wybrzeże: 5,24%).

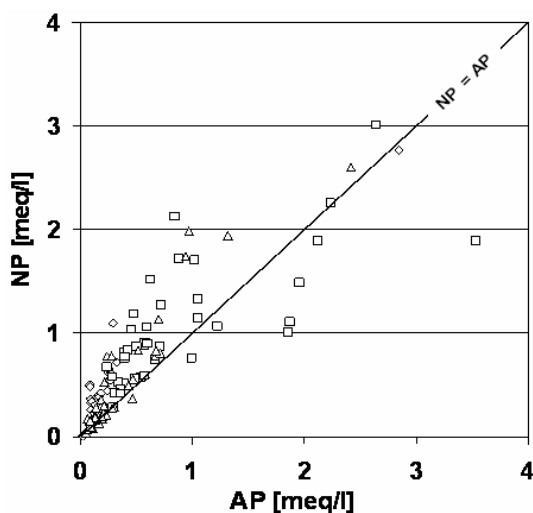
Kwasowość próbek szronu i sadzi

Szron

Wartość pH w zebranych próbkach szronu sięgała od 3,78 do 7,51 na terenie wiejskim (Działdowo, Jeziory, Wrocław), od 4,56 do 7,40 na terenie miejskim w głębi lądu (Grudziądz, Zakopane) oraz od 5,22 do 7,29 na wybrzeżu o charakterze miejskim (Gdańsk). Ze względu na zbyt małą objętość próbek zebranych na terenie Poznania (te-

ren miejski w głębi łądu) nie zmierzono wartości pH. Kwaśny charakter szronu ($\text{pH} < 5,0$) stwierdzono w 9 na 41 próbkach szronu zebranych na terenie wiejskim oraz w 3 na 30 próbkach szronu zebranych na terenie miejskim w głębi łądu. W żadnej z próbek szronu nie zaobserwowano silnego charakteru kwasowego ($\text{pH} < 4$). Dla 63% zebranych próbek szronu stwierdzono pH powyżej 6,0, natomiast w 16% próbek pH powyżej 7,0.

Wartości pA_i mieściły się w przedziale od 2,62 do 4,31 w próbkach zebranych na terenie wiejskim, od 2,45 do 3,63 w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu oraz od 2,55 do 4,70 w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim. Proces zakwaszania wody ze szronu może również zostać wyjaśniony za pomocą relacji między AP i NP. Krzywa teoretyczna łącząca punkty danych doświadczalnych może zostać zdefiniowana jako równanie liniowe $y = x$ ($\text{AP} = \text{NP}$). Na rysunku 4 przedstawiono relację między AP i NP dla różnych miejsc zbierania próbek szronu.



Rys. 4. Zależność pomiędzy AP i NP dla próbek szronu zebranych na terenach: ◇ - wybrzeże o charakterze miejskim, □ - teren miejski w głębi łądu, Δ - teren wiejski

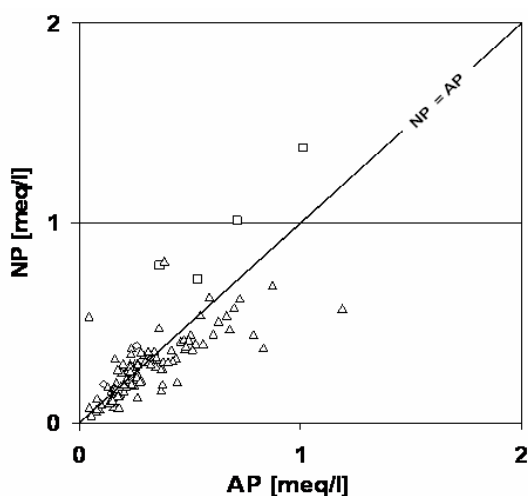
Dla zebranych próbek szronu równanie ma postać: $y = 1,27x + 0,051$, $R = 0,935$ (teren wiejski); $y = 0,58x + 0,55$, $R = 0,742$ (teren miejski w głębi łądu) oraz $y = 0,96x + 0,17$, $R = 0,919$ (wybrzeże o charakterze miejskim). Najbliższą teoretycznej postaci tej prostej otrzymano dla próbek szronu zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim, gdzie prosta ma postać $y = 0,96x + 0,17$ przy $R = 0,919$. Dla próbek zebranych na obszarze wiejskim $\text{NP} > \text{AP}$ dla 81% próbek, natomiast dla próbek zebranych na obszarze miejskim w głębi łądu $\text{NP} > \text{AP}$ dla 80% próbek.

Sadź

Wartość pH w zebranych próbkach sadzi sięgała od 4,48 do 6,08 na terenie wybrzeża o charakterze miejskim (Gdańsk), od 4,64 do 5,77 na terenie miejskim w głębi łądu (Zakopane - kotlina góraska) oraz od 3,25 do 7,08 na terenie wiejskim (Szrenica - szczyt

górski). Kwaśny charakter sadzi ($\text{pH} < 5$) stwierdzono w 2 na 4 próbkach sadzi zebranych na terenie Gdańska, w 83 na 108 próbkach zebranych na Szrenicy oraz w 2 na 4 próbkach sadzi zebranych w Zakopanem. Silny charakter kwasowy ($\text{pH} < 4$) zaobserwowano w 36% próbek zebranych na terenie wiejskim. W przypadku 6,5% zebranych próbek sadzi stwierdzono pH powyżej 6, natomiast w 1 próbce (Szrenica 2006-04-15) stwierdzono pH powyżej 7.

Wartości pA_i mieściły się w granicach od 3,59 do 3,72 w próbkach zebranych na terenie wybrzeża o charakterze miejskim, od 2,99 do 3,44 na obszarze miejskim w głębi lądu oraz od 2,92 do 4,38 na terenie wiejskim. Proces zakwaszania wody z sadzi może również zostać wyjaśniony za pomocą relacji między AP i NP. Krzywa teoretyczna łącząca punkty danych doświadczalnych może zostać zdefiniowana jako równanie liniowe $y = x$ ($\text{AP} = \text{NP}$). Na rysunku 5 przedstawiono relację między AP i NP dla różnych miejsc zbierania próbek sadzi.



Rys. 5. Zależność pomiędzy AP i NP dla próbek sadzi zebranych na terenach: (◇ - wybrzeże o charakterze miejskim, □ - kotlina górską, Δ - szczyt górski)

Dla zebranych próbek sadzi równanie ma postać: $y = 0,56x + 0,11$, $R = 0,757$ (szczyt górski); $y = 0,99x + 0,32$, $R = 0,938$ (kotlina górską) oraz $y = 0,92x + 0,076$, $R = 0,674$ (wybrzeże o charakterze miejskim). Najbliższą teoretycznej postaci tej prostej otrzymano dla próbek sadzi zebranych w kotlinie górskiej, gdzie prosta ma postać $y = 0,99x + 0,32$ przy $R = 0,938$. Dla próbek sadzi zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim $\text{NP} > \text{AP}$ dla 50% próbek, natomiast dla próbek sadzi zebranych na szczycie górskim $\text{NP} > \text{AP}$ dla 36% próbek.

Wpływ warunków meteorologicznych na skład chemiczny próbek szronu [10, 11]

Ilość i skład zanieczyszczeń zawartych w próbkach różnych form mokrej depozycji zależą od warunków meteorologicznych, tj. wysokości i intensywności opadu, typu i kierunku cyrkulacji powietrza atmosferycznego, typu masy powietrza.

Szron

Zjawisko szronu występuje w obrębie granicznej warstwy atmosfery, gdzie poziom stężeń zanieczyszczeń gazowych jest największy w porównaniu z warstwami znajdującymi się wyżej. Podczas tworzenia się szronu występuje zazwyczaj słaby ruch powietrza i bardzo stabilna równowaga termiczna - obydwie te czynniki utrudniają dyspersję zanieczyszczeń. Prowadzi to do utrzymywania się wysokiego poziomu stężeń zanieczyszczeń w powietrzu, jeśli zanieczyszczenia emitowane są z niskich źródeł w pobliżu miejsca pobierania próbek, np. w środowisku miejskim. W sytuacji braku takich źródeł emisji stężenie zanieczyszczeń powinno stopniowo maleć w ciągu nocy wskutek ich usuwania drogą depozycji suchej i mokrej, np. poprzez tworzenie osadu rosy albo szronu.

Tabela 6

Zależność wartości oznaczonych parametrów w próbkach szronu od pochodzenia mas powietrza

	Rodzaj cyrkulacji	pH	Przewod. [mS/cm]	Stężenie [meq/dm ³]										N	
				H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	TIC		
Wybrzeże miejskie	PA	max	6,94	95	6,0·10 ⁻³	0,51	0,45	0,20	0,08	0,16	0,53	0,04	0,60	2,67	9
		śr.	6,33	47	1,17·10 ⁻³	0,19	0,23	0,09	0,08	0,11	0,28	0,03	0,17	1,15	
		min.	5,22	22	0,00·10 ⁻³	0,04	0,00	0,04	0,08	0,05	0,05	0,02	0,01	0,17	
	PPk	max	7,02	134	2,95·10 ⁻³	0,55	0,40	0,24	0,06	0,51	0,44	0,05	0,34	2,41	13
		śr.	6,44	45	0,55·10 ⁻³	0,23	0,18	0,09	0,05	0,22	0,29	0,03	0,15	1,33	
		min.	5,53	7	0,00·10 ⁻³	0,05	0,02	0,01	0,04	0,08	0,06	0,01	0,02	0,26	
	PPms	max	7,29	1280	4,17·10 ⁻³	2,63	0,51	0,23	0,09	2,37	2,24	0,10	3,06	11,69	22
		śr.	6,33	166	0,91·10 ⁻³	0,26	0,17	0,08	0,06	0,30	0,37	0,03	0,25	1,46	
		min.	5,38	6	0,00·10 ⁻³	0,04	0,00	0,01	0,03	0,04	0,03	0,01	0,02	0,11	
Teren miejski w głębi łądu	PA	max	7,40	326	0,22·10 ⁻³	0,90	1,12	0,35	1,20	1,01	1,35	0,19	0,93	6,15	9
		śr.	7,25	210	0,06·10 ⁻³	0,43	0,50	0,20	0,40	0,44	0,64	0,05	0,49	3,44	
		min.	6,66	157	0,00·10 ⁻³	0,05	0,29	0,08	0,08	0,11	0,35	0,01	0,29	1,50	
	PPk	max	7,03	245	27,54·10 ⁻³	2,37	0,72	0,48	0,65	0,62	2,19	0,42	1,59	7,31	9
		śr.	4,89	119	6,32·10 ⁻³	0,86	0,49	0,25	0,22	0,36	0,71	0,21	0,57	4,06	
		min.	4,56	76	0,00·10 ⁻³	0,29	0,26	0,14	0,02	0,04	0,22	0,02	0,27	1,97	
	PPms	max	6,78	245	2,63·10 ⁻³	2,27	1,02	0,74	0,53	2,47	2,94	0,22	3,69	11,95	22
		śr.	6,57	142	0,18·10 ⁻³	0,77	0,56	0,18	0,21	0,69	1,02	0,08	1,12	4,54	
		min.	5,58	34	0,00·10 ⁻³	0,14	0,28	0,05	0,06	0,08	0,22	0,02	0,28	1,19	
Teren wiejski	PA	max	6,53	171	0,56·10 ⁻³	0,30	0,26	0,18	0,07	0,54	0,45	0,09	0,61	2,73	2
		śr.	6,39	106	0,43·10 ⁻³	0,29	0,20	0,14	0,07	0,35	0,34	0,06	0,46	2,27	
		min.	6,25	41	0,30·10 ⁻³	0,27	0,13	0,10	0,06	0,17	0,24	0,03	0,30	1,82	
	PPk	max	7,15	275	10,23·10 ⁻³	0,18	0,68	0,15	0,09	0,15	0,16	0,05	0,66	2,01	9
		śr.	6,29	99	1,58·10 ⁻³	0,11	0,14	0,05	0,04	0,10	0,10	0,02	0,19	0,83	
		min.	4,99	29	0,07·10 ⁻³	0,02	0,04	0,00	0,02	0,03	0,05	0,00	0,06	0,43	
	PPms	max	7,51	500	166·10 ⁻³	4,91	1,43	0,66	0,36	1,39	3,77	0,35	2,96	16,94	30
		śr.	6,05	87	14,39·10 ⁻³	0,41	0,31	0,08	0,05	0,32	0,42	0,07	0,38	2,22	
		min.	3,78	10	0,00·10 ⁻³	0,02	0,02	0,00	0,00	0,05	0,01	0,01	0,07	0,22	

Przeciętna wartość TIC w próbkach szronu wyniosła 2,45 meq/dm³ i była nieco większa niż w próbkach rosy (2,19 meq/dm³). Wyraźniejsza nadwyżka TIC w próbkach szronu wystąpiła w przypadku stacji śródlądowych miejskich (TIC szronu 4,18 i rosy 2,93 meq/dm³) i wiejskich (odpowiednio 1,92 i 1,06 meq/dm³). Takie relacje mają uzasadnienie w podwyższonych poziomach stężeń zanieczyszczeń gazowych podczas chłodnej części roku i w mniejszej wydajności szronu w stosunku do rosy. Odmienne kształtuje się zanieczyszczenie szronu w przypadku stacji miejskich leżących w strefie

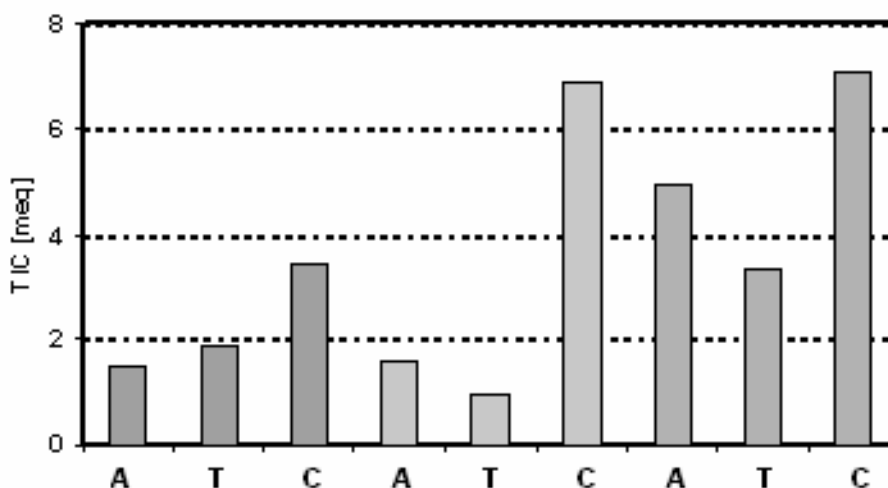
wybrzeża. Średnia wartość TIC w szronie wyniosła tutaj przeciętnie $1,38 \text{ meq/dm}^3$. Może być to efektem występowania lokalnej cyrkulacji atmosferycznej przy wyraźnym kontraście termicznym pomiędzy morzem i lądem. Morze jest w chłodnej części roku cieplejsze niż ląd, co jest widoczne zwłaszcza podczas nocy. Dochodzi wówczas do wytworzenia lokalnej cyrkulacji o genezie termicznej, w której w dolnej części warstwy granicznej atmosfery powietrze płynie od strony lądu ku morzu. Zasięg horyzontalny takiej cyrkulacji może wynosić kilkadziesiąt kilometrów, powodując systematyczny napływ na teren miasta powietrza z głębi lądu, co w przypadku Trójmiasta oznacza obszary leśne i wiejskie ze stosunkowo czystym powietrzem. W warunkach topograficznych Trójmiasta intensywność takiej cyrkulacji może być zwiększona ze względu na grawitacyjne przyspieszenie ruchu chłodnego powietrza zgodnie ze spadkiem terenu, tzn. od strony krawędzi Wysoczyzny Kaszubskiej na wschód w stronę Zatoki Gdańskiej. W cieplej części roku kontrast termiczny nocą jest słabszy i cyrkulacja tego typu nie występuje lub nie jest wyraźna, lepiej zaznaczona jest natomiast przeciwnie skierowana bryza dzienna. W tabelach 6 i 7 przedstawiono wartości oznaczonych parametrów w próbkach szronu zebranych na terenach o różnym charakterze w zależności od warunków synoptycznych.

Tabela 7
Zależność wartości liczbowych oznaczonych parametrów w próbkach szronu od cyrkulacji atmosferycznej

	Masa powietrza	pH	Przewod. [mS/cm]	Stężenie [meq/dm ³]										N	
				H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	TIC		
Wybrzeże miejskie	A	max	7,02	134	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,55	0,40	0,23	0,08	0,51	0,66	0,05	0,34	2,41	10
		śr.	6,50	71	$0,2 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,21	0,09	0,05	0,25	0,37	0,03	0,20	1,58	
		min.	6,30	30	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,07	0,01	0,03	0,08	0,18	0,02	0,11	0,68	
	T	max	7,29	193	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,36	0,45	0,24	0,09	0,37	0,66	0,05	0,27	1,99	24
		śr.	6,25	53	$0,8 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,17	0,09	0,05	0,14	0,26	0,02	0,10	0,95	
		min.	5,38	6	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,01	0,01	0,03	0,04	0,03	0,01	0,02	0,11	
	C	max	7,04	1280	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,63	0,51	0,20	0,09	2,37	2,24	0,10	3,06	11,69	10
		śr.	6,07	239	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,45	0,22	0,08	0,07	0,47	0,46	0,03	0,49	2,19	
		min.	5,22	22	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,01	0,03	0,03	0,05	0,05	0,01	0,01	0,17	
Teren miejski w głębi lądu	A	max	7,03	245	$27,5 \cdot 10^{-3}$	2,37	1,02	0,74	0,65	0,96	2,20	0,42	3,69	10,88	14
		śr.	4,89	119	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,98	0,58	0,27	0,25	0,48	1,00	0,19	0,98	4,98	
		min.	4,56	76	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,29	0,26	0,05	0,02	0,04	0,22	0,02	0,27	1,97	
	T	max	7,40	326	$2,6 \cdot 10^{-3}$	1,06	1,12	0,35	1,20	1,50	1,47	0,20	2,15	7,18	23
		śr.	6,72	166	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,47	0,52	0,16	0,17	0,53	0,59	0,07	0,79	3,32	
		min.	5,58	34	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,05	0,28	0,08	0,06	0,08	0,22	0,01	0,28	1,19	
	C	max	-	-	-	2,27	0,76	0,24	0,44	2,47	2,94	0,21	2,69	11,95	3
		śr.	-	-	-	1,59	0,72	0,15	0,33	1,41	1,99	0,11	1,39	7,10	
		min.	-	-	-	0,92	0,64	0,07	0,22	0,76	1,17	0,06	0,56	3,42	
Teren wiejski	A	max	7,15	275	$51,3 \cdot 10^{-3}$	0,30	0,94	0,18	0,07	0,54	0,68	0,35	0,66	3,01	13
		śr.	6,05	102	$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,31	0,05	0,04	0,17	0,23	0,09	0,31	1,49	
		min.	4,29	29	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,03	0,01	0,01	0,06	0,05	0,01	0,08	0,32	
	T	max	7,36	260	$166,0 \cdot 10^{-3}$	4,91	1,43	0,66	0,36	1,39	3,77	0,25	2,96	16,94	24
		śr.	6,19	52	$14,0 \cdot 10^{-3}$	0,36	0,23	0,08	0,05	0,29	0,33	0,04	0,32	1,90	
		min.	3,78	10	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,06	0,22	
	C	max	7,51	500	$0,5 \cdot 10^{-3}$	2,68	0,78	0,28	0,16	1,28	2,69	0,09	1,59	9,91	4
		śr.	7,07	278	$0,2 \cdot 10^{-3}$	0,79	0,42	0,13	0,08	0,45	0,82	0,04	0,56	3,44	
		min.	6,29	55	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,13	0,01	0,04	0,14	0,06	0,02	0,08	0,44	

Zależność wartości liczbowej parametru TIC od typu cyrkulacji

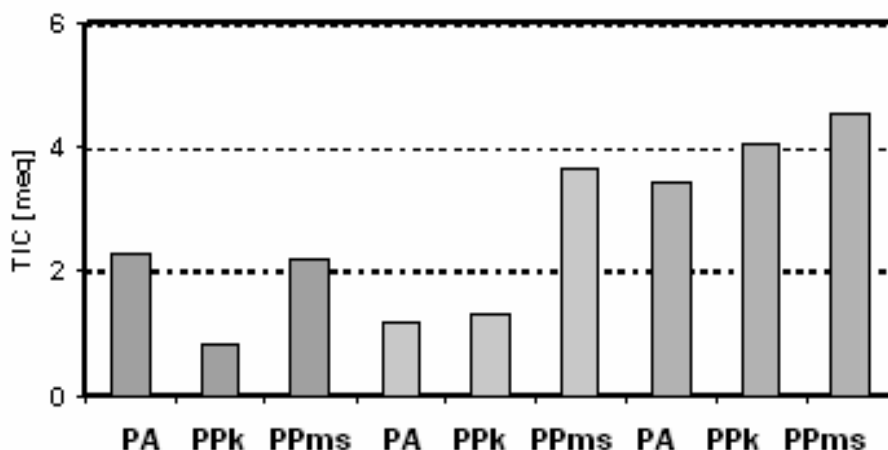
Zanieczyszczenie szronu w zależności od sytuacji synoptycznej nie było zbyt zróżnicowane. Wartość TIC w próbkach szronu wynosiła $3,35 \text{ meq/dm}^3$ w cyklonalnych sytuacjach pogodowych, następnie w sytuacjach antycyklonalnych ($2,83 \text{ meq/dm}^3$) i najmniejsza w sytuacjach przejściowych ($2,04 \text{ meq/dm}^3$). Prawdopodobną przyczyną takich relacji jest stosunkowo mała wydajność osadzania szronu przy charakterystycznym dla sytuacji cyklonalnych dość wyraźnym ruchu powietrza i zwiększonym zachmurzeniu. Na rysunku 6 przedstawiono wartości stężeń TIC w zależności od rodzaju cyrkulacji atmosferycznej.



Rys. 6. Zależność wartości liczbowej parametru TIC od charakteru cyrkulacji atmosferycznej:
 ■ - teren wiejski, □ - wybrzeże o charakterze miejskim, ▒ - teren miejski w głębi lądu;
 A - cyrkulacja antycyklonalna, T - cyrkulacja przejściowa, C - cyrkulacja cyklonalna

Zależność wartości liczbowej parametru TIC od pochodzenia masy powietrznej

Rodzaj masy powietrznej nie wywiera decydującego wpływu na poziom stężeń zanieczyszczeń w próbkach szronu. Największe wartości TIC występują w masie PPMs, następnie w PA i PPK (odpowiednio: $2,68$; $2,29$ i $1,98 \text{ meq/dm}^3$). Mniejsze zanieczyszczenie szronu w masie PPK niż w PPMs może łączyć się z większą intensywnością tworzenia szronu w masie PPK z uwagi na stosunkowo małą zawartość pary wodnej w troposferze, powodującą zmniejszenie natężenia promieniowania zwrotnego atmosfery. Na rysunku 7 przedstawiono zależność wartości TIC od rodzaju mas atmosferycznych.



Rys. 7. Zależność wartości liczbowej parametru TIC od rodzaju mas powietrza: ■ - teren wiejski, ■ - wybrzeże o charakterze miejskim, ■ - teren miejski w głębi lądu

Wnioski

Najmniejsze wartości $nssSO_4^{2-}/SO_4^{2-}$ i $nssCa^{2+}/Ca^{2+}$ stwierdzono na terenie nizinnym o charakterze miejskim zlokalizowanym w pobliżu wybrzeża Morza Bałtyckiego (Gdańsk), ponieważ udział (wkład) jonów SO_4^{2-} i Ca^{2+} pochodzących z soli morskich jest tu największy.

Nadmiar jonów Cl^- (niepochodzących z soli morskiej) może wynikać z absorpcji gazowego HCl przez krople wody np. z mgły, która, gdy temperatura spadnie poniżej $0^\circ C$, osadza się w formie kryształów sadzi lub szronu. HCl może powstawać w reakcji gazu o charakterze kwaśnym z solami morskimi. Reakcje te mogą zachodzić na małych wysokościach (blisko poziomu morza), a gazowy HCl może zostać przetransportowany na wyższe poziomy. Nadmiar potasu można wytłumaczyć tym, iż jest on głównym składnikiem nawozów oraz jest obecny w nawiewanej ziemi. Innym możliwym źródłem K^+ jest roślinność. Stwierdzono, że wartość stosunku Ca^{2+}/Na^+ była zazwyczaj znacznie większa niż w wodzie morskiej. Może to być spowodowane tym, iż podstawowym źródłem wapnia jest kurz w powietrzu pochodzący z powierzchni budynków, zużytych betonowych elementów (chodniki, jezdnia, krawężniki) oraz fabryki cementu. Mniejszy udział jonów Ca^{2+} w próbkach sadzi w porównaniu z próbkami mgły może być wytłumaczony mniejszą aktywnością w dziale budownictwa oraz mniejszą zawartością cząstek w powietrzu w okresie zimowym (bardziej mokra ziemia, zmarznięta ziemia, pokrywa śnieżna).

Różnice między wartościami pH i pAi były większe w próbkach sadzi w porównaniu ze szronem oraz na terenach górzystych w porównaniu z terenem nizinnym, co wskazuje na to, że woda powstała z sadzi została zobojętniona przez NH_3 i/lub $CaCO_3$ w większym stopniu niż szron.

Im mniejsza wydajność szronu, tym większe zateżnienie zanieczyszczeń w jednostkowej objętości stopionego osadu. Wydajność szronu jest z reguły mniejsza niż rosy, bo w niskiej temperaturze powietrza zawartość pary wodnej jest znacząco mniejsza niż w temperaturze wysokiej. Ciśnienie stanu nasycenia w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$ wynosi ok. 12 hPa, w temperaturze 0°C ok. 6,1 hPa, a w temperaturze -10°C tylko ok. 3 hPa. Oznacza to, że wydajność osadu przy jednostkowym spadku temperatury w stanie nasycenia parą wodną w temperaturze ok. 0°C jest ok. 2 razy mniejsza niż w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$, a w temperaturze -10°C 4 razy mniejsza.

Szron tworzy się głównie w chłodnej części roku, gdy emisja zanieczyszczeń jest sezonowo zwiększona oraz przeważa stała równowaga termiczna utrudniająca dyspersję zanieczyszczeń. Z drugiej strony występuje wtedy zwiększona częstość intensywnej cyrkulacji atmosferycznej, powodująca przemieszczanie się zanieczyszczeń na większe odległości niż w cieplej części roku.

W Polsce zarówno sadz, jak i szron są bardziej zanieczyszczone ($\text{TIC} = 2,83$ i $1,15 \text{ meq/dm}^3$ kolejno) niż opad atmosferyczny ($\text{TIC} = 0,367 \text{ meq/dm}^3$). Duże różnice pojedynczych wyników dotyczących szronu i sadzi wynikają z charakterystyki miejsca pobierania i sytuacji synoptycznej podczas tych zjawisk.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy (N N305 231035).

Literatura

- [1] Bac S. i Rojek M.: Meteorologia i klimatologia w inżynierii środowiska. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 1999.
- [2] Fisak J., Chum J., Vojta J. i Tesar M.: J. Hydrol. Hydromech., 2001, **49**, 187-199.
- [3] Migala K., Liebersbach J. i Sobik M.: Atmos. Environ., 2002, **64**, 63-73.
- [4] Duncan L.C.: Environ. Sci. Technol., **26**, 61-66, 1992.
- [5] Ferrier R.C., Jenkins A. i Elston D.A.: Environ. Pollut., 1995, **87**, 259-266.
- [6] Berg N., Dunn P. i Fenn M.: Atmos. Environ., 1991, **25A**, 915-926.
- [7] Puxbaum H. i Tschewenka W.: Atmos. Environ., 1998, **32**, 4011-4020.
- [8] Foster J.R., Pribush R.A. i Carter B.H.: Atmos. Environ., 1990, **24A**, 2229-2236.
- [9] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M. i Torres L.: Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy. WNT, Warszawa 2000.
- [10] Błaś M., Polkowska Ż., Sobik M., Klimaszewska K., Nowiński K. i Namieśnik J.: Wykorzystanie różnych form opadów i osadów atmosferycznych do oceny zanieczyszczenia środowiska w różnych regionach geograficznych polski - część I - Mgła. Chem. Dydak. Ekol. Metrol., 2008, **13**(1/2), 81-93.
- [11] Polkowska Ż., Błaś M., Sobik M., Klimaszewska K., Małek S i Namieśnik J.: Wykorzystanie różnych form opadów i osadów atmosferycznych do oceny zanieczyszczenia środowiska w różnych regionach geograficznych polski - część II - Rosa. Ecol. Chem. Eng. S, 2008, **15**(4), 529-560.

VARIOUS FORMS OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION AND DEPOSITS AS A MEASURE OF ENVIRONMENTAL POLLUTION IN DIFFERENT GEOGRAPHIC REGIONS OF POLAND PART III - HOARFROST AND RIME

Abstract: Research of hoarfrost and rime samples was made in order to determine the concentration level of selected organic and inorganic compounds. The samples were collected at nine sampling points in Poland. The

sampling sites were divided according to the type of land topography: rural, inland urban and coastal urban areas (hoarfrost); mountain top, mountain concave and coastal urban areas (rime). The concentration levels of the following analytes were determined: cations (NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+), anions (Cl^- , F^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), formaldehyde and sum of phenols. The samples were also analyzed for pH and conductivity. The obtained results can be a source of information about the state of environment in urban agglomerations (highly urbanized regions) and rural areas. The conducted analyses confirmed the relationships between concentration levels of the determined compounds and such factors, as: land topography (sampling site) and meteorological conditions prevailing during the sampling period.

Keywords: hoarfrost, rime, pollutants, meteorological conditions

Andrzej ŻARCZYŃSKI^{1*}, Zbigniew GORZKA¹, Marcin ZABOROWSKI¹
Marek KAŻMIERCZAK¹ i Radosław CIESIELSKI¹

UTLENIANIE MIESZANINY ACETON-WODA (1:5) ZAWIERAJĄCEJ KWAS 2,4-DICHLOROFENOKSYOCTOWY Z UDZIAŁEM KATALIZATORA MONOLITYCZNEGO PLATYNOWO-RODOWEGO

OXIDATION OF THE MIXTURE ACETONE-WATER (1:5) CONTAINING OF 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID WITH APPLICATION OF MONOLITHIC PLATINUM-RHODIUM CATALYST

Abstrakt: Przedmiot badań stanowiły: modelowa mieszanina aceton-woda (1:5), zawierająca kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (kwas 2,4-D) o stężeniu 2,5 g/dm³, oraz sama mieszanina aceton-woda. Natężenie przepływu powietrza wynosiło 0,215 m³/h, natężenie dozowania substratu 32,5 g/h, czas kontaktu 0,36 s oraz zakres temperatury badań 400÷650°C. Stosowano katalizator monolityczny platynowo-rodowy (Pt - 0,09% i Rh - 0,04% na warstwie pośredniej z γ -Al₂O₃ naniesionej na kordieryt). Stopień konwersji TOC (OWO) ciekłych produktów reakcji względem roztworu utlenianego był większy od 99% w całym badanym zakresie temperatury. Zawartość dioksyn w spalinach z reakcji utleniania kwasu 2,4-D w temperaturze 550°C, wyznaczonej jako optymalna, wyniosła 0,0213 ng TEQ/m³. Była więc znacznie mniejsza od wartości dopuszczalnej równoważnika toksyczności równej 0,1 ng TEQ/m³.

Słowa kluczowe: katalizatory, kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy, utlenianie związków chloroorganicznych, PCDD/Fs

Ciekłe odpady chloroorganiczne powstające w polskim przemyśle chemicznym są zwykle utylizowane metodą spalania w temperaturze około 1350°C z zapewnieniem czasu reakcji około 2,5 s i innych szczególnych warunków procesu [1, 2]. Zastosowanie odpowiednich katalizatorów pozwala na obniżenie temperatury całkowitego ich utlenienia zwykle do zakresu 400÷600°C oraz umożliwia zmniejszenie kosztów realizacji tego procesu [3-9]. Jedną z grup ciekłych odpadów chloroorganicznych stanowią odpływy z produkcji środków ochrony roślin zawierające w swoim składzie kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (kwas 2,4-D) [1, 9-11]. Związek ten jest dość trwały w środowisku wodnym i glebowym oraz bardzo szkodliwy dla fauny i flory [10-13].

¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. S. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, tel. 042 631 31 18, fax 042 631 31 28

*Autor do korespondencji: email: andrzejzarcz@o2.pl

W procesach spalania odpadów organicznych często powstają związki toksyczne, jak np. formaldehyd, tlenek węgla oraz produkty niepełnego spalania itp. [3-6, 9]. Ponadto w procesach utleniania organicznych związków chloru mogą tworzyć się polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny oraz polichlorowane dibenzofurany (PCDD/Fs). Związki te są uznawane za bardzo toksyczne, mutagenne i kancerogenne, szczególnie kongener 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyna, którego współczynnik toksyczności równoważnej - TEF wynosi 1 [12-17]. Współczynniki TEF_i pozostałych PCDD/Fs mieszczą się w granicach 0,001÷0,5. Wartość dopuszczalna równoważnika toksyczności próbki spalin ze spalarni odpadów w Polsce i innych krajach europejskich wynosi 0,1 ng TEQ/m³ [18].

Zasadniczym celem prezentowanych doświadczeń było sprawdzenie możliwości obniżenia temperatury w stosunku do procesu realizowanego w przemyśle bez udziału katalizatorów oraz pomiar stężenia PCDD/Fs w spalinach w warunkach optymalnych.

Część doświadczalna

Głównym elementem aparatury laboratoryjnej pracującej metodą ciągłą był rurowy reaktor kwarcowy, zawierający katalizator monolityczny umieszczony we wnętrzu pieca ogrzewanego elektrycznie. Przedmiot badań stanowiły: modelowa mieszanina aceton-woda (1:5), zawierająca kwas 2,4-D w stężeniu 2,5 g/dm³, oraz sama mieszanina aceton-woda. Natężenie przepływu powietrza wynosiło 0,215 m³/h, natężenie dozowania substratu 32,5 g/h, czas kontaktu 0,36 s oraz zakres temperatury badań 400÷650°C. Stosowano katalizator monolityczny platynowo-rodowy opisany w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka katalizatora monolitycznego

Cechy katalizatora	Charakterystyka katalizatora Pt-Rh
Nośnik	Ceramiczny, kordieryt
Warstwa pośrednia	γ -Al ₂ O ₃
Substancje aktywne	0,09% Pt i 0,04% Rh w stosunku do masy katalizatora
Kształt cel i ich wymiary	Kwadraty o boku 1,0 mm
Gęstość cel	400 cel/cal ² , tj. 62 cele/cm ²
Grubość ścianki	0,1±0,2 mm
Wymiary użytego katalizatora:	
średnica	20 mm
długość	76 mm
Producent	Zakład Produkcji Katalizatorów JMJ Sp. Puchalski i Krawczyk, Nowe Skalmierzyce

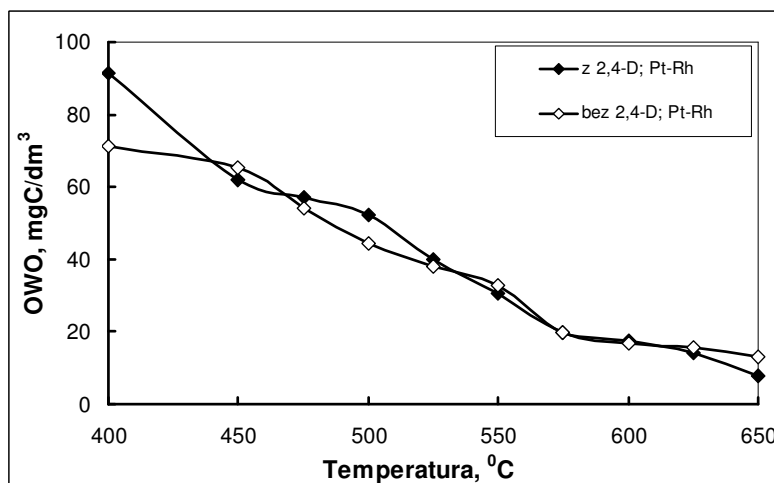
W ciekłych produktach reakcji oznaczano ogólny węgiel organiczny TOC (*Total Organic Carbon*) [OWO] za pomocą automatycznego analizatora TOC 5050A firmy Shimadzu oraz stężenia: formaldehydu metodą kolorymetryczną z użyciem chlorowodoru fenylohydrazyny i jonów chlorkowych metodą Mohra. W gazowych produktach reakcji oznaczano stężenie chloru, formaldehydu, tlenku węgla, innych produktów niepełnego spalania i PCDD/Fs. Próbkę spalin na zawartość PCDD/Fs o objętości 10 m³ pobrano z reakcji realizowanej w temperaturze 550°C.

Analizę spalin na zawartość dioksyn wykonano w Instytucie Włókien Sztucznych i Biopolimerów w Łodzi z użyciem kapilarnego chromatografu gazowego sprzężonego

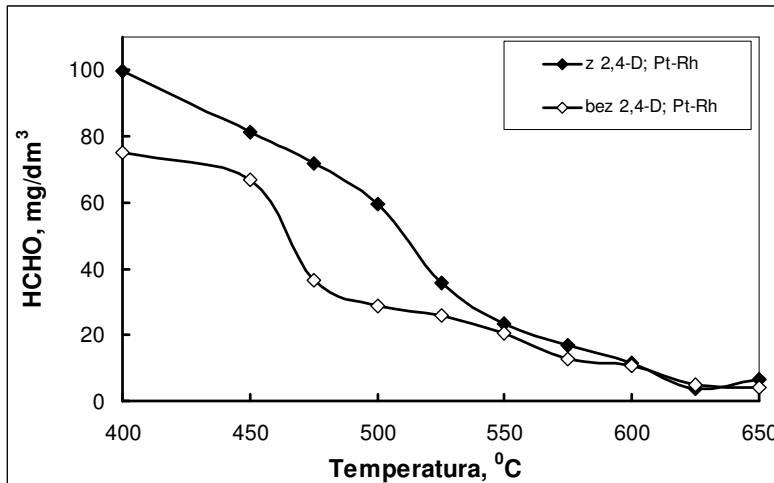
z kwadrupolowym detektorem masowym firmy Hewlett-Packard model 5890 seria II/5972 w trybie selektywnego monitorowania jonów (SIM) z dodatkiem wzorców według normy międzynarodowej EN-1948-3-1986 [19].

Wyniki doświadczeń

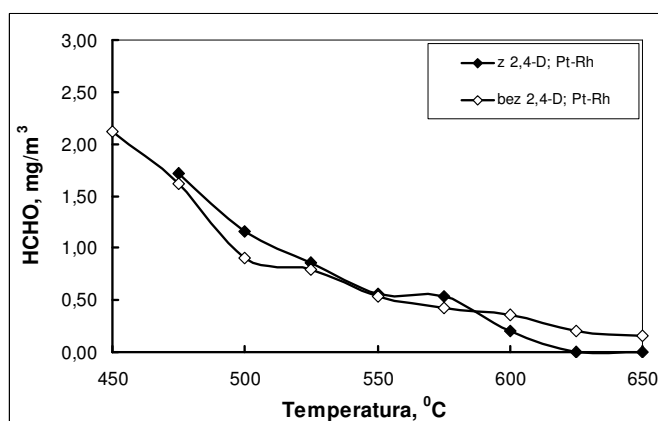
Wyniki doświadczeń zaprezentowano na rysunkach 1-5 oraz w tabeli 2.



Rys. 1. Zależność wartości TOC (OWO) kondensatu od temperatury procesu utleniania substratów

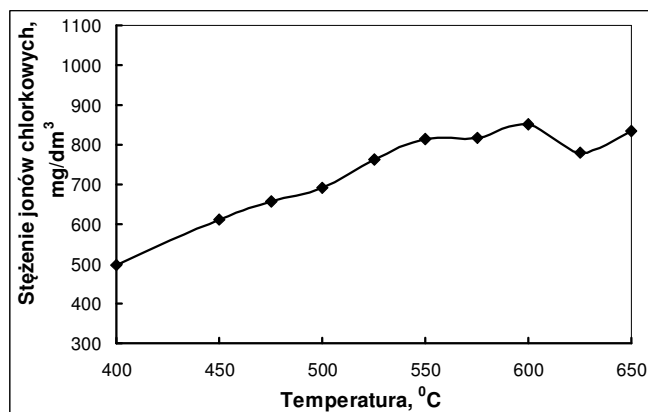


Rys. 2. Zależność stężenia formaldehydu w kondensacie od temperatury procesu utleniania substratów



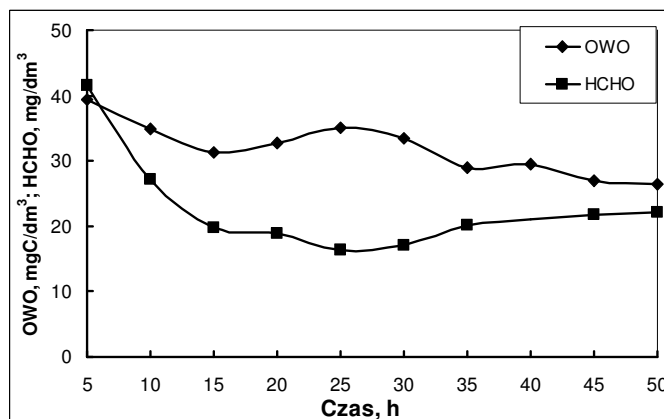
Rys. 3. Zależność stężenia formaldehydu w spalinach od temperatury procesu utleniania substratów

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zależności wartości TOC (OWO) i stężenia formaldehydu w kondensacie od temperatury pracy pieca reakcyjnego w procesie utleniania obydwu roztworów substratów. Powyższe wskaźniki obniżały się wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 400÷650°C, odpowiednio z wartości w granicach 71÷100 mg/dm³ (400°C) do zakresu 4÷13 mg/dm³ (650°C). Stwierdzono, że stopień konwersji TOC (OWO) ciekłych produktów reakcji względem roztworu utlenianego (OWO ~ 82 000 mg C/dm³) był wyższy od 99% w całym badanym zakresie temperatury. Produktami końcowymi procesu utleniania substratów z udziałem badanego katalizatora były chlorowódz, ditlenek węgla i para wodna, natomiast produktami pośrednimi m.in. formaldehyd, tlenek węgla i inne produkty niepełnego spalania. Na rysunku 3 przedstawiono wykresy zależności stężenia formaldehydu w spalinach. Stężenie formaldehydu w gazach odlotowych mieściło się w zakresie 1,7÷2,1 mg/m³ w granicach temperatury 450÷475°C, a następnie wraz ze wzrostem temperatury do 650°C obniżało się do zakresu wartości 0÷0,2 mg/m³.



Rys. 4. Zależność stężenia jonów chlorkowych w kondensacie od temperatury procesu utleniania substratów

Na rysunku 4 przedstawiono zależność stężenia jonów chlorkowych w kondensacie od temperatury procesu utleniania mieszaniny zawierającej kwas 2,4-D. Stwierdzono, że w temperaturze 550°C i wyższych stężenie jonów chlorkowych w kondensacie wynosiło około 800 mg/dm³, co wskazuje na praktycznie całkowite utlenienie pestycydu.



Rys. 5. Zależności wartości TOC (OWO) i stężenia formaldehydu w kondensacie od czasu realizacji doświadczenia w temperaturze 550°C

Przez 50 h z reakcji realizowanej w temperaturze 550°C pobierano okresowo próbki kondensatu i spalin w celu kontroli aktywności katalizatora. W tym też okresie pobrano próbkę spalin na zawartość PCDD/Fs. Na rysunku 5 przedstawiono zależności stężenia TOC (OWO) i formaldehydu w kondensacie od czasu realizacji procesu utleniania roztworu zawierającego kwas 2,4-D. Mimo zmian wartości powyższych wskaźników nie można wnioskować o obniżaniu się aktywności katalizatora Pt-Rh. Kontakt ten był z powodzeniem stosowany także do utleniania chlorohydryny propylenowej, 1,3-dichloro-2-propanolu oraz tetrachloropochodnych metanu i etanu [20, 21]. Łączny czas pracy tego katalizatora monolitycznego wynosił 1 rok. W tabeli 2 przedstawiono stężenia średnie produktów reakcji utleniania realizowanego w temperaturach 450 i 550°C mieszaniny zawierającej kwas 2,4-D, a także niektóre wyniki obliczeń. W spalinach mimo stosowania katalizatora Pt-Rh występowały produkty niepełnego utleniania mieszaniny wyjściowej, w tym tlenek węgla, natomiast nie wykryto w nich chloru. W temperaturze 450°C proces utleniania mieszaniny reakcyjnej był niezupełny. Świadczą o tym między innymi znaczące stężenia TOC (OWO) i formaldehydu w kondensacie, a także stężenie jonów chlorkowych (612 mg/dm³), znacznie mniejsze od oczekiwanego (~ 800 mg/dm³). W temperaturze 550°C w spalinach stwierdzono znaczne stężenia tlenku węgla oraz innych produktów niepełnego spalania mieszaniny reakcyjnej. Wskazuje to na konieczność wydłużenia czasu kontaktu reagentów z katalizatorem.

W próbie spalin pobranej z reakcji realizowanej w temperaturze 550°C uznanej za optymalną stwierdzono obecność pięciu kongenerów PCDD/Fs wymaganych do oznaczania przez przepisy prawne. Zawartość sumaryczna dioksyn wyrażona w jednostkach toksyczności równoważnej wynosiła 0,0213 ng TEQ/m³.

Tabela 2

Pozostałe wyniki analiz produktów reakcji z procesu utleniania roztworu 2,4-D o stężeniu 2,5 g/dm³ w mieszaninie aceton-woda (1:5) z udziałem badanego katalizatora Pt-Rh oraz rezultaty obliczeń

Produkty reakcji	Wyniki analiz i obliczeń	
	T = 450°C	T = 550°C
2,4-D w kondensacie [mg/m ³]	0	0
TOC _{sr} (OWO _{sr}) [mg C/dm ³]	61,98	30,57
Formaldehyd w kondensacie [mg/dm ³]	81,42	23,2
Formaldehyd w spalinach [mg/m ³]	1,39	0,56
Średnie stężenie tlenu węgla [ppm]	15	210
Średnie stężenie produktów niezupełnego spalania [ppm]	60	1070
Chlor [mg/m ³]	0	0
Średnie stężenie tlenu [%]	16,8	16,3
Średnie stężenie CO ₂ [%]	3,1	3,3
HCl w kondensacie [mg/dm ³]	612	813
Liczba stwierdzonych kongenerów PCDD/Fs w próbce spalin	Nie oznaczano	5 kongenerów PCDD/Fs
Równoważnik toksyczności próbki spalin [ng TEQ/m ³]	Nie oznaczano	0,0213
Stopień utlenienia roztworu substratu względem TOC (OWO) [%]	99,30	99,96

Wyniki doświadczeń wskazują na możliwość obniżenia temperatury unieszkodliwiania odpadowych roztworów zawierających duże stężenia acetonu oraz kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy w obecności badanego katalizatora do wartości 550°C, w stosunku do aktualnie stosowanego spalania wysokotemperaturowego w temperaturze około 1350°C.

Wnioski

Wykonane badania pozwalają na przedstawienie następujących wniosków:

1. Proces utleniania substratów z udziałem monolitycznego katalizatora Pt-Rh zachodził efektywnie, bowiem stopień konwersji TOC (OWO) ciekłych produktów reakcji względem roztworu utlenianego był wyższy od 99% w całym badanym zakresie temperatury w warunkach czasu kontaktu 0,36 s.
2. W procesie utleniania mieszaniny aceton-woda (1:5) bez i z udziałem kwasu 2,4-D nie stwierdzono znaczącego wpływu kwasu 2,4-D na zawartość TOC (OWO) i formaldehydu w produktach reakcji.
3. Obecność w spalinach niewielkich stężeń formaldehydu oraz znaczących tlenu węgla i innych produktów niezupełnego spalania wskazuje na konieczność wydłużenia czasu kontaktu.
4. Proces nie powodował powstawania 2,3,7,8-TCDD, natomiast w spalinach stwierdzono obecność w śladowych stężeniach pięciu kongenerów PCDD/Fs, mających chlor połączony z węglem w połączeniach 2,3,7 i 8.
5. Zawartość sumaryczna PCDD/Fs wyrażona w jednostkach toksyczności równoważnej wynosiła 0,0213 ng TEQ/m³ w reakcji realizowanej w temperaturze 550°C z udziałem katalizatora Pt-Rh, była więc znacznie mniejsza od wartości dopuszczalnej równoważnika toksyczności równej 0,1 ng TEQ/m³.
6. Katalizator nie uległ dezaktywacji w okresie 1 roku badań laboratoryjnych.

7. Uzyskane wyniki świadczą o możliwości obniżenia temperatury unieszkodliwiania odpadowych mieszanin o składzie zbliżonym do badanego z obecnie stosowanej w Polsce temperatury 1350 do 550°C po zastosowaniu katalizatora.

Literatura

- [1] Przondo J. i Rogala J.: *Przem. Chem.*, 1996, **75**, 98-101.
[2] Lewandowski G., Milchert E. i Doroczyński A.: *Przem. Chem.*, 2005, **84**, 516-519.
[3] Nowicki B. i Hetper J.: *Chem. Inż. Ekol.*, 1995, **2**, 423-429.
[4] Gorzka Z., Kaźmierczak M., Paryjczak T. i Żarczyński A.: *Pedosphere*, 2002, **12**, 349-352.
[5] Chen J.-Ch., Wey M.-Y., Yeh Ch.-L. i Liang Y.-S.: *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, **48**, 25-35.
[6] Kaźmierczak M., Żarczyński A., Gorzka Z. i Zaborowski M.: *Chem. Inż. Ekol.*, 2005, **12(S1)**, 85-92.
[7] Żarczyński A., Kaźmierczak M., Gorzka Z. i Zaborowski M.: *Chem. Inż. Ekol.*, 2005, **12(S1)**, 113-122.
[8] Paryjczak T. i Lewicki A.: *Przem. Chem.*, 2006, **85**, 85-95.
[9] Ciesielski R.: Praca magisterska. IChOiE, Politechnika Łódzka, Łódź 2007.
[10] Biziuk M. (red.): *Pestycydy. Występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. WNT, Warszawa 2001.
[11] Chinalia F.A. i Killham K.S.: *Chemosphere*, 2006, **64**, 1675-1683.
[12] Makles Z., Świątkowski A. i Grybowska S.: *Niebezpieczne dioksyny*. Arkady, Warszawa 2001.
[13] Dudzińska M.R. i Kozak Z.: *Polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny i dibenzofurany - właściwości i oddziaływanie na środowisko*. KiS PAN, Monografia **6**, Lublin 2001.
[14] Tuppurainen K., Asikainen A., Ruokojarvi P. i Ruuskanen J.: *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36(9)**, 652-658.
[15] Finocchio E., Busca G. i Notaro M.: *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, **62**, 12-20.
[16] Ryu J.-Y., Choi K.-Ch. i Mulholland J. A.: *Chemosphere*, 2006, **65**, 1526-1536.
[17] Mari M., Borrajo M.A., Schuhmacher M. i Domingo J.L.: *Chemosphere*, 2007, **67**, 574-581.
[18] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 20 grudnia 2005 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. DzU Nr 260, poz. 2181, 2005.
[19] European Standard EN-1948, ICS 13.040.40: Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDD/Fs. Part 1. Sampling, Part 2. Extraction and clean-up, Part 3. Identification and Quantification.
[20] Żarczyński A., Gorzka Z., Paryjczak T., Zaborowski M. i Kaźmierczak M.: *Przem. Chem.*, 2006, **85**, 1095-1098.
[21] Kaźmierczak M., Gorzka Z., Żarczyński A., Paryjczak T. i Zaborowski M.: *Activity of granular and monolithic catalysts during oxidation of selected organic chlorine compounds*. Environmental Engineering. Taylor & Francis Group, London 2007, 365-369.

OXIDATION OF THE MIXTURE ACETONE-WATER (1:5) CONTAINING OF 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID WITH APPLICATION OF MONOLITHIC PLATINUM-RHODIUM CATALYST

Abstract: The subject of the investigation was the mixture of acetone-water (1:5) and a model solution of 2,4-D acid at the concentration of 2.5 g/dm³ in this mixture. Air flow rate was 0.215 m³/h and dose rate of the substrate was 32.5 g/dm³. The contact time was 0.36 s and the temperature ranged from 400 to 650°C. Monolithic platinum-rhodium catalyst (Pt - 0.09% and Rh - 0.04%) at an intermediate layer with γ -Al₂O₃ deposited on cordierite, was applied in the experiments. The substrates oxidation proceeded efficiently because the TOC conversion of liquid reaction products in relation to the oxidized solution was higher than 99% in the tested temperature range. The content of PCDD/Fs in the combustion gases from the oxidation of 2,4-D acid in the optimum temperature of 550°C was 0.0213 ng TEQ/m³. This value is lower than the admissible value of the toxicity equivalent which is 0.1 ng TEQ/m³.

Keywords: catalysts, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, oxidation of chloroorganic compounds, PCDD/Fs

VARIA

INVITATION FOR ECOPOLE'09 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 18th annual Central European Conference ECOpole'09, which will be held in **14-17 X 2009** (Thursday-Saturday) on Wilhelms Hill at Uroczysko in Piechowice, PL.

The Conference Programme includes oral presentations and posters and will be divided into four sections - SI, SII, SIII and SIV:

- SI Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring
- SII Environment Friendly Production and Use of Energy
- SIII Forum of Young Scientists and Environmental Education in Chemistry
- SIV Impact of Environment Pollution on Food and Human Health

On the first day the debates of sections SI and SII will take place. The second day will be started with an ecological excursion. Afterwards the plenary Session with lectures on **environmental education** as well as **grants within the EU Programmes** and presentation of **EU Centres of Excellence** will be held. Then the **Forum of Young Scientists** - the presentation (lectures and posters) of young scientists work will take place.

The main topic of the third day is the influence of environment quality on the **human health**.

During the Conference an exhibition of publications concerned with conference topics will be also organised.

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 *Proceedings of ECOpole*
- full papers will be published in successive issues of the *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.). The journals has got sizeable circulation (350 copies).

Additional information one could find on the Conference website:

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15.07.2009** and for the Extended Abstracts: **1.10.2009**. The actualised list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one will find (starting from 15.07.2009) on the Conference website.

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

The Conference fee is 300 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 170 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the Extended Abstract (4-6 pages) of his/her contribution (deadline is on 15.08.2009), and a recommendation of his/her Professor.

Fees transferred after 15.09.2009 are 10% higher.

Conference participants are asked to fill in and send the Registration form.

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

Further information is available from:

Dr hab. Maria Waclawek prof. UO

University of Opole

email: Maria.Waclawek@uni.opole.pl

and mrajfur@o2.pl

tel. +48 77 401 60 42

fax/tel. +48 77 455 91 49

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

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI
ECOPOLE'09
W DNIACH 14-17 X 2009**

SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM



Będzie to osiemnasta z rzędu konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Odbędzie się ona w ośrodku „Uroczysko” na Wzgórzu Wilhelma w Piechowicach. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'09 będą zgrupowane w czterech Sekcjach SI-SIV:

- **SI Chemiczne substancje w środowisku przyrodniczym oraz ich monitoring**
- **SII Odnawialne źródła energii i jej oszczędne pozyskiwanie oraz użytkowanie**
- **SIII Forum Młodych (FM) i Edukacja prośrodowiskowa w chemii**
- **SIV 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.) 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 15 lipca 2009 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 15 lipca 2009 r. na stronie internetowej konferencji

ecopole.uni.opole.pl

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

Koszt uczestnictwa w całej konferencji wynosi 1000 zł i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i wyżywienia oraz rocznej prenumeraty *Ecol. Chem. Eng.* (razem blisko 2000 ss.) łącznie z materiałami Konferencji. Jest możliwość udziału tylko w jednym wybranym przez siebie dniu, wówczas opłata wyniesie 650 zł i będzie upoważniała do uzyskania wszystkich materiałów konferencyjnych, jednego noclegu i trzech posiłków (śniadanie, obiad, kolacja), natomiast osoby zainteresowane udziałem w dwóch dniach, tj. w pierwszym i drugim lub drugim i trzecim, winny wnieść opłatę w wysokości 800 zł. Opłata dla magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszona do 600 zł przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: rozszerzone streszczenia (4-6 stron) swoich wystąpień (**do 15.08.2009 r.**). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego. Sprawy te będą rozpatrywane indywidualnie przez Radę Naukową oraz Komitet Organizacyjny Konferencji. Członkowie Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej i Polskiego Towarzystwa Chemicznego (z opłaconymi na bieżąco składkami) mają prawo do obniżonej opłaty konferencyjnej o 25 zł. Opłaty wnoszone po 15 września 2009 r. są większe o 10% od kwot podanych powyżej. Wszystkie wpłaty powinny być dokonane na konto w Banku Śląskim:

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

i mieć dopisek ECOpole'09 oraz nazwisko uczestnika konferencji. Prosimy również o zgłoszenie uczestnictwa w konferencji poprzez wypełnienie formularza zgłoszeniowego.

Po konferencji zostaną wydane 4-6-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2009 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.

Za Komitet Organizacyjny

dr hab. inż. Maria Waclawek prof. UO

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

Maria.Waclawek@uni.opole.pl

lub mrajfur@o2.pl

tel. 077 401 60 42

tel. 077 455 91 49

fax 077 401 60 51

Kalendarium dotychczasowych konferencji tej serii

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

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

Professor Witold Waclawek
Editor-in-chief
Ecological Chemistry and Engineering (Ecol. Chem. Eng.)
Uniwersytet Opolski
ul. Oleska 48, 45-951 Opole, Poland
tel. +48 77 452 71 34, fax +48 77 455 91 49
email: waclawek@uni.opole.pl

should be sent by email to the Editorial Office Secretariat - mrjfur@o2.pl

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 for Ecological Chemistry and Engineering*). In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers published in the most recent issues of *Ecol. Chem. Eng.*, a sample copy can be sent, if requested. Papers submitted are supposed to be written in English language and should include a summary and keywords, 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'Unités* (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 also be supplied in the form of digital vector - type files, eg CorelDraw, Grapher for Windows or at least in a bitmap format (TIF, JPG, PCX, BMP). In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office. Footnotes, tables and graphs should be prepared as separate files. References cited chronologically should follow the examples given below:

[1] Kowalski J. and Malinowski A.: *Polish J. Chem.*, 1990, **40**(3), 2080-2085.

[2] Nowak S.: *Chemia nieorganiczna*. WNT, Warszawa 1990.

Journal titles should preferably follow the Chem. Abst. Service recommended abbreviations. Receipt of a paper submitted for publication will be acknowledged by email. If no acknowledgement has been received, please check it with the Editorial Office by email, fax, letter or phone.

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

Praca przeznaczona do druku w czasopismach *Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S (Ecol. Chem. Eng. S)* powinna być przesłana na adres Redakcji:

Profesor Witold Waclawek
Redakcja
Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna
Uniwersytet Opolski
ul. Oleska 48, 45-951 Opole
tel. 77 452 71 34, fax 77 455 91 49
email: waclawek@uni.opole.pl

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

Redakcja przyjmuje, że autor, przysyłając artykuł do druku, 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 zeszytach *Ecol. Chem. Eng.* Prace przesyłane do publikacji winny być napisane w języku angielskim lub polskim oraz zaopatrzone w streszczenia oraz słowa kluczowe w obydwu tych językach. Zalecamy, aby artykuł zawierał adresy i emaile oraz numery telefonów i faksów wszystkich autorów danej pracy, szczególnie głównego autora, którego nazwisko wyróżniamy gwiazdką.

Usilnie prosimy o stosowanie układu jednostek SI. Zwracamy uwagę, że osie wykresów oraz główki tabel powinny bezwzględnie zawierać jednostki stosownej wielkości. W przypadku artykułów pisanych po polsku podpisy tabel i rysunków powinny być podane w językach polskim i angielskim.

Polecamy symbolikę zalecaną przez PTChem (Symbole i terminologia wielkości i jednostek stosowanych w chemii fizycznej, Ossolineum, Wrocław 1989; *Pure Appl. Chem.*, 1979, **51**, 1-41).

Materiał graficzny (rysunki, wykresy), obok wersji na papierze, powinien również być dostarczony w postaci cyfrowych plików wektorowych, np. za pomocą programów: CorelDraw wersja 9.0, Grafer dla Windows lub przynajmniej bitowe (TIF, JPG, PCX, BMP).

Przypisy i tabele, podobnie jak rysunki, zapisujemy jako osobne pliki.

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

[1] Kowalski J. i Malinowski A.: *Polish J. Chem.*, 1990, **40**(3), 2080-2085.

[2] Nowak S.: *Chemia nieorganiczna*. WNT, Warszawa 1990.

Tytuły czasopism należy skracać zgodnie z zasadami przyjętymi przez amerykańską *Chemical Abstracts Service*, a w przypadku polskich publikacji niepodawanych przez CAS należy stosować skrót zgodnie z zaleceniami Biblioteki Narodowej. Autor może, jeżeli uważa to za wskazane, podawać też tytuł cytowanych artykułów z czasopism (który będzie składany kursywą) oraz numer zeszytu danego woluminu (w nawiasie, po numerze woluminu).

Redakcja potwierdza emailem otrzymanie artykułu do druku. W przypadku braku potwierdzenia prosimy o interwencję: email, faksem, listem lub telefonicznie.

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

*Zdzisława Tasarz
Lucyna Żyła
Aleksander Zaremba*

PROJEKT OKŁADKI

Marian Wojewoda

Druk: „Drukarnia Smolarski”, Józef Smolarski
ul. Ozimska 182, 45-310 Opole
Objętość: ark. wyd. 10,57, ark. druk. 8,0