

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

„INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM”

TOM 22

EKOINŻYNIERIA

**pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Katarzyny Dąbrowskiej
Łukasza Trybułowskiego**



Białystok 2016

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE
TOM 22
EKOINŻYNIERIA

MONOGRAFIE

TOM 22

*Patronat
Rektora Politechniki Białostockiej
prof. dr hab. inż. Lecha Dzieńsi*

*Wydział Budownictwa
i Inżynierii Środowiska
Politechniki Białostockiej*



*Honorowy Patronat
Prezydenta
Miasta Białegostoku*

**Publikacja dofinansowana przez
Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej w Białymstoku**



Wojewódzki Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej
w Białymstoku

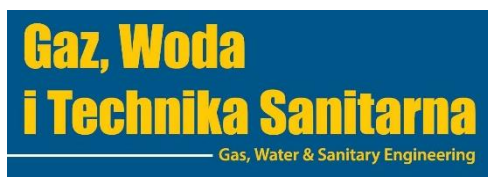
www.wfosigw.bialystok.pl

Serdecznie dziękujemy za pomoc w organizacji uroczystości
i wydaniu niniejszej publikacji.

Patronaty medialne:



POLSKI
instalator



INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM

TOM 22

EKOINŻYNIERIA

**pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Katarzyny Dąbrowskiej
Łukasza Trybułowskiego**

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
Białystok 2016

Redaktor tomu:

Iwona Skoczko
Janina Piekutin
Katarzyna Dąbrowska
Łukasz Trybulowski

Zespół redakcyjny:

Iwona Skoczko – Redaktor Naczelny
Janina Piekutin – Redaktor Naczelny
Katarzyna Dąbrowska – skład monografii
Łukasz Trybulowski – skład monografii

Redakcja językowa: Autorzy**Recenzenci monografii:**

dr hab. Aneta Dorota Petelska
dr n. tech. Janina Piekutin

Zespół naukowy:

dr hab. inż. Iwona Skoczko – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Józefa Wiater – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Rafał Miłaszewski – Politechnika Białostocka
prof. Aleksey Ternovtsev – Kijowski Narodowy Uniwersytet Budownictwa i Architektury
prof. Dmitry Spitsov – Moskiewski Państwowy Uniwersytet Budownictwa
prof. Javier Bayo – Uniwersytet Techniczny Cartagena
dr hab. inż. Mariusz Dudziak – Politechnika Śląska
dr hab. Aneta Dorota Petelska – Uniwersytet w Białymstoku
dr hab. Izabella Jastrzębska – Uniwersytet w Białymstoku
dr hab. Zenon Łotowski – Uniwersytet w Białymstoku
dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK – Politechnika Koszalińska
dr hab. inż. Urszula Filipkowska, prof. UWM – Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Sławomir Obidziński – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Janina Piekutin – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Joanna Szczukowska – Politechnika Białostocka
dr inż. Katarzyna Gładyszewska-Fiedoruk – Politechnika Białostocka
dr inż. Anna Siemieniuk – Politechnika Białostocka
dr inż. Elżbieta Grygorczuk-Petersons – Politechnika Białostocka
dr inż. Dariusz Andraka – Politechnika Białostocka
dr inż. Jacek Leszczyński – Politechnika Białostocka

Wszystkie zamieszczone w monografii prace są recenzowane

Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2016

ISBN 978-83-62582-89-1

Publikacja nie może być w jakikolwiek sposób powielana i rozpowszechniana
bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Polskie Zrzeszenie Techników i Inżynierów Sanitarnych Oddział w Białymstoku
ul. M. C. Skłodowskiej 2, 15-950 Białystok
Tel.: 85 744 31 00
e-mail: konferencjapzits@gmail.com
www.pzits.bialystok.pl

SPIS TREŚCI

Materiały biowęglowe w adsorpcji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych	9
mgr Aleksandra Bogusz, mgr Marzena Cejner	
Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe w ochronie środowiska: synteza, charakterystyka i zastosowanie	34
mgr Marzena Cejner, mgr Aleksandra Bogusz	
Usuwanie szkodliwych jonów Cr(VI) z wód powierzchniowych za pomocą mikrowyładowania jarzeniowego generowanego pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z cieczą	60
mgr inż. Anna Dzimitrowicz, dr inż. Piotr Jamróz, dr hab. inż. Paweł Pohl	
Komputerowe badania biodegradacji tworzyw sztucznych zastosowanie nowoczesnych technik inżynierskich w ochronie środowiska	80
mgr inż. Martyna Ekiert	
Nowe możliwości w zakresie badania jakości wody basenowej.....	111
mgr inż. Edyta Łaskawiec, dr hab. inż. Mariusz Dudziak prof. nzw. w Pol. Śl., dr inż. Joanna Wyczarska-Kokot	
Zastosowanie cieczy jonowych (chlorku 1-butylo-3-metyloimidazolu) do ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny	135
mgr inż. Katarzyna Rychlewska, prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny	
Występowanie substancji dopingujących w środowisku przyrodniczym	169
Grzegorz Rzeźniczek, Dawid Kusaj, dr hab. inż. Mariusz Dudziak	
Właściwości diatomitu w perspektywie zastosowania w ochronie środowiska	190
mgr Małgorzata Skibińska	
Zanieczyszczenia środowiska – zdrowie człowieka i pszczoł	213
Marcin Andrzej Kruszewski, dr Monika Naumowicz	

Biologiczne usuwanie azotu ze ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Białymstoku	235
mgr inż. Joanna Smyk, dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz	
Szkodliwość ołowiu, kadmu i rtęci w żywieniu ludzi i zwierząt	251
mgr inż. Milena Kosiorek	
Znaczenie cynku, miedzi, molibdenu i manganu w uprawie roślin	273
mgr inż. Milena Kosiorek	
Analiza właściwości antyutleniających hydroksypochodnych kwasu cynamonowego i ich soli z wybranymi litowcami. Potencjalne zastosowanie badanych związków w biotechnologii i inżynierii środowiska	296
Aleksandra Golonko, dr hab. Renata Świsłocka, prof. zw. dr hab. Włodzimierz Lewandowski	

mgr Aleksandra Bogusz¹⁾, mgr Marzena Cejner²⁾
Uniwersytet Marii Curie- Skłodowskiej, Wydział Chemii
¹⁾Zakład Chemii Środowiskowej
²⁾Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
¹⁾aleksandra0989@gmail.com

Materiały biowęglowe w adsorpcji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych

Biochars in the adsorption of organic and inorganic contaminants

Słowa kluczowe: *biowęgle, oczyszczanie wód i gleb*

Keywords: *biochars, purification of water and soil*

Streszczenie: Ze względu na swoje doskonałe właściwości oraz stale rosnącą cenę rynkową węgla aktywnego biowęgle zyskują coraz większą popularność. Materiały te mogą być otrzymywane z różnych rodzajów biomasy w procesie pirolizy. Odpowiedni dobór warunków procesu umożliwia zyskanie biowęgla o pożądanych właściwościach, które są najkorzystniejsze biorąc pod uwagę ich aplikację do konkretnego zadania. Poza zdolnościami do poprawy jakości gleby, sekwestracji CO₂ etc., biowęgle potrafią wiązać zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne w wodach i glebach. Właściwość ta jest bardzo ważna z punktu widzenia ochrony środowiska, gdyż umożliwia skuteczną immobilizację zanieczyszczeń tego typu oraz ograniczenie ich biodostępności.

1. Wstęp

Biowęgle są materiałami bogatymi w węgiel otrzymywanymi podczas pirolizy biomasy w łagodnych warunkach tlenowych. Rosnące zainteresowanie dotyczące zastosowania biowęgla obejmuje multidyscyplinarne obszary nauki i techniki. Potencjalne zastosowania biowęgla obejmują sekwestrację węgla, poprawę żyzności gleby,

immobilizację zanieczyszczeń i ubocznych produktów rolnych (recykling odpadów). Kluczowe parametry kontrolujące właściwości fizyko-chemiczne biowęgla obejmują temperaturę pirolizy, czas przebywania w piecu, szybkość transmisji ciepła oraz rodzaj surowca.

Duża powierzchnia właściwa biowęgla i zdolności kationowymienne, są w dużej mierze determinowane rodzajem materiałów źródłowych (biomasy) i zastosowanej temperatury pirolizy. Odpowiedni dobór warunków procesu pirolizy umożliwia otrzymanie materiałów charakteryzujących się znacznymi zdolnościami sorpcyjnymi zarówno w stosunku do organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń, w wyniku czego uzyskuje się zmniejszenie mobilności tych zanieczyszczeń. Właściwości fizyko-chemiczne biowęgla mają kluczowe znaczenie w przypadku praktycznego zastosowania tych materiałów. W stosunkowo wysokich temperaturach pirolizy powstają biowęgla, które są skuteczne w sorpcji zanieczyszczeń organicznych ze względu na ich większą powierzchnię właściwą, mikroporowatość i hydrofobowość. Natomiast biowęgla uzyskane w wyniku niskotemperaturowej pirolizy wykazują większą efektywność w usuwaniu nieorganicznych lub polarnych zanieczyszczeń organicznych na skutek przyłączania tych substancji do grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu, przyciągania elektrostatycznego lub strącania.

1.1. Definicja biowęgla

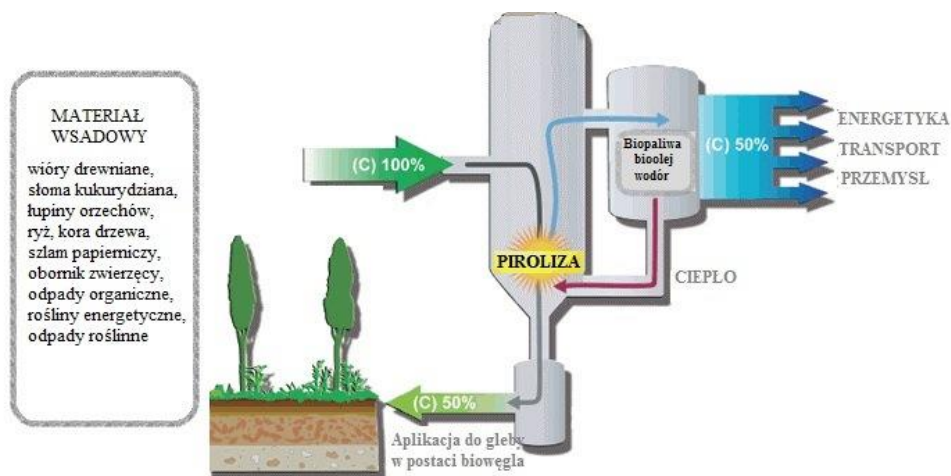
Pochodzenie biowęgla jest związane z cywilizacją starożytnych Indian bytujących w regionie Amazonii, lokalnie znanego jako *Terra Pretade Indio*. Badania wykazały, iż populacja ta opracowała technikę, która umożliwiła uzyskanie żyznej, ciemnej ziemi uprawnej w wyniku

wykorzystania materiału, który dziś zwany jest biowęgłem [1]. Badania gleb *Terra Preta* w Amazonii ujawniły wpływ zastosowanego niegdyś biowęgla na funkcjonalizację gleby. Już wtedy odkryto doskonałe właściwości tego materiału jako dodatku do gleby umożliwiającego znaczną poprawę żyzności i zachowanie zrównoważonego rozwoju.

Biowęgiel jest stosunkowo nowym terminem naukowym. Według Lehmana i Josepha (2009), jest definiowany jako "produkt bogaty w węgiel otrzymywany z biomasy, takiej jak drewno, obornik lub liście w wyniku ogrzewania w zamkniętym naczyniu z ograniczonym dostępem powietrza lub braku jego dostępu" [1]. Shackley i wsp. definiuje biowęgiel w sposób bardziej opisowy jako "węglowe ciało stałe o porowatej strukturze otrzymywane w wyniku termicznej konwersji substancji organicznych w atmosferze zubożonej w tlen, które ma właściwości fizykochemiczne odpowiednie do bezpiecznego i długoterminowego magazynowania węgla w środowisku" [2]. Istnieje również inna definicja określająca biowęgiel jako "'biomasa, która została poddana pirolizie w warunkach braku lub ograniczonego dostępu tlenu aplikowanego do gleby w określonym miejscu, aby stabilizować sekwestrację węgla trwale i jednocześnie poprawiać właściwości gleby w ramach obecnego i przyszłego zarządzania, unikając krótko- i długoterminowych skutków szkodliwych dla środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt" [3]. IBI (z ang. *International Biochar Initiative*) wystosowało swoją definicję w postaci "materiału stałego wytworzonego w procesie termochemicznej konwersji biomasy w środowisku ubogim w tlen" [4].

Biowęgiel jest wytwarzany w wyniku termochemicznego rozkładu biomasy w temperaturze 200-900°C, w warunkach beztlenowych (lub

ograniczonej jego ilości). Proces ten jest powszechnie znany pod terminem piroliza. Substratami do produkcji biowęgla mogą być różnorodne materiały. Może to być biomasa nieożywiona, jak np.: kora, lignina; biomasa ożywiona – biomasa glonów, czy drobnoustrojów (np. bakterie, grzyby). Wykorzystywane są również odpady leśne, odpady z przetwórstwa spożywczego i rolnego, biomasa rolnicza, osady ściekowe, stałe odpady komunalne, obornik zwierzęcy itp. Dane literaturowe w szczególności opisują zastosowanie biomasy w postaci np.: łupin orzechów ziemnych, włókien kokosowych, słomy z pszenicy, obierków ziemniaczanych, trocin, łupin nasion, łusek kawy, pektyn buraka cukrowego, skórek owoców cytrusowych, łusek ryżu, kolb kukurydzy, słonecznika, a także skorup jaj, muszli kryla arktycznego, krewetek, pancerzy kraba. Schemat obrazujący otrzymywanie biowęgla przedstawia poniższy rysunek (Rys. 1.) [5].



Rysunek 1. Otrzymywanie biowęgla

Źródło: Opracowanie własne

Produkty procesu pirolizy to nie tylko biowęgiel (produkt stały), ale również bioolej (produkt ciekły) oraz gaz syntezowy (produkt gazowy). W obrębie terminu piroliza wyróżnia się pirolizę szybką,

pośrednią i wolną, w zależności od czasu jej trwania oraz i zastosowanej temperatury. Piroliza szybka trwa bardzo krótko ($<2s$) i jest najczęściej stosowana do produkcji biooleju [6]. Piroliza wolna i pośrednia to procesy, które trwają odpowiednio dłużej od kilku minut do kilku godzin lub nawet kilku dni. Zazwyczaj wykorzystuje się je przy produkcji biowęgla [7]. Kluczowymi parametrami, mającymi wpływ na właściwości biowęgla są: temperatura pirolizy, czas jej trwania oraz rodzaj zastosowanej biomasy. Parametry te wpływają między innymi na porowatość, powierzchnię właściwą, stabilność oraz skład chemiczny biowęgla. Dwie pierwsze własności biowęgla, są uważane za najważniejsze z punktu widzenia aplikacyjności materiału. To dzięki nim biowęgiel wykazuje chociażby zdolność sorpcyjną. Przyjmuje się, iż powierzchnia właściwa rośnie wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. Biowęgle charakteryzują się zróżnicowanym składem, w zależności od zastosowanych warunków pirolizy oraz rodzaju biomasy. Ogólnie, składają się one z węgla organicznego, popiołu, związków alifatycznych i aromatycznych, utlenionych związków węgla oraz frakcji mineralnej, którą obejmują makroelementy i mikroelementy. Przykłady otrzymywanych biowęgla oraz odpowiadających im materiałów wsadowych poddanych pirolizie obrazuje poniższy rysunek (Rys. 2.)

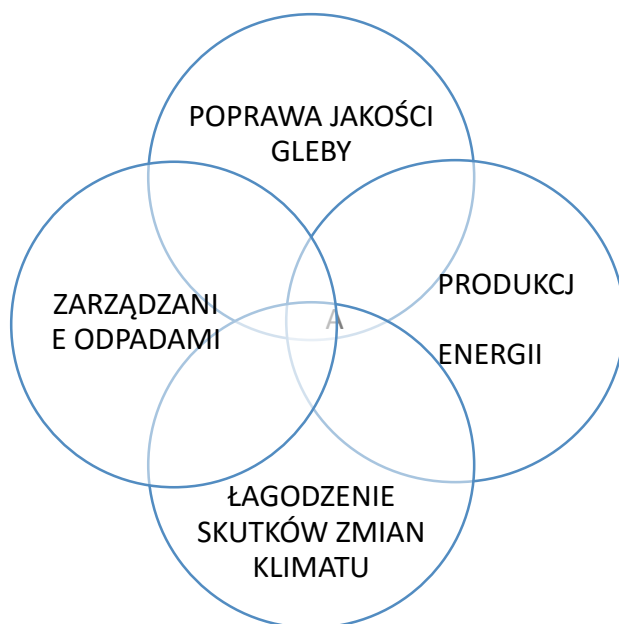


Rysunek 2. Przykłady biowęgla

Źródło: Opracowanie własne

1.2. Zastosowanie biowęgla

Cztery główne obszary stosowania biowęgla w środowisku obejmują poprawę jakości gleby, zarządzanie odpadami, łagodzenie zmian klimatu, oraz wytwarzanie energii (Rys. 3.) [1].



Rysunek 3. Potencjalne zastosowania biowęgla

Źródło: Opracowanie własne

Ze względu na wysoką zawartość węgla organicznego biowęgiel może być stosowany jako środek do kondycjonowania gleby w celu polepszenia jej właściwości fizykochemicznych i biologicznych. Zdolność zatrzymywania wody w glebie wzrasta ze wzrostem zawartości węgla organicznego w biowęgłu. Zdolność zatrzymywania wody w glebie jest związana z hydrofobowością oraz powierzchnią właściwą biowęgla i poprawie właściwości gleby po jego aplikacji. Odnotowano również spadek wypłukiwania składników odżywczych z gleby po zastosowaniu biowęgla [8]. Biowęgłe zazwyczaj wykazują pH obojętne do zasadowego, aczkolwiek nieliczne prace informują o kwaśnym pH tego materiału. pH zależy od różnych czynników, w tym rodzaju surowca oraz temperatury pirolizy. Zasadowe pH biowęgla wywołuje efekt wapnowania na glebach kwaśnych, tym samym zwiększając produktywność roślin. Badania wskazują, iż w glebach użyźnionych materiałem biowęglowym

zaobserwowano znaczący wzrost kiełkowania nasion [9]. Stosowanie biowęgla w połączeniu z nawozami organicznymi i nieorganicznymi może nawet zwiększać plony [10]. Kolejnym efektem aplikacji biowęgla do gleby jest wzrost liczby mikroorganizmów glebowych oraz ich aktywności w glebie [11].

Otrzymywanie biowęgla jest jednym ze sposobów ograniczenia składowania odpadów zwierzęcych oraz roślinnych, tym samym pozwala na zmniejszenie ich przedostawania się do środowiska. Biomasa pochodząca z odpadów, która jest szeroko wykorzystywana do produkcji materiałów biowęglowych, to pozostałości upraw, odpady leśne, obornik zwierzęcy, odpady z przetwórstwa żywności, odpady z produkcji papieru, stałe odpady komunalne i osady ściekowe [12]. Wykorzystanie biomasy w postaci odpadów organicznych do produkcji materiałów biowęglowych jest nie tylko ekonomiczne, ale także korzystne dla środowiska naturalnego. Korzyści przede wszystkim opierają się na produkcji energii i łagodzeniu zmiany klimatu [13].

Przekształcanie biomasy do biowęgla i jego aplikacja do gleb, uznawane jest jako jeden z najlepszych sposobów na sekwestrację węgla, co bezpośrednio wpływa na łagodzenie zmian klimatu. Wzmożona emisja CO₂ do atmosfery stanowi palący problem dla światowej gospodarki, gdyż według niektórych jest to już 4,1 Gt węgla na rok. Powoduje to dysproporcję w asymilacji i emisji dwutlenku węgla w środowisku. Aby zapobiec nadmiernej emisji CO₂ należy podjąć próby jego wychwycenia z atmosfery i magazynowania poza nią w stabilnych warunkach, np. w glebie. Udowodniono, iż zdolność do magazynowania CO₂ wykazują materiały biowęglowe. Najważniejszą cechą biowęgla wykorzystywaną w tym przypadku jest jego długoterminowa stabilność

w glebie, co zapewnia chemiczną niezmiennność węgla. Z ostatnich badań wynika, że średni czas obecności CO₂ w biowęglu waha się od 90 do 1600 lat [14]. Ponadto wykazano, iż biowęgiel można także zmniejszyć emisję tlenku azotu (N₂O) i metanu (CH₄) z gleby poprzez mechanizmy biotyczne i abiotyczne.

Inne potencjalne zastosowanie pirolizy odpadowej biomasy roślinnej oraz zwierzęcej do biowęgla jest sposobem wytwarzania bioenergii, która może być traktowana jako alternatywa dla energii pochodzącej ze spalania paliw kopalnych. Jednakże, produkcja bioenergii zależy od warunków prowadzenia pirolizy biomasy. W powolnej pirolizie otrzymuje się bioolej z niższą wydajnością, a więcej biowęgla, podczas szybkiej pirolizy uzyskuje się efekt odwrotny [3].

Materiały węglowe zyskały zastosowanie jako sorbenty do immobilizacji organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń w glebie i wodzie [15]. Obecnie najczęściej wykorzystywanym sorbentem jest węgiel aktywny AC. Jednakże, biorąc pod uwagę rosnącą cenę rynkową AC konieczne jest opracowanie jego alternatywy, która będzie równie efektywna w procesie sorpcji zanieczyszczeń. Podobnymi właściwościami cechują się biowęgle, lecz ich cena jest zdecydowanie niższa ze względu na dostępność surowca. Jednakże, w przeciwieństwie do węgla aktywnego, biowęgiel zawiera frakcję niekarbonizowaną, która może oddziaływać z zanieczyszczeniami gleby. Obecność grup karboksylowych, hydroksylowych, fenolowych na powierzchni biowęgla w szczególności może dodatkowo wpływać na efektywne wiązanie zanieczyszczeń. Dobór odpowiedniego adsorbentu biowęglowego warunkuje skuteczność immobilizacji zanieczyszczeń.

2. Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych - opis zagadnienia

Wraz z gwałtownym wzrostem liczby ludności i szybkim rozwojem przemysłu na całym świecie, jakość wód zarówno powierzchniowych jak i gruntowych pogarsza się z dnia na dzień.

Szerokie wykorzystanie metali oraz związków organicznych w różnych gałęziach przemysłu, a także w życiu codziennym odpowiedzialne jest za wprowadzenie znacznej ilości potencjalnie toksycznych substancji do środowiska naturalnego [16]. Współcześnie wykorzystuje wiele towarów oraz usług, które obejmują coraz większą gamę produktów bazujących na substancjach organicznych i nieorganicznych. Wysokie zużycie, częste usuwanie i wymiana elementów jednorazowych jest przyczyną generowania różnych rodzajów odpadów metalowych i organicznych. Odpady te przedostają się do środowiska w coraz większej ilości, powodując coraz większe zanieczyszczenie ekosystemów [17]. Zagadnienie to jest szczególnie istotne w przypadku metali ciężkich, które są toksyczne dla roślin, zwierząt i ludzi, nawet przy stosunkowo niskich stężeniach. Niektóre z nich (takie jak rtęć, kadm, chrom, etc.) zdolne do asymilacji i zanieczyszczenia przez organizmy.

Poza jonami metali do środowiska naturalnego wprowadzane są substancje organiczne, w postaci wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), pestycydów, produktów metabolizmu leków itd. Szczególna uwaga badaczy zwrócona jest w kierunku zanieczyszczenia tymi substancjami gleb i wód, w szczególności pitnych. W związku z nasilającym się zanieczyszczeniem wód i gleb oraz koniecznością zapewnienia ludzkości wody pitnej spełniającej obowiązujące normy

niezbędne zatem staje się zastosowanie procesów oczyszczania i immobilizacji wymienionych substancji. W tym celu najczęściej wykorzystuje się metody oparte na adsorpcji tych zanieczyszczeń, a materiałem najbardziej popularnym w tym obszarze jest węgiel aktywny. Jednakże, biorąc pod uwagę jego rosnącą cenę rynkową należy opracować materiał, który będzie charakteryzował się podobnymi właściwościami, lecz zdecydowanie niższą ceną. W tym miejscu pojawiają się biowęgla.

2.1. Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych

Właściwości biowęgla podobne do właściwości węgla aktywnego skłoniły naukowców do zastosowania tych materiałów do usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z zanieczyszczonych wód i gleb. Najwięcej badań poświęcono pestycydom, herbicydom, wielopierścieniowym węglowodorom aromatycznym, barwnikom oraz antybiotekom [18].

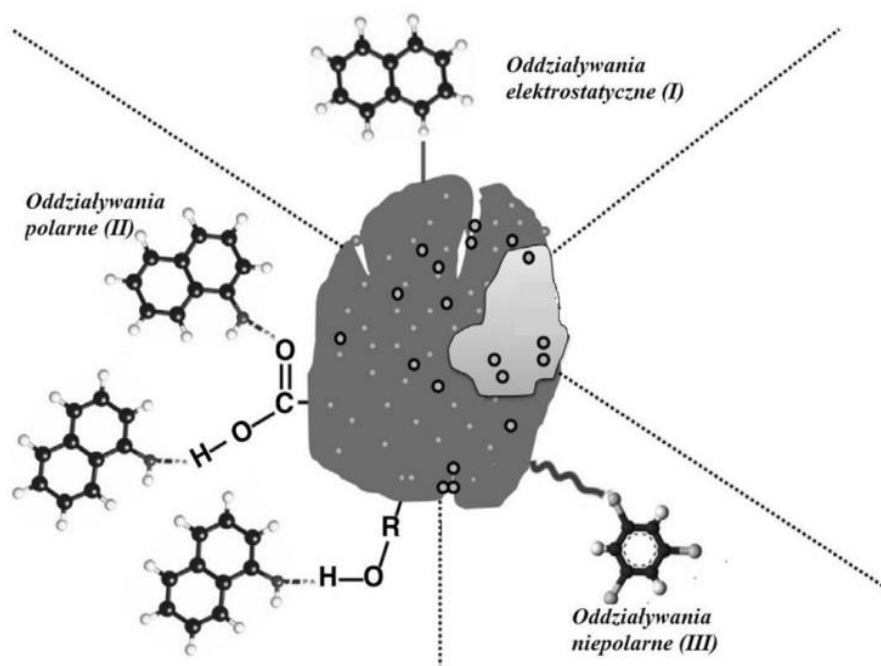
Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych na biowęglach może odbywać się na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych, z grupami polarnymi lub niepolarnymi. Istotnymi parametrami mającymi wpływ na wielkość adsorpcji jest powierzchnia właściwa adsorbentu oraz obecność mikroporów. Udowodniono, iż biowęgla wytworzone w temperaturze wyższej niż 400°C są bardziej efektywne w sorpcji organicznych zanieczyszczeń, ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą i mikroporową strukturę [19]. Polarny charakter powierzchni oraz aromatyczność stanowią ważne cechy biowęgla, które mają bezpośredni wpływ na sorpcję zanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym. Na ogół, piroliza prowadzona w temperaturze wyższej niż 500°C powoduje, iż powierzchnia materiału jest mniej polarna, lecz wykazuje

bardziej aromatyczny charakter ze względu na utratę grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu i wodoru, które pełnią ważne funkcje w adsorpcji substancji organicznych. Związki polarne bowiem są absorbowane przez ugrupowania tlenowe i wodorowe. podczas gdy związki niepolarne sorbowane są w odmiennych warunkach [19].

Elektrostatyczne przyciąganie/odpychanie pomiędzy zanieczyszczeniami organicznymi a powierzchnią biowęgla stanowi kolejny możliwy mechanizm adsorpcji. Powierzchnie materiałów biowęglowych są zwykle naładowane ujemnie, co mogłoby znacznie ułatwić elektrostatyczne przyciąganie dodatnio naładowanych kationowych związków organicznych. W przypadku biowęgla pirolizowanych w wysokich temperaturach obecne są na powierzchni dwa rodzaje grup funkcyjnych, bogate i ubogie w elektrony. Dlatego też są one teoretycznie zdolne do pełnienia funkcji donora jak i akceptora elektronów [20]. Jednakże odpychanie elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowanymi anionowymi związkami organicznymi i powierzchnią biowęgla może promować tworzenie wiązań z udziałem wodoru i zainicjować proces adsorpcji. Ważny udział w sorpcji substancji organicznych mają także właściwości roztworu, jak chociażby pH czy moc jonowa. Udowodniono, iż sorpcja fioletu metylowego gwałtownie rośnie ze wzrostem pH od 7,7 do 8,7 [21]. Spowodowane jest to oddziaływaniem elektrostatycznym pomiędzy barwnikiem a powierzchnią biowęgla, które jest odpowiedzialne za dysocjację grup fenolowych, a tym samym przejście grup OH^- do roztworu i zmianę ładunku powierzchni biowęgla na bardziej ujemny, który sprzyja sorpcji. Podobnie w przypadku mocy jonowej roztworu, wzrost jej wartości

powoduje wzrost pojemności adsorpcyjnej. Jest to efekt pośredni związany z zależnością mocy jonowej od pH roztworu.

Mechanizmy adsorpcji substancji organicznych na biowęglu przedstawione są na Rys.4.



Rysunek 4. Mechanizmy oddziaływania substancji organicznych z powierzchnią biowęglu

Źródło: Opracowanie własne

2.2. Adsorpcja zanieczyszczeń nieorganicznych

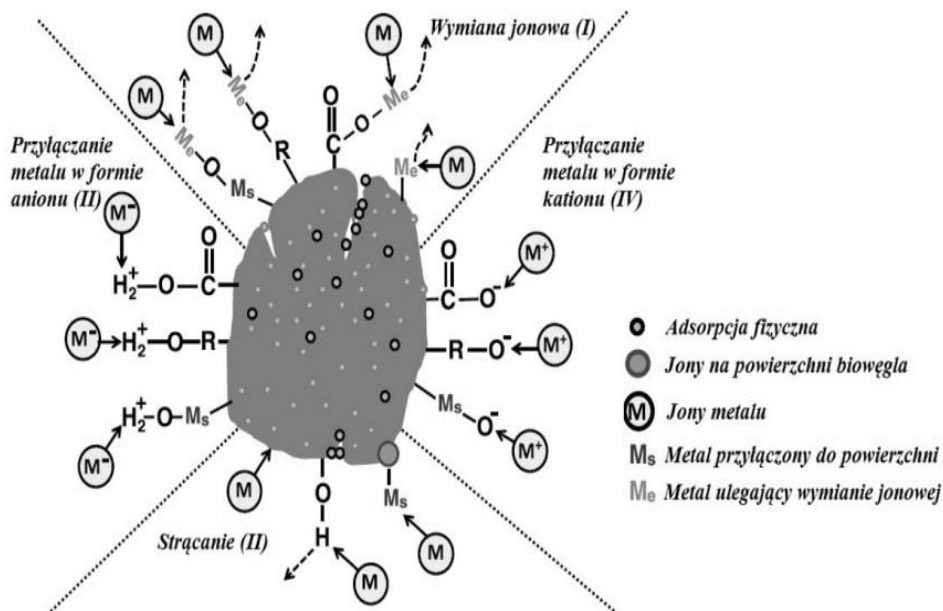
Zanieczyszczenia nieorganiczne, szczególnie metale ciężkie, przedostają się do środowiska głównie z różnych źródeł antropogenicznych, takich jak górnictwo, hutnictwo, metalurgia, elektrownie, ścieki i osady ściekowe oraz produkcja nawozów sztucznych, pestycydów, benzyny ołowiowej czy baterii [22]. W odróżnieniu od zanieczyszczeń organicznych, metale nie ulegają

biodegradacji, a ich biodostępność czyni je toksycznymi w stosunku do organizmów żywych [23]. Dotychczas najczęściej wykorzystywane w procesie usuwania metali z zanieczyszczonych gleb i wód były materiały węglowe [24]. Ostatnio popularnymi materiałami w tym obszarze stały się biowęgla.

Badania wykorzystujące biowęgla do usuwania metali ciężkich w połączeniu z zaawansowanymi technikami spektroskopowymi są szeroko stosowane w celu określenia zdolności adsorpcyjnych tych materiałów w stosunku do jonów metali oraz wyjaśnienia mechanizmów adsorpcji w środowisku wodnym [25]. Przeprowadzono badania dotyczące oceny zdolności adsorpcyjnych biowęgla otrzymanych z różnych rodzajów biomasy w stosunku do jonów Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} oraz Zn^{2+} . Wykazano, że aktywowane biowęgla charakteryzowały się większą pojemnością adsorpcyjną ze względu na ich wysoką powierzchnię właściwą oraz dostępność grup funkcyjnych. Ponadto, materiały wykazywały największe powinowactwo do jonów miedzi, co mogłoby być związane ze zdolnością do tworzenia powierzchniowych kompleksów pomiędzy jonami Cu^{2+} , a grupami tlenowymi obecnymi na biowęgla. Adsorpcja jonów metali jest zależna od pH roztworu wyjściowego, np. udowodniono, iż miedź najchętniej sorbuje się przy pH w zakresie od 6 do 7. Ważnym parametrem jest również promień jonowy kationu metalu, im mniejszy tym większa pojemność adsorpcyjna. Jest to związane z łatwiejszą penetracją porów przez jony o mniejszym promieniu.

Adsorpcja jonów metali ciężkich na biowęglach opisywana jest za pomocą czterech mechanizmów, które obejmują wymianę jonową

(z udziałem jonów Na^+ i K^+), strącanie oraz przyłączanie metalu w formie anionu lub kationu (Rys. 5.)



Rysunek 5. Mechanizmy adsorpcji jonów metali na powierzchni biowęgla

Źródło: Opracowanie własne

W przypadku jonów Cr(VI) proces adsorpcji zachodzi dwustopniowo. W pierwszym etapie dochodzi do wiązania jonów z grupami tlenowymi, po czym następuje redukcja Cr(VI) do Cr(III) . Jest to szczególnie istotne, gdyż w wyniku tego procesu dochodzi jednocześnie do obniżenia mobilności jonów chromu (poprzez wiązanie z powierzchniowymi grupami tlenowymi), a ponadto zmniejsza się jego toksyczność w efekcie redukcji do jonów Cr(III) , który w tej postaci jest zaliczany do mikroelementów [26]. Odmienny efekt obserwuje się w przypadku zastosowania biowęgla do wiązania zanieczyszczeń w wodzie oraz glebie. Badania wykazują, iż zastosowanie biowęgla do gleby spowodowało wzrost mobilności jonów Cu oraz As , podczas

gdy skutecznie udało się immobilizować jony Cd oraz Zn. Zwiększoną mobilność miedzi oraz arsenu tłumaczono wzrostem pH gleby po aplikacji biowęgla, a tym samym zawartości węgla organicznego [27]. Odmienne wnioski wysnuto w przypadku adsorpcji jonów kadmu i cynku, wzrost pH powodował obniżenie ich mobilności.

2.3. Wpływ dodatku biowęgla na biodostępność zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w glebie

Gleby charakteryzują się znacznymi właściwościami adsorpcyjnymi oraz pojemnością kationowymienną CEC (z ang. cation exchange capacity). Adsorpcja metali ciężkich przez gleby i biowęgla wpływająca na ich mobilność i biodostępność była przedmiotem wielu badań [28-35]. Wyniki wykazały, że dodatek biowęgla otrzymanego z pirolizy drzewa do gleby nie ma żadnego znaczącego wpływu na plon kukurydzy, nawet przy najwyższej zastosowanej dawce biowęgla, lecz jego aplikacja spowodowała zmniejszenie stężenia As, Cd i Cu w pędach kukurydzy. Spadek stężenia jonów metali był zależny od ilości dodanego biowęgla, wartości pH gleby i zdolności metalu adsorpcji na powierzchni biowęgla [32]. Gdy do gleby zaaplikowano biowęgiel otrzymany w wyniku pirolizy osadów ściekowych w procesie użyźniania, wykazano że poprawie uległy nie tylko właściwości fizyczne, chemiczne oraz biologiczne gleby, ale również ograniczeniu uległa mobilność metali ciężkich [36]. W swojej ostatniej pracy [37] Beesley i Marmiro wykazali, że istniała zależność między pH, a zawartością kadmu w roztworze glebowym po przepuszczeniu go przez warstwę biowęgla, pokazując, że wzrost pH powoduje ograniczenie mobilności tego pierwiastka, biorąc pod uwagę wysokie stężenie rozpuszczalnego Cd w glebie.

Sorpcja antropogenicznych hydrofobowych związków organicznych (HOC) (np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), pestycydy i herbicydy) w glebie i osadach, jest na ogół opisywana w oparciu o dwa współistniejące i równocześnie zachodzące procesy, absorpcję na amorficznej materii organicznej (NOM) oraz adsorpcji na naturalnie występującym biowęglu [38]. Wykazano, iż w porównaniu do NOM, biowęgle (w tym sadza) na ogół charakteryzują się od 10 do 1000-krotnie wyższą pojemnością sorpcyjną w stosunku do substancji tego typu [39]. Szacuje się, że biowęgle mogą wychwycić około 80-90% HOC znajdujących się w glebach i osadach, nawet będących na śladowym poziomie stężeń [38]. Dlatego należy się spodziewać, iż aplikacja BC do gleby relatywnie poprawi jej całkowite zdolności sorpcyjne [40], a w konsekwencji wpłynie na toksyczność, mobilność i biodostępność zanieczyszczeń śladowych, które są już obecne w glebie. Zwiększona pojemność sorpcyjna iłu w stosunku do fenantrenu [41], anionowych i kationowych [42] herbicydów została do tej pory opisana w przypadku zastosowania biowęgla otrzymanego z pozostałości z upraw pszenicy i ryżu. Mimo, że wciąż niewiele wiadomo o mechanizmie sorpcji na biowęglach w skali mikro [43] w glebach i osadach, sugerowano, iż mechanizm różni się od tradycyjnego modelu sorpcji na NOM i że jest procesem o ograniczonej odwracalności. Wykazano, że adsorpcja na biowęglach silnie zależy od stężenia adsorbentu [44], tj. powinowactwo jonów metalu do powierzchni biowęgla zmniejsza się wraz ze zwiększeniem stężenia substancji rozpuszczonej.

Biowęgle są aplikowane do gleby między innymi w celu jej nawożenia. Dodatek biowęgla może również spowodować

zmniejszenie toksycznych składników obecnych w glebie. Ostatnie badania wykazały, że BC jest w stanie zaabsorbować i zaadsorbować metale ciężkie, takie jak ołów, kadm, nikiel i niektóre zanieczyszczenia organiczne, które mogą być szkodliwe dla człowieka, roślin i zwierząt [45]. Dlatego można oczekiwać, że dodatek biowęgla do gleby w celu poprawy jej ogólnej zdolności adsorpcyjnej wpływa także na toksyczność zawartych w niej składników, poprzez zmniejszenie mobilności i wydzielania metali lub związków organicznych.

Biorąc pod uwagę wyniki ostatnio przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że jony metali są silnie adsorbowane na specyficznych miejscach aktywnych zawierających na powierzchni biowęgla fenolowe i karboksylowe grupy funkcyjne [46]. Zastosowanie biowęgla do oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie, np. ołów, opiera się na wypieraniu jonów obecnych na powierzchni biowęgla i zastępowanie ich jonami ołowiu obecnymi w roztworze. To sugeruje potencjalną korelację między zawartością BC i jego potencjałem do remediacji metali [46].

3. Wnioski

1. BC mogą być otrzymywane z różnych materiałów, np. osadów ściekowych, pozostałości z biogazowni, roślin energetycznych, odpadów organicznych itd., w procesie pirolizy.
2. Rodzaj surowca oraz warunki procesu pirolizy determinują właściwości fizykochemiczne otrzymanego materiału.
3. Biowęgla charakteryzują się heterogeniczną, często aromatyczną strukturą oraz zazwyczaj pH większym niż 7. Ponadto, wykazują wysoką zawartość C, O, S w swoim składzie.

4. Charakterystyka BC (np. skład chemiczny, fizykochemia powierzchni, wielkość oraz rozkład porów) determinuje mechanizm remediacji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w glebie i roztworze.
5. Powierzchnia biowęgla wykazuje powinowactwo zarówno do zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, dzięki czemu może adsorbować oba typy substancji. Dodatek biowęgla ogranicza ich mobilność, toksyczność oraz biodostępność.
6. Adsorpcja związków organicznych i nieorganicznych może przebiegać według różnych mechanizmów.

Literatura:

1. Lehmann J., Joseph S.,: *Biochar for environmental management: an introduction*. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscans, UK, 2009, str. 1–12.
2. Shackley S. et al.,: *Sustainable gasification-biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part 1: Context, chemical properties, environmental and health and safety issues*, Energy Policy 42, 2012, str. 49–58.
3. Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Dias, I., *Biochar application to soils. A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions*. European Commission, 2010, Italy.
4. IBI, 2012. *Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil*, International Biochar Initiative, April 2012.

5. Ahmad M. et al., Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere* 99, 2013, str. 19 – 33.
6. Mohan D. et al.,: *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*. *Energy Fuels* 20, 2006, str. 848–889.
7. Brown R.,: *Biochar production technology*. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscans, UK, 2009, str. 127–146.
8. Sohi, S. et al.,: *Biochar's roles in soil and climate change: a review of research needs*. CSIRO Land and Water Science Report 05 (09), 2009, str. 64-68.
9. Lehmann J. et al., 2002, *Slash-and-char: a feasible alternative for soil fertility management in the Central Amazon?* In: 17th World Congress of Soil Science, August, Thailand, str. 14–21.
10. Lehmann J. et al.,: *Biochar effects on soil biota – a review*, *Soil Biology & Biochemistry*, 43, 2011, str. 1812–1836.
11. Enders A. et al.,: *Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance*, *Bioresource Technology* 114, 2012, str. 644–653.
12. Barrow C.J.,: *Biochar: potential for countering land degradation and for improving agriculture*, *Applied Geography* 34, 2012, str. 21–28.
13. Singh B.P. et al.,: *Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature*, *Environmental Science & Technology* 46, str. 11770–11778.
14. Ahmad, M. et al., 2012c, *Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 2012, str. 198–204.

15. Zheng L., Dang Z., Yi X., Zhang H.,: *Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk*, Journal of Hazardous Materials, 176, 2010, str. 650–656.
16. Athar M., Vohora S. B.,: *Heavy Metals and Environment*, Wiley Eastern Ltd., New Age International publishers Ltd., New Delhi, 1995.
17. Xu T. et al.,: *Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil*, Science of the Total Environment 414, 2012, str. 727–731.
18. Ahmad, M., Moon, D.H., Lim, K.J., Shope, C.L., Lee, S.S., Usman, A.R.A., Kim K.R., Park, J.H., Hur, S.O., Yang, J.E. and Ok, Y.S.,: *An assessment of the utilization of waste resources for the immobilization of Pb and Cu in the soil from a Korean military shooting range*, Environmental Earth Sciences, 67, 2012, str. 1023-1031.
19. Sun K. et al.,: *Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars*, Bioresource Technology 118, 2012, str. 120–127.
20. Xu R.K. et al.,: *Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues*, Bioresource Technology 102, 2011, str. 10293–10298.
21. Lim J.E. et al.,: *Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil*, Environmental Earth Sciences 69, 2013, str. 11–20.
22. Zhang X. et al.,: *Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants*, Environmental Science and Pollution Research, 2013.

23. Park J.H. et al.,: *Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals*. Plant Soil 348, 2011, str. 439–451.
24. Ippolito J.A. et al.,: *Macroscopic and molecular investigations of copper sorption by a steam-activated biochar*, Journal of Environmental Quality 41, 2012, str. 150–156.
25. Wang X.S. et al.,: *Removal of Cr(VI) with wheat-residue derived black carbon: reaction mechanism and adsorption performance*, Journal of Hazardous Materials 175, 2010, str. 816–822.
26. Beesley L. et al.,: *Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil*, Environmental Pollution 158, 2010, str. 2282–2287.
27. Dong X.L., Ma L.Q., Y.C. Li Y.C.,: *Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing*, Journal of Hazardous Materials, 2011, str. 190, 909.
28. Ahmad M., Lee S.S., Yang J.E., Ro H-M., Lee Y.H.,. Ok Y.S.,: *Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 79, 2012, str. 225-231.
29. Rhodes A.H., Carlin A., Semple T.K.,: *Impact of black carbon in the extraction and mineralization of phenanthrene in soil*, Environmental Science & Technology 42(3), 2008, str. 740-745.
30. Yu X.Y., Ying G.G., Kookana R.S.,: *Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil*, Chemosphere, 76 (5) 2009, str. 665-671.

31. Namgay T., Singh B., Singh B.P.,: *Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize*, Australian Journal of Soil Research. 48 , 2010, str. 638–647.
32. Karami N., Clemente R., Moreno-Jiménez E., Lepp N.W., Beesley L.,: *Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass*, Journal of Hazardous Materials, 191 (1), 2011, str. 41-48.
33. Denyes M.J., Langlois V.S., Rutter A., Zeeb B.A.,: *The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to Cucurbita pepo and Eisenia fetida*, Science of the Total Environment, 437, 2012, str. 76-82.
34. Khan S., Wang N., Reid B.J., Freddo A., Cai C.,: *Reduced bioaccumulation of PAHs by Lactuca sativa L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar*, Environmental Pollution, 175, 2013, str. 64-68.
35. Uchimiya M., Lima J.M., Klasson K.T., Chang S.C., Wartelle L.H., Rodgers J.E., *Immobilization of Heavy Metal Ions (Cu-II, Cd-II, Ni-II, and Pb-II) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58, 2010, str. 5538-5544.
36. Beeseley L., Marmiroli M., *The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar*, Environmental Pollution, 159, 2011, str. 474-480.
37. Cornelissen G., Breedveld G.D., Kalaitzidis S., Christianis K., Kibsgaard A., Oen A.M.P.,: *Strong sorption of native PAHs to pyrogenic and unburned carbonaceous geosorbents in sediments*, Environmental Science & Technology, 40 (4) 2006, str. 1197-1203.

38. Gustafsson O., Bucheli T.D., Kukulska Z., Anderson M., Largeaw C., J.N. Rouzard, C.M. Reddy, T.I.: Eglinton, *Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments*, Global Biogeochemical Cycles , 15, 2001, str. 881-890.
39. Cao R., Lou L., Xu T., Duan D., Ying C.,: *Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil*, Science of The Total Environment , 414, 2012, str. 727–731.
40. Gao B., Yao Y., Chen H., Jiang L., Inyang M., Zimmerman A.R., Cao X., Yang L., Xue Y., Li H.,: *Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation*, Journal of Hazardous Materials, 2012, str. 209-210.
41. Sheng G.D., Zhou Z., Zhong Z., Qiu Y.,: *Adsorption Behaviour of Pymetrozine by Four Kinds of Biochar from Aqueous Solution*, Bioresource. Technology., 100, 2009, str. 5348-5356.
42. Chun, Y., Sheng, G.Y., Chiou, C.T., Xing, B.S.: *Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars*, Environmental Science & Technology 38, 2004, str. 4649–4655.
43. Mohan L. Jr, Pittman C.U., Bricka M., Smith F., Yancey B., Mohammed J., Steele P.H., Alanxendra-Franco M.F., Gomez-Serrano V., Gong H., H. J.: *Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production*, Journal of Colloid Interface Science, 310(1), 2007, str. 57-73.
44. Ameloot N., Neve D.S, Jegajeevagan K., Yildiz G., Buchan D., Funkuin N.Y., Prins W., Bouckaert L., Sleutel S.,: *Effects of amendment of different biochars on soil enzyme activities related to*

- carbon mineralisation, Soil Biology & Biochemistry* 57, 2013, str. 401–410.
45. Obemah D.N., Zhao B.W., *Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview*, Advances in Materials Science and Engineering, 2014, str. 32-44.
46. Chen X., Chen G., Chen L., Chen Y., Lehmann J., McBride B.M.,: *Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution*, Bioresource Technology, 102 (19), 2011, str. 8877-8884.

mgr Marzena Cejner¹⁾, mgr Aleksandra Bogusz²⁾
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii
¹⁾Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
²⁾Zakład Chemii Środowiskowej
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3 20-031 Lublin
¹⁾marzena.cejner@wp.pl

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe w ochronie środowiska: synteza, charakterystyka i zastosowanie

*Ordered mesoporous silica materials in environmental
protection: synthesis, characterization and application*

Słowa klucze:*uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe,
ekstrakcja do fazy stałej, adsorpcja*

Keywords:*ordered mesoporous silica materials, solid phase extraction, adsorption*

Streszczenie: W pracy przedstawiono przegląd danych literaturowych dotyczących uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych (OMSs). Omówiono sposoby otrzymywania różnych grup OMSs oraz metody ich modyfikacji. W publikacji przedstawiono także przegląd potencjalnych zastosowań mezoporowatych materiałów krzemionkowych, do których należą przede wszystkim ekstrakcja do fazy stałej oraz kataliza. Skupiono się na omówieniu zastosowań OMSs w celu oczyszczania próbek środowiskowych z jonów metali ciężki oraz toksycznych związków poprzez sorpcję na uporządkowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych, a także wykorzystania uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych w produkcji czujników chemicznych.

1. Wstęp

Jednym z ważnych nurtów w ochronie środowiska jest projektowanie oraz synteza nowych materiałów wykorzystywanych

w procesach adsorpcji oraz katalizy. Adsorpcja środowiskowa, w przeciwieństwie do tradycyjnej adsorpcji przemysłowej, ma na celu wychwycenie śladowych ilości docelowych związków, spośród wieloskładnikowych i skomplikowanych układów. Dodatkowo substancje matrycowe często znajdują się na znacznie wyższym poziomie stężeń niż składnik, który ma zostać zaadsorbowany, w związku z tym wciąż poszukuje się materiałów o wysokiej selektywności, które jednocześnie nie będą stwarzały zagrożenia dla środowiska naturalnego. Selektywna adsorpcja jest także niezbędna w trakcie skomplikowanych procesów katalizy środowiskowej. Zarówno podczas adsorpcji, jak i katalizy środowiskowej szerokie zastosowanie znajdują uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe (ang. *Ordered Mesoporous Silica, OMSs*).

Mezoporowate materiały krzemionkowe są to materiały zsyntezowane na bazie krzemionki charakteryzujące się rozwiniętą powierzchnią właściwą i dużą porowatością. Występowanie dobrze rozwiniętej struktury kanałów wynika z obecności mezoporów i mikroporów o zróżnicowanej wielkości. Niezwykle ważną zaletą mezoporowatych materiałów krzemionkowych jest prosty proces syntezy z użyciem nietoksycznych i szeroko dostępnych odczynników. Ponadto podczas procesu syntezy łatwo można wpływać na rozmiary i jednorodność ich porów poprzez zmianę odpowiednich parametrów (np. temperatura, czas starzenia). Dzięki temu możliwe jest uzyskanie dużej powierzchni oddziaływania z analitami, co powoduje, że OMSs są bardzo dobrymi adsorbentami. Dodatkowo mezoporowate materiały krzemionkowe charakteryzują się wysoką stabilnością termalną i hydrotermalną. Kolejnym atutem tych materiałów jest możliwość

przeprowadzenia procesu modyfikacji ich powierzchni poprzez przyłączenie do ich struktury organicznych lub nieorganicznych grup funkcyjnych. Działanie to zmienia ich właściwości powierzchniowe i chemiczne, a zastosowanie odpowiednich grup funkcyjnych zwiększa selektywność i powinowactwo w stosunku do określonego związku/jonu. Dzięki temu materiały te mogą być wykorzystywane do selektywnej adsorpcji związków o zróżnicowanym charakterze [1,2].

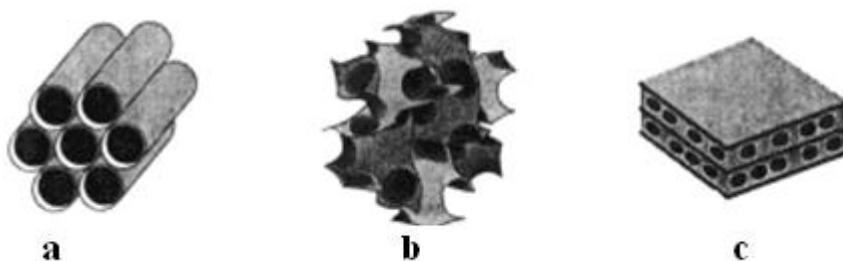
2. Główne grupy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych

Wyróżnić można kilka grup uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, które różnią się między sobą właściwościami, strukturą oraz parametrami prowadzonej syntezy. Najczęściej stosowanymi i najlepiej poznanymi OMSs są materiały z grup M41S (*Silica Materials*) oraz SBA (*Santa Barbara Amorphous*). Do mniej popularnych grup uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych należą materiały typu KIT (*Korea Advanced of Science and Technology*), HMS (*Hexagonal Mesoporous Silica*), FSM (*Folded Sheet Silica*) oraz MMS (*Mesoporous Molecular Sieves*).

Po raz pierwszy otrzymanym uporządkowanym mezoporowatym materiałem krzemionkowym był materiał typu MCM-41 (*Mobil Composition of Mater*), którego struktura przedstawiona jest na Rysunku 1a. Został on zsyntezowany przez pracowników firmy Mobil w połowie lat 80 XX wieku. MCM-41 należy do grupy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych M41S, posiada uporządkowane i systematycznie powtarzające się, heksagonalnie ułożone pory, średnica od 15 do 100 Å oraz dużą powierzchnią właściwą rzędu

$700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [1]. Źródłem krzemionki wykorzystywanym podczas syntezy tego materiału jest tetraetoksylan (TEOS) lub tetrametoksylan (TMOS).

Kolejnym materiałem z grupy M41S jest materiał typu MCM-48 (Rys. 1b.). Charakteryzuje się on trójwymiarową strukturą regularną, posiada wąski rozkład porów oraz powierzchnię właściwą rzędu $1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. W przeciwieństwie do materiału typu MCM-41, MCM-48 posiada nieuporządkowane mikropory o średnicy od 0,5 do 0,8 nm, które stanowią połączenie mezoporowatych kanałów [1, 3]. Nieco mniej popularnym materiałem z rodziny M41S jest materiał typu MCM-50 (Rys. 1c.) o budowie lamelarniej. Posiada on strukturę warstwową o niewielkich odległościach między płaszczyznami. Dodatkowo charakteryzuje się niską odpornością hydrotermiczną [4].



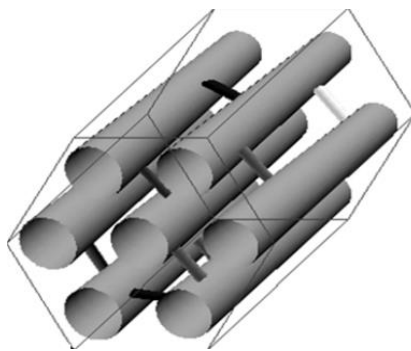
Rysunek 1. Struktura materiału a.) MCM41, b.) MCM48, c.) MCM50

Źródło: [5]

Drugą dużą i dobrze poznaną grupą OMSs są materiały typu SBA, które zostały otrzymane ponad dekadę później niż materiały M41S. Najbardziej popularnym przedstawicielem tej rodziny jest SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous No. 15*). Materiał ten posiada szereg zalet takich jak duża powierzchnia właściwa, wysokie uporządkowanie struktury,

wielkość porów w zakresie od 5 do 30 nm, możliwość regulacji wielkości porów podczas syntezy, prosta i niekosztowna metoda otrzymywania, duża stabilność hydrotermiczna i termiczna oraz, co warto podkreślić, nietoksyczny charakter [1, 6-8]. SBA-15 ma heksagonalną strukturę mezoporów oraz mikropory, które są połączeniami pomiędzy sąsiadującymi uporządkowanymi porami głównymi i stanowią 70% porowatości [9]. Otrzymywanie materiałów typu SBA-15 opiera się na wykorzystaniu amfifilowych kopolimerów trójblokowych typu PEO-PPO-PEO, które zbudowane są z tlenków etylenu (EO) i tlenków propylenu (PO). W wyniku regulacji warunków syntezy t.j. temperatury czy czasu starzenia roztworu reakcyjnego, można wpływać zarówno na grubość ścian oraz wielkości rozkład porów [8].

Mniej znanym materiałem wchodzącym w skład rodziny SBA jest SBA-16 (*Santa Barbara Amorphous No.16*). Materiał ten posiada sześcienną sieć uporządkowanych mezoporów. Dużą zaletą SBA-16 jest wysoka stabilność termalna i hydrotermalna oraz struktura która umożliwia dobry kontakt porów z cząsteczkami adsorbentu. Do syntezy tego materiału wykorzystuje się niejonowe środki powierzchniowo czynne oraz TEOS jako źródło krzemionki [10].



Rysunek 2. Struktura materiału SBA-15

Źródło: [11]

3. Synteza uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych

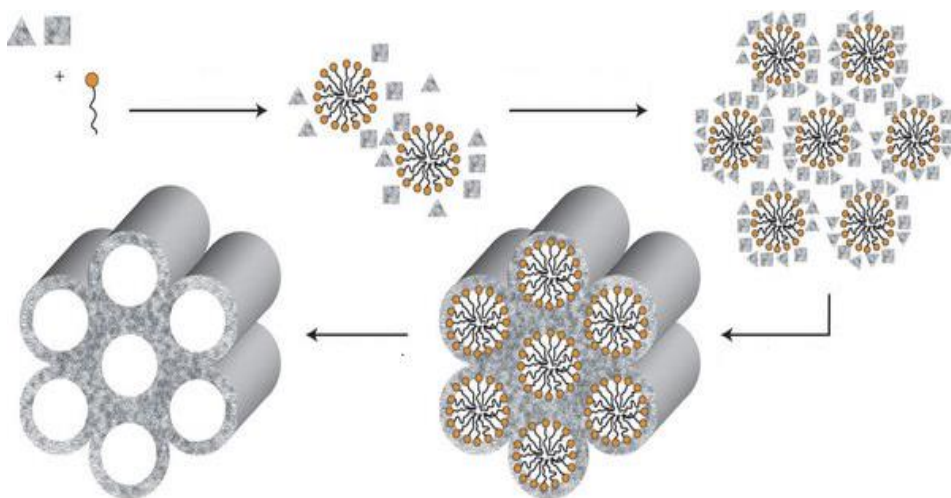
Metoda otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych oparta jest na pięcioetapowym procesie zol-żel, połączonym z etapem odwzorowania (ang. *Templating*). Proces odwzorowania przeprowadzany jest w celu uzyskania wysokiego uporządkowania struktury. Polega on na tworzeniu, powyżej pewnego stężenia, miceli środków powierzchniowo czynnych, na których następnie nagromadzają się monomery krzemionkowe. Po syntezie usuwa się organiczną matrycę, co powoduje powstanie materiału o regularnie uporządkowanych porach o określonej wielkości, zależnej od rozmiarów usuniętego szablonu.

Pracownicy firmy Mobil Oil proponują dwa mechanizmy syntezy prowadzące do utworzenia fazy ciekłokrystalicznej. Pierwszym z nich jest mechanizm LCT (*Liquid Crystal Templating*), według którego cylindryczne micelle ulegają samoorganizacji tworząc heksagonalną ciekłą strukturę, która jest obudowywana monomerami krzemionkowymi. Drugi mechanizm opiera się na założeniu, że krzemionka ulega polimeryzacji na przypadkowo rozmieszczonych prętach micelarnych, które następnie porządkują się, w wyniku czego powstaje heksagonalna faza ciekłokrystaliczna. Mechanizm syntezy według obu mechanizmów zaproponowany został dla materiału krzemionkowego MCM-41 [9].

Proces syntezy zol-żel składa się z pięciu głównych etapów do których zaliczyć można:

- hydrolizę – jest to szereg odwracalnych reakcji grup alkoksylowych cząsteczek monomeru z wodą,

- kondensację – heterokondensację grup alkoksylowych z grupami silanowymi lub homokondensację grup silanolowych,
- żelowanie – polega na wzajemnym oddziaływaniu cząstek zolu, co skutkuje powstaniem żelu. Etap ten przeprowadza się przy niskich wartościach pH, aby zwiększyć produkcję grup hydroksylowych i spowolnić etap kondensacji. Sprzyja to powstawaniu materiałów o wysokim uporządkowaniu,
- starzenie – jest to najważniejszy etap syntezy OMSs, ponieważ zastosowane w tym etapie parametry decydują o strukturze i porowatości uzyskanego materiału,
- suszenie – polega na usunięciu pozostałości nieprzereagowanych resztek monomerów, alkoholu i wody. W tym etapie masa produktu syntezy może zmniejszyć się nawet o 95 % [9, 12].



Rysunek 3. Schemat syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych

Źródło: [13]

Podczas syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych niezwykle ważnym etapem, zapewniającym dużą porowatość uzyskanych produktów końcowych, jest usunięcie z ich struktury środków powierzchniowo czynnych. Dwie główne metody wykorzystywane do usunięcia organicznych szablonów to kalcynacja i ekstrakcja rozpuszczalnikiem. Kalcynacja polega na rozkładzie termicznym zastosowanych środków powierzchniowo czynnych w zakresie temperatur 200-700 °C. Zazwyczaj przeprowadza się ją w powietrzu lub tlenie. Metodę tą można zastosować tylko gdy materiał krzemionkowy jest odporny na działanie wysokich temperatur, w innym przypadku może dojść do kurczenia lub niszczenia jego struktury. Właściwości otrzymanych uporządkowanych materiałów krzemionkowych, oprócz temperatury i rodzaju użytego gazu, zależą także od masy próbki, przepływu gazu, stężenia utleniacza i szybkości ogrzewania.

Drugą metodą usuwania organicznych matryc jest ekstrakcja rozpuszczalnikiem. W przeciwieństwie do kalcynacji proces ten przeprowadza się w niskich temperaturach, co umożliwia odzysk i ponowne zastosowanie surfaktantu, ponieważ nie ulega on rozpadowi. Ekstrakcja rozpuszczalnikiem wykorzystywana jest podczas syntezy hybrydowych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, ponieważ w przeciwieństwie do kalcynacji nie powoduje całkowitej degradacji mostków siloksanowych. Szczególną odmianą ekstrakcji rozpuszczalnikiem jest ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym. W tym przypadku usunięcie organicznego szablonu możliwe jest w niskich temperaturach bez uszkodzenia właściwości strukturalnych materiału. Poza tym mała lepkość i gęstość oraz duża szybkość dyfuzji

płynów nadkrytycznych umożliwia większy przepływ masy co korzystnie wpływa na czas procesu. Najczęściej stosowanym płynem w stanie nadkrytycznym jest dwutlenek węgla, ponieważ ma niskie parametry krytyczne, jest tani i nietoksyczny. Ponadto proces ekstrakcji środków powierzchniowo czynnych ze struktury OMSs przyspiesza działanie promieniowania mikrofalowego [1].

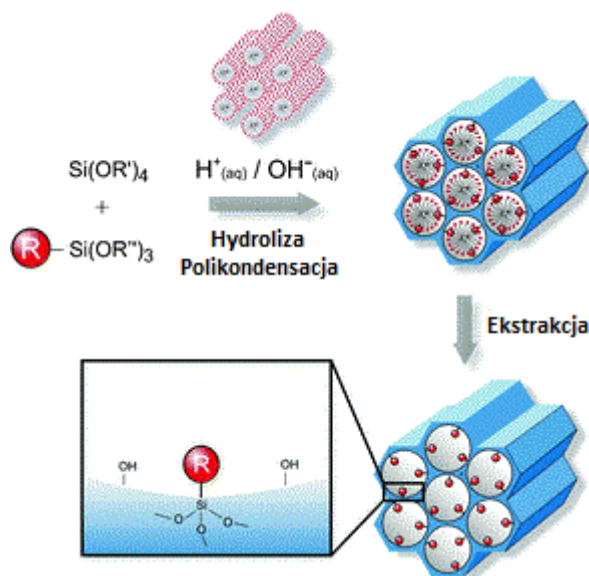
4. Modyfikacja uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych

W celu poprawienia właściwości i zwiększenia możliwości zastosowań mezoporowatych materiałów krzemionkowych jako selektywnych adsorbentów i katalizatorów, przeprowadza się modyfikację ich powierzchni grupami o pożądanych właściwościach. Proces ten polega na włączeniu grup organicznych (np. łańcuchy alkilowe, grupy funkcyjne, rodniki aromatyczne) w strukturę porowatych materiałów. Modyfikacja OMSs może zostać przeprowadzona w dwojaki sposób, poprzez współkondensację lub grafting [9].

Współkondensacja (ang. *co-condensation*) jest to metoda modyfikacji powierzchni uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, którą można przeprowadzić w jednym kroku z etapem samej syntezy. Polega ona na wprowadzeniu zmodyfikowanych trialkoksysilanów i tetraalkoksysilanów do zolu w obecności środków powierzchniowo czynnych. W zależności od rodzaju podstawnika metoda współkondensacji może prowadzić do otrzymania materiałów o zróżnicowanych właściwościach powierzchniowych. Najczęściej stosowanym przedstawicielem modyfikowanych prekursorów jest metylotrietoksysilan, dla którego w środowisku kwaśnym reakcja

hydrolizy i kondensacji zachodzi bardzo szybko. Jednak w trakcie współkondensacji proces żelowania jest znacznie trudniejszy niż w przypadku roztworu zawierającego tylko tetraalkoksylan (TMOS/TEOS) [14].

Modyfikacja powierzchni na drodze współkondensacji posiada liczne zalety. Główną z nich jest możliwość jednorodnego rozłożenie grup funkcyjnych w strukturze modyfikowanego produktu końcowego. Ponadto, czas prowadzenia procesu jest stosunkowo krótki, ze względu na połączenie etapu syntezy i modyfikacji. Dodatkowo do usuwania środka powierzchniowo czynnego stosowane są metody ekstrakcyjne, które zapobiegają uszkodzeniom jego struktury. Pozwala to na wielokrotne stosowanie środków powierzchniowo czynnych, a tym samym obniża koszty syntezy i zmniejsza ryzyko zanieczyszczeń środowiska [1, 14]. Niestety, proces współkondensacji posiada także pewne wady, główną z nich jest obniżenie uporządkowania mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Ponadto duże stężenie trialkoksylanów może powodować uprzywilejowanie reakcji homokondensacji, zakłócając współkondensację obu prekursorów krzemionki. Dzieje się tak ze względu na różnice w szybkościach reakcji hydrolizy i kondensacji obu procesów. Duża ilość grup organicznych na powierzchni otrzymywanych materiałów może także powodować pogorszenie właściwości strukturalnych materiału np. redukcję średnicy porów czy obniżenie powierzchni właściwej. Dodatkowo w procesie współkondensacji usunięcie środków powierzchniowo czynnych ze struktury materiału może być nie całkowite [14].

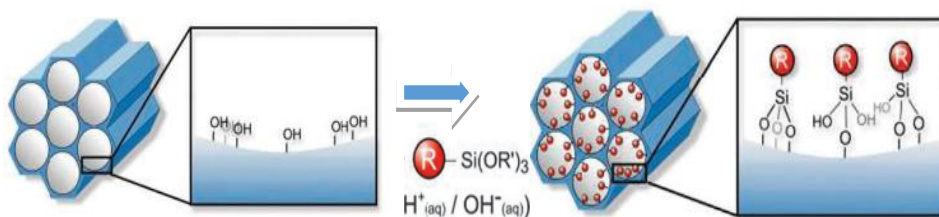


Rysunek 4. Schemat obrazujący metodę współkondensacji. $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}-\text{R}$ modyfikowany trialkoksylan, R - organiczna grupa funkcyjna

Źródło: [15]

Grafting (ang. *grafting*) jest metodą po syntezowej modyfikacji (ang. *post synthesis*) uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. W związku z tym synteza oraz modyfikacja to dwa oddzielne etapy otrzymywania modyfikowanych OMSs. Funkcjonalizacja powierzchni porów opiera się na reakcji kondensacji wolnych grup silanolowych materiału krzemionkowego z grupą alkoksylanową modyfikowanego prekursora. Metoda ta nie powoduje dużych zmian w pierwotnej strukturze mezoporowatej krzemionki, jednak przyłączenie grup organicznych wewnątrz porów wpływa na zmniejszenie ich objętości, co prowadzi do zmniejszenia stopnia porowatości całego materiału krzemionkowego. Grafting powoduje, że ilość grup modyfikujących w kanałach jest mała, a struktura materiału nie jest jednorodna w całej objętości. Dużą przewagą tej metody jest to,

że modyfikacji ulega materiał dokładnie oczyszczony ze związków powierzchniowo czynnych [14].



Rysunek 5. Schemat obrazujący metodę graftingu. $(R'O)_3Si-R$ - modyfikowany trialkoksylan, R - organiczna grupa funkcyjna

Źródło: [15]

5. Zastosowanie uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych

Mezoporowate materiały krzemionkowe ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą i porowatość, wysoką stabilność hydrotermalną oraz łatwość modyfikacji powierzchni, znajdują szerokie zastosowanie w obszarach technologicznych i przemysłowych, w tym także w ochronie środowiska. Obecność wysoce rozwiniętej struktury porów umożliwia wykorzystanie tych materiałów przede wszystkim w procesach adsorpcji, katalizy oraz produkcji czujników chemicznych [2].

5.1. Adsorpcja

Modyfikowane uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe charakteryzują się zdolnością do adsorpcji lotnych związków organicznych, biomolekuł i jonów metali ciężkich, dzięki czemu mogą być wykorzystywane w procesie oczyszczania powietrza, wód gruntowych i powierzchniowych, ścieków i gleb [9, 16].

Zhao i współpracownicy [17] wykazali, że materiał krzemionkowy MCM-41 w porównaniu z zeolitami czy też węglami aktywnymi ma dużo większe powinowactwo względem lotnych i toksycznych związków organicznych takich jak: benzen, tetrachlorek węgla i n-heksan. Także materiały typu SBA są wysoce selektywne względem benzenu [18-19]. Badania te pozwoliły na konstrukcję mikrofluidalnego systemu zawierającego uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe, które umożliwiały detekcję benzenu nawet na poziomie 100 ppb w obecności innych związków (np. toluenu i o-ksylenu) [20]. Ponadto OMSs wykazują zdolności adsorpcyjne także względem innych węglowodorów i ich pochodnych. Newalkar i współpracownicy [21, 22] analizowali adsorpcję węglowodorów lekkich takich jak metan, etan, propan, etylen, propylen i acetylen. Zastosowane uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe w badanych warunkach charakteryzowały się wyższą pojemnością adsorpcyjną względem węglowodorów o nienasyconych łańcuchach węglowych. Materiały krzemionkowe mogą być wykorzystywane także do zatrzymywania nieorganicznych zanieczyszczeń gazowych. Przykładem takiego zastosowania jest użycie materiału typu MCM-48 modyfikowanego grupami aminowymi i MCM-41 modyfikowanego polietyloiminami do adsorpcji siarkowodoru.

Materiały krzemionkowe ze względu na swoją strukturę mają zdolność do zatrzymywania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Jednym z ich głównych zastosowań jest adsorpcja jonów rtęci z próbek wody [16]. Stosowanym w tym celu materiałem krzemionkowym był MCM-41 modyfikowany grupami merkaptopropylowymi. Jego pojemność sorpcyjna dla rtęci wynosiła $505 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, a woda oczyszczona

za pomocą tego sorbentu spełniała wymagania wody pitnej [23].

Do adsorpcji rtęci stosowano także materiały MCM-48 i SBA-15 modyfikowane 1-allylo-3-propylotiomocznikiem i benzoilotiomocznikiem. Funkcjonalizacja powierzchni sorbentów tymi grupami skutkowała wzrostem pojemności adsorpcyjnej oraz poprawą powinowactwa uzyskanych materiałów do jonów rtęci. Wykazano, że upakowanie jonów rtęci z analizowanych roztworów wodnych na tych sorbentach wynosi 5-7 mmol Hg/g [16].

Modyfikowane materiały krzemionkowe są stosowane także w celu adsorpcji innych jonów metali ciężkich. Opracowane zostały także metody usuwania jonów Ni(II), Cu(II) i Co(II) z roztworów wodnych za pomocą MCM-41[24]. Odpowiednia modyfikacja powierzchni materiałów krzemionkowych umożliwia także adsorpcję jonów metali toksycznych takich jak arsen lub chrom, które często tworzą aniony tlenowe w wodach gruntowych lub ściekach [9]. Materiały wykorzystywane do adsorpcji tych anionów zostały zsyntezowane między innymi przez grupę badawczą Yoshitake [25]. Przeprowadzili oni proces funkcjonalizacji powierzchni materiałów z grup MCM i SBA za pomocą grup aminowych. Tak modyfikowane sorbenty wykazały dużą zdolność adsorpcyjną dla arsenianów i chromianów w warunkach kwaśnych, jakie panują w wodach.

5.2. Kataliza

Duża powierzchnia właściwa i wysoka odporność hydrotermiczna mezoporowatych materiałów krzemionkowych pozwala na zastosowanie ich jako nośników katalizatorów. W tym celu należy przeprowadzić modyfikację ich struktury, ponieważ materiały czysto krzemionkowe nie

posiadają właściwości utleniająco-redukujących i odpowiedniej kwasowości [9].

Materiały krzemionkowe z grupy SBA wykorzystano jako katalizatory w reakcji epoksydacji olefin w obecności nadtlenu wodoru jako utleniacza. Jednak do przeprowadzenia tego procesu konieczne było użycie metali przejściowych i zapewnienie środowiska silnie zasadowego, co wpływało na mały odzysk katalizatora oraz zanieczyszczenie środowiska [26]. W związku z tym Yuan i współpracownicy [27] opracowali nową metodę epoksydacji olefin za pomocą H_2O_2 . Procedura ta opierała się na wykorzystaniu materiału SBA-15 jako nośnika dla katalizatora, który miał formę cieczy jonowej (stopionej soli). Proces ten dzięki łatwości oddzielenia katalizatora, umożliwił zastosowanie katalizy heterogenicznej w przemyśle.

Modyfikacja powierzchni materiałów krzemionkowych atomami metali powoduje, że stają się one atrakcyjnymi stałymi katalizatorami. Właściwości strukturalne i fizykochemiczne takich katalizatorów zależą od metody ich syntezy. Tego typu materiały można otrzymać metodą współkondensacji lub za pomocą modyfikacji po syntezie ich powierzchni. Hu i współpracownicy [28] zsyntezowali materiał SBA-15 modyfikowany atomami Co, który wykorzystali do degradacji fenolu w roztworach wodnych. Badania struktury otrzymanego materiału wykazały, że Co znajdował się zarówno w porach, jak i na powierzchni materiału. Znaczny wzrost aktywności i wydajności katalizatora spowodowany jest wprowadzeniem w jego strukturę dwóch lub trzech heteroatomów jednocześnie. Celleja i współpracownicy [29] zsyntezowali bimetaliczny materiał Cr/Al-SBA-15, który wykazywał kilkakrotnie większą aktywność niż katalizator Philipsa (Cr/SiO_2).

Mezoporowate materiały krzemionkowe mogą być wykorzystywane w procesie biokatalizy ze względu na ich duże rozmiary porów. Sallis i współpracownicy [30] opracowali metodę immobilizacji lakazy na sorbencie SBA-15 modyfikowanym grupami aminowymi, w wyniku reakcji tego materiału z 3-aminopropyltrimetoksylanem. Lakaza występuje w niektórych gatunkach grzybów. Enzym ten jest aktywny w procesach utleniania, jednak wykazuje niską stabilność, dlatego należy poddać go immobilizacji przed procesem biokatalizy.

Kolejna modyfikacja materiałów krzemionkowych polega na osadzeniu na ich powierzchni kwasów tlenowych, które posiadają w swojej strukturze atom lub atomy metalu (ang. *Heteropolyacids*, HPA). Szerokie zastosowanie tych kwasów w katalizie spowodowane jest ich dużą trwałością i łatwą dostępnością. Jednak związki te charakteryzują się małą powierzchnią właściwą rzędu $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, dlatego nanosi się je na porowaty nośnik. Materiały krzemionkowe są odpowiednim katalizatorem do tego rodzaju kwasów, ponieważ są wobec nich obojętne [9].

5.3. Czujniki

OMSs ze względu na uporządkowane systemy mezoporów i jednolitą średnicę porów znalazły zastosowanie w produkcji czujników chemicznych. Możliwość wpływania na morfologię uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych stwarza perspektywę ich zastosowań w postaci cienkich filmów, proszków, monolitów oraz umożliwia ich wbudowywanie w powłoki. Wysoka powierzchnia właściwa i rozmiar porów powyżej 2 nm pozwala na użycie OMSs w produkcji czujników wilgotności, sieć porów umożliwia immobilizację

enzymów w ich strukturze, a modyfikacja powierzchni ułatwia zastosowanie w sondach fluorescencyjnych oraz zapewnia selektywne wykrywanie swoistych analitów. Uporządkowane mezoporowate materiały mogą służyć do wykrywania zmian wilgotności i pH. Niewielka przewodność materiałów krzemionkowych umożliwia monitorowanie zmian wilgotności, poprzez zmianę przewodności materiału. W suchym materiale niska przewodność ma miejsce na drodze „przeskakiwania” protonu pomiędzy miejscami adsorpcyjnymi. Przy wzrastającej wilgotności cząsteczki wody reagują z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni materiału krzemionkowego i umożliwiają dalszą adsorpcję fizyczną kolejnych cząsteczek wody, a tym samym zwiększają mobilność protonów i przewodnictwo materiałów krzemionkowych. Domansky i współpracownicy wykazali, że wrażliwość na zmiany wilgotności jest zależna od ilości grup hydroksylowych na powierzchni oraz że modyfikacja OMSs powoduje zanik tej wrażliwości [31]. W kilku pracach [32-34] opisano także możliwość wykorzystania mezoporowatych materiałów krzemionkowych, jako aktywnych składników czujników pH. Zazwyczaj w tego typu układach, odpowiednie, wrażliwe na zmiany pH barwniki unieruchamiane są w krzemionkowych ścianach.

Stosowanie czujników zbudowanych z uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych nie ogranicza się do wykrywania zmian pH i wilgotności. Ze względu na właściwości jakie posiadają OMSs nadają się one do zastosowania także do wykrywania szeregu analitów chemicznych, zarówno toksycznych jonów, jak i związków chemicznych. Istnieje wiele prac opisujących czujniki wykrywania amoniaku [35-36], benzenu [37], toluenu [38], cykloheksanu

[39], fluorku i chlorku boru [40], nadtlenu wodoru [41], zanieczyszczeń azotowych [42-44] oraz jonów metali ciężkich takich jak U(VI), Hg(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Sb(III), Cr(VI) czy Bi(III) [45-52].

6. Wnioski

1. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią właściwą, dużą porowatością, prostotą i niskim kosztem syntezy oraz brakiem toksyczności.
2. Synteza OMSs polega na pięcioetapowym procesie zol-żel, połączonym z etapem odwzorowania. Proces odwzorowania przeprowadzany przy użyciu środków powierzchniowo czynnych zapewnia wysokie uporządkowanie struktury otrzymanego materiału.
3. W celu poprawy właściwości powierzchniowych uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych istnieje możliwość ich modyfikacji na drodze współkondensacji i graftingu.
4. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe znajdują szerokie zastosowanie, w tym także w ochronie środowiska.
5. OMSs mogą być stosowane jako selektywne adsorbenty, charakteryzują się między innymi zdolnością do adsorpcji lotnych związków organicznych, biomolekuł i jonów metali ciężkich, dzięki czemu mogą być wykorzystywane w procesie oczyszczania powietrza, wód gruntowych i powierzchniowych, ścieków i gleb.
6. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe znajdują zastosowanie jako nośniki katalizatorów, dzięki temu, że posiadają dużą powierzchnię właściwą i wysoką odporność hydrotermalną.
7. OMSs w ostatnich latach znalazły także szerokie zastosowanie

w produkcji czujników służących do wykrywania: zmian wilgotności, zmian pH, obecności kationów metali, toksycznych substancji przemysłowych, lotnych związków organicznych, małych cząsteczek i jonów oraz biologicznie czynnych związków.

Literatura:

1. Pasieczna-Patkowska S., Olejnik T.: *Badania wybranych właściwości fizykochemicznych modyfikowanych grupami aminowymi mezoporowatych materiałów krzemionkowych*, [w:] *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, pod red: Ryczkowski J. Nauka dla gospodarki, tom 2, Wydawnictwo Nauka dla gospodarki, Rzeszów, 2012, str. 69-91.
2. Choma J., Jaroniec M.: *Otrzymywanie i właściwości modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych*, *Ochrona Środowiska*, nr 1, 2003, str. 3-8.
3. Kierys A., Goworek J.: *Materiały krzemionkowe nowej generacji*, [w:] *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, pod red: Ryczkowski J. Nauka dla gospodarki, tom 2, Wydawnictwo Nauka dla gospodarki, Rzeszów, 2012, str. 31-52.
4. Vartuli J.C., Kresge C.T., Roth W.J., McCullen S.B., Beck J.S., Schmidt W., Leonowicz M.E., Lutner J.D., Sheppard E.W.: in 209th ACS National Meeting, Division of Petroleum Chemistry, Anaheim, CA, 1995, str. 21-25.
5. Cheng C. H., Samiey B., Wu J.: *Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review*, *Materials*, nr 7(2), 2014, str. 673-726.

6. Colilla M., Balas F., Manzano M., Vallet-Regi M.: *Novel method to synthesize ordered mesoporous silica with high surface areas*, Solid State Sciences nr 10, 2008, str. 408-415.
7. Marczewski A.W., Deryło-Marczewska A., Adamek P., Słota A., *Kinetyka desorpcji kwasu salicylowego z mezoporowatych materiałów krzemionkowych*, [w:] *Nauka i przemysł- metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości* pod red. Hubicki Z., Wydawnictwo UMCS, Wydział Chemii, Lublin, 2010, str. 617-620.
8. Grudzień R. M., Grabicka B. E., Jaroniec M.: *Adsorption and structural properties of channel-like and cage-like organosilicas*, Adsorption, nr 12, 2006, str. 293-308.
9. Oszust M., Barczak M., Dąbrowski A.: *Mezoporowate materiały krzemionkowe- charakterystyka i zastosowanie*, [w:] *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, pod red: Ryczkowski J. Nauka dla gospodarki, tom 2, Wydawnictwo Nauka dla gospodarki, Rzeszów, 2012, str. 53-67.
10. Ballem M.A., Cordoba J.M., Oden M.: *Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system*, Microporous and Mesoporous Materials, nr 129, 2010, str. 106-111.
11. <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html> [dostęp: 10.10.2015r.]
12. Malinowski J. J.: *Kontrolowane uwalnianie substancji leczniczych z matrycy nieorganicznej metodą zol-żel*, 2008, źródło: <http://biotechnologia.pl>
13. Tolbert S. H.: *Mesoporous silica: Holey quasicrystals*, Nature Materials, nr 11, 2012, str. 749–751.

14. Kruk M., Jaroniec M.: *Characterization of the Porous Structure of SBA-15*, Chemistry of Materials, nr 12, 2000, str. 1961-1968.
15. Sierra I, Pe´rez-Quintanilla D.: *Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: an approach to analytical applications*, Chemical Society Reviews, nr 42, 2013, str. 3792-3807.
16. Choma J., Jaroniec M., Kłoske M.: *Zastosowanie uporządkowanych nanomaterialów krzemionkowych i węglowych w inżynierii środowiska*, Ochrona Środowiska, nr 3, 2007, str. 4-12.
17. Zhao X.S., Ma Q., Lu G.Q.M.: *VOC removal: comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon*, Energy and Fuels, nr 12, 1998, str. 1051-1054.
18. Serrano D.P., Calleja G., Botas J.A., Gutierrez F.J.: *Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal*, Industrial & Engineering Chemistry Research, nr 43, 2000, str. 7010-7018.
19. Ueno Y., Tate A., Niwa O., Szhou H., Yamada T., Honma I.: *High benzene selectivity of mesoporous silicate for BTX gas sensing microfluidic devices*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, nr 382, 2005, str. 804-809.
20. Ueno Y., Horiuchi T., Tomita M., Niwa O., Zhou H.S., Yamada T., Honma I.: *Separate detection of BTX mixture gas by a microfluidic device using a function of nanosized pores of mesoporous silica adsorbent*, Analytical Chemistry, nr 74, 2002, str. 5357-5262.
21. Newalkar B.L., Choudary N.V., Kumar P., Komarneni S., Bhat T.S.G.: *Exploring the potential of mesoporous silica, SBA-15, as an adsorbent for light hydrocarbon separation*, Chemistry of Materials, nr 14, 2002, str. 304-309.

22. Newalkar B. L, Choudary N. V., Turaga U. T., Vijayalakshmi R. P., Kumar P., Komarneni S., Bhat T.S.G.: *Potential adsorbent for light hydrocarbon separation: Role of SBA-15 framework porosity*, Chemistry of Materials, nr 15, 2003, str. 1474-1479.
23. Burleigh M.C., Dai S.: *Functionalizednanoporous adsorbents for environmental remediation* [w:] *Nanoporous Materials: Science and Engineering* pod red. G.Q. Lu, X.S. Zhao, Imperial College Press, Londyn, 2004.
24. Sayari A., Hamoudi S., Yang Y.: *Applications of pore-expanded mesoporous silica. 1. Removal of heavy metal cations and organic pollutants from wastewater*, Chemistry of Materials, nr 17, 2005, str. 212-216.
25. Aguado J., Arsuaga J.M., Arencibia A.: *Influence of synthesis conditions on mercury adsorption capacity of propylthiol functionalized SBA-15 obtained by co-condensation*, Microporous and Mesoporous Materials, nr 109, 2008, str. 513-524.
26. Sheldon R.: *Green Chemistry - one year on*, Green Chemistry, nr2,2000, str. G1-G4.
27. Hu L., Yang X., Dang S.: *Preparation, characterization and testing of Cr/AlSBA-15 ethylene polymerization catalysts*, Applied Catalysis B.:Environmental:nr 102, 2011, str. 19-26.
28. Yuan C., Huang Z., Chen J.: *Basic ionic liquid supported on mesoporous SBA-15: An efficient heterogeneous catalyst for epoxidation of olefins with H₂O₂ as oxidant*, Catalysis Communications, nr 24, 2012, str. 56-60.

29. Calleja G., Aguado J., Carraro A., Moreno J.: *Preparation, characterization and testing of Cr/AlSBA-15 ethylene polymerization catalysts*, Applied Catalysis A:General: nr 316, 2007, str.22-31.
30. Salis A., Pisano M., Monduzzi M., Solina V., Sanjust E.: *Laccase from Pleurotus sajor-caju on functionalised SBA-15 mesoporous silica: Immobilisation and use for the oxidation of phenolic compounds*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic: nr 58, 2009, str. 175-180.
31. Domansky K., Liu J., Wang L.Q., Engelhard M.H., Baskaran S.: *Chemical sensors based on dielectric response of functionalized mesoporous silica films*, Journal of Materials Research nr 16, 2001, str. 2810-2816.
32. Wirnsberger G., Scott B. J., Stucky G. D.: *pH Sensing with mesoporous thin films*, Chemical Communications, 2001, str. 119-120.
33. Wirnsberger G., Yang P., Scott B. J., Chmelka B. F., Stucky, G.D.: *Mesostructured Materials for Optical Applications: From Low-k Dielectrics to Sensors and Lasers*, Spectrochimica Acta Anr 57, 2001, str. 2049-2060.
34. Li L. L., Sun H., Fang C. J., Jin J. L., Yan C. H.: *Optical sensors based on functionalized mesoporous silica SBA-15 for the detection of multianalytes (H^+ and Cu^+) in water*, Journal of Materials Chemistry nr 17, 2007, str. 4492-4498.
35. Onida B., Fiorilli S., Borello L., Viscardi G., Macquarrie D. Garrone E.: *Mechanism of the Optical Response of Mesoporous Silica Impregnated with Reichardt's Dye to NH_3 and Other Gases*, The Journal of Physical Chemistry B, nr 108, 2004, str. 16617-16620.

36. Fiorilli S., Onida B., Macquarrie D., Garrone E.: *Mesoporous SBA-15 silica impregnated with Reichardt's dye: a material optically responding to NH₃*, Sensors and Actuators B: Chemical nr 100, 2004, str 103-106.
37. Ueno Y., Tate A., Niwa O., Zhou H.S., Yamada T., Honma I.: *High benzene selectivity of mesoporous silicate for BTX gas sensing microfluidic devices*, Analytical and Bioanalytical Chemistry nr 382, 2005, str. 804-809.
38. Jansat S., Pelzer K., García-Antón J., Raucoles R., Philippot K., Maisonnat A., Chaudret B., Guari Y., Mehdi A., Reyé C., Corriu R.J. P.: *Synthesis of New RuO₂@SiO₂ Composite Nanomaterials and their Application as Catalytic Filters for Selective Gas Detection*, Advanced Functional Materials nr 17, 2007, str. 3339-3347.
39. Sasahara T., Kido A., Ishihara H., Sunayama T., Egashira M.: *Highly sensitive detection of volatile organic compounds by an adsorption/combustion-type sensor based on mesoporous silica*, Sensors and Actuators B: Chemical nr 108, 2005, str. 478-483.
40. Banet P., Legagneux L., Hesemann P., Moreau J.J.E., Nicole L., Quach A., Sanchez C., Tran-Thi, T.H.: *Hybrid mesostructured thin films functionalized with DBM as new selective sensors of BF₃*, Sensors and Actuators B: Chemical nr 130, 2008, str. 1-8.
41. Holmstrom S.D., Cox J.A.: *Solid-State Voltammetric Determination of Gaseous Hydrogen Peroxide Using Nanostructured Silica as the Electrode*, Electroanalysis nr 10, 1998, str. 597-601.
42. Gojon C., Dureault B., Hovnanian N., Guizard C.: *A comparison of immobilized sol-gel methods for an optical chemical hydrazine*

- sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical nr 38-39, 1997, str. 154-162.
43. Yamada T., Zhou H.S., Uchida H., Honma I., Katsube T.: *Experimental and Theoretical NO_x Physisorption Analyses of Mesoporous Film (SBA-15 and SBA-16) Constructed Surface Photo Voltage (SPV) Sensor*, The Journal of Physical Chemistry B nr 108, 2004, str. 13341-13346.
44. Yuliarto B., Honma I., Katsumura Y., Zhou H.: *Preparation of room temperature NO₂ gas sensors based on W- and V-modified mesoporous MCM-41 thin films employing surface photovoltage technique*, Sensors and Actuators B: Chemical nr 114, 2006, str. 109-119.
45. Balaji T., Sasidharan M., Matsunaga H.: *Optical sensor for the visual detection of mercury using mesoporous silica anchoring porphyrin moiety*, Analyst nr 130, 2005, str. 1162-1167.
46. Balaji T., Sasidharan M., Matsunaga H.: *Naked eye detection of cadmium using inorganicorganic hybrid mesoporous material*, Analytical and Bioanalytical Chemistry nr 384, 2006, str. 488-494.
47. Zhang H., Zhang P., Ye K., Sun Y., Jiang S., Wang Y., Pang W.: *Mesoporous material grafted with luminescent molecules for the design of selective metal ion chemosensor*, Journal of Luminescence nr 117, 2006, str. 68-74.
48. Kledzik K., Orłowska M., Patralska D., Gwiazda M., Jezierska J., Pikus S., Ostaszewski R., Klonkowski A. M.: *Cu(II) recognition materials: Fluorophores grafted on mesoporous silica supports*, Applied Surface Science nr 254, 2007, str. 441-451.

49. El-Safty S.A., Prabhakaran D., Ismail A.A., Matsunaga H., Mizukami F.: *Nanosensor Design Packages: A Smart and Compact Development for Metal Ions Sensing Responses*, *Advanced Functional Materials* nr 17, 2007, str. 3731-3745.
50. Gao L., Wang Y., Wang J., Huang L., Shi L., Fan X., Zou Z., Yu T., Zhu M., Li Z.: *A Novel Zn(II)-Sensitive Fluorescent Chemosensor Assembled within Aminopropyl-Functionalized Mesoporous SBA-15*, *Inorganic Chemistry* nr 45, 2006, str. 6844-6850.
51. Ismail A.A.: *A selective optical sensor for antimony based on hexagonal mesoporous structures*, *Journal of Colloid and Interface Science* nr 317, 2008, str 288-297.
52. Carrington N.A., Thomas G.H., Rodman D.L., Beach D.B., Xue Z.L.: *Optical Determination of Cr(VI) Using Regenerable, Functionalized Sol-Gel Monoliths*, *Analytica Chimica Acta* nr 581, 2007 str. 232-240.

mgr inż. Anna Dzimitrowicz¹⁾, dr inż. Piotr Jamróz, dr hab. inż. Paweł Pohl
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
¹⁾anna.dzimitrowicz@pwr.edu.pl

**Usuwanie szkodliwych jonów Cr(VI) z wód
powierzchniowych za pomocą mikrowyładowania
jarzeniowego generowanego pod ciśnieniem
atmosferycznym w kontakcie z cieczą**

*The removal of harmful Cr(VI) ions from surface waters
by atmospheric pressure glow microdischarge generated in contact
with a flowing liquid solution*

Słowa kluczowe: *wyładowanie jarzeniowe, oczyszczanie wód powierzchniowych, chrom*
Keywords: *atmospheric pressure glow microdischarge, surface water treatment,
chromium, cold atmospheric plasma*

Streszczenie: W poniższej pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych nad usuwaniem szkodliwych jonów Cr(VI) z wód powierzchniowych. Ze względu na negatywny wpływ jonów Cr(VI) na aktywność biologiczną organizmów żywych, wody powierzchniowe powinny zawierać $<100 \text{ ng/cm}^3$ jonów Cr(VI), a ich zawartość powinna być stale monitorowana. Zanieczyszczenia wód jonami Cr(VI) najczęściej są związane z działalnością przemysłu metalurgicznego oraz garbarskiego. Obecnie poszukuje się nowych, szybszych i bardziej ekonomicznych sposobów oczyszczania wód skażonych metalami ciężkimi, w tym jonami Cr(VI). Do takich metod można zaliczyć metody wykorzystujące plazmy lub mikrowyładowania atmosferyczne. Przykładem tego jest mikrowyładowanie jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym (μ APGD), które umożliwia usuwanie toksycznych jonów Cr(VI) z wód powierzchniowych. W pracy przedstawiono wyniki badań własnych nad skutecznością zastosowania μ APGD do oczyszczania wód powierzchniowych z jonów Cr(VI).

Zaprezentowano schemat skonstruowanego do oczyszczania skażonych wód reaktora przepływowego, wykorzystującego μ APGD. Jako gaz plazmotwórczy zastosowano argon. Określono wpływ prędkości przepływu gazu plazmotwórczego, szybkości wprowadzania roztworu oraz natężenia prądu na skuteczność redukcji jonów Cr(VI) z wprowadzanych do układu wód powierzchniowych. Stężenie jonów Cr(VI) w wodach powierzchniowych oznaczono metodą spektrofotometryczną, zarówno przed wprowadzeniem ich do układu, jak i po przejściu przez układ reakcyjno-wyładowczy. Umożliwiło to określenie wydajności procesu usuwania jonów Cr(VI) z badanych wód za pomocą niskotemperaturowej plazmy atmosferycznej.

1. Wstęp

Obserwowany wzrost stężeń toksycznych jonów metali ciężkich w wodach powierzchniowych stał się jednym z najbardziej istotnych problemów ostatniej dekady, co wymusiło potrzebę opracowania wydajniejszych, szybszych i tańszych sposobów ich oczyszczania. Metalami ciężkimi są te, których ciężar właściwy jest większy niż 5 g/cm^3 , tj. kadm (Cd), chrom (Cr), rtęć (Hg), nikiel (Ni), molibden (Mo), ołów (Pb), cynk (Zn), miedź (Cu), bizmut (Bi) [1]. Skażenie wód powierzchniowych metalami ciężkimi w głównej mierze jest związane z ich stężeniem oraz rodzajem. Jednym z najniebezpieczniejszych metali ciężkich, wykazujący działanie toksyczne w zależności od stężenia oraz stopnia utlenienia, jest Cr [1].

Źródłem Cr w wodach powierzchniowych są ścieki pochodzące z przemysłu metalurgicznego oraz garbarskiego. Cr może występować w nich w postaci jonów Cr(III) oraz Cr(VI). Przy wysokim stopniu zasolenia wód i wartości $\text{pH} \approx 8$, Cr może być dodatkowo obecny w postaci jonów Cr(IV). Ścieki zawierające jony Cr(VI) należą do szczególnie toksycznych, co jest związane z dużym iloczynem rozpuszczalności związków Cr(VI). W sprzyjających warunkach związki

Cr(VI) mogą być wytrącone w postaci zawiesin lub ulec bioakumulacji. Fito- i zooplankton absorbuje związki Cr niezależnie od stopnia ich utlenienia, co dodatkowo zwiększa ryzyko narażenia na niebezpieczne działanie jonów Cr(VI). Jony Cr(VI) w stężeniu powyżej 100 ng/cm³ są niebezpieczne dla większości gatunków roślin, podczas gdy jony Cr(III) oraz Cr(IV) nie wykazują negatywnego wpływu [2]. Rośliny szczególnie wrażliwe na obecność jonów Cr(VI) wykazują objawy toksyczności już przy ich stężeniu 1-2 ppm [2]. Rośliny odporne (np. tytoń) tolerują obecność jonów Cr(VI) do zawartości 24 ppm w glebie [2]. Ze względu na omówioną toksyczność związków Cr i ich bioakumulację, monitorowanie ich stężenia, w szczególności jonów Cr(VI), w wodach powierzchniowych jest niezwykle ważne [2].

W niniejszej pracy określono możliwość zastosowania mikrowyładowania jarzeniowego generowanego pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z cieczą do usuwania jonów Cr(VI) ze sztucznie skażonych próbkach wody w przepływowym układzie reakcyjno-wyładowczym.

1.1. Sposoby oczyszczania wód powierzchniowych z jonów Cr(VI)

Istnieje wiele sposobów oczyszczania wód powierzchniowych z toksycznych dla organizmów żywych jonów Cr(VI). Do tej pory najczęściej wykorzystywanymi sposobami ich oczyszczania były metody redukcji chemicznej, w których jony Cr(VI) przekształcano do jonów Cr(III) [3, 4]. Innym sposobem oczyszczania wód powierzchniowych były metody wykorzystujące sorpcję jonów Cr(VI) na węglach aktywnych i innych materiałach sorpcyjnych [5-7]. Coraz powszechniej rozwijane i wykorzystywane w inżynierii środowiska są także technologie

plazmowe, które ze względu na niskie koszty oraz brak konieczności stosowania dodatkowych związków redukujących wydają się być obiecującą alternatywą w odniesieniu do konwencjonalnych metod oczyszczania wód z toksycznych zanieczyszczeń [8-11].

1.1.1. Metody chemiczne z zastosowaniem reduktorów

Jednym z przykładów reakcji redukcji chemicznej jonów Cr(VI) do jonów Cr(III) może być ta z wykorzystaniem siarczanu(IV) sodu (Na_2SO_3) w środowisku kwaśnym. Powstałe w wyniku działania Na_2SO_3 jony Cr(III) są wytrącane w postaci wodorotlenku chromu(III) ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), dzięki zastosowaniu wodorotlenku wapnia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Poza Na_2SO_3 możliwe jest użycie również innych substancji redukujących, w tym tiosiarczanu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) czy wodorosiarczanu(IV) sodu (NaHSO_3). Zaletą zastosowania soli sodowych w opisywanym procesie oczyszczania wód powierzchniowych jest ich wysoka reaktywność. Jednakże ze względu na konieczność zakwaszania próbek wody przed przeprowadzeniem redukcji, zwiększało to właściwości korozyjne powstałej mieszaniny reakcyjnej [3, 4].

Przedstawiona metoda oczyszczania jest szybka i wydajna, znajduje jednak zastosowanie w procesie oczyszczania wód powierzchniowych tylko w skali laboratoryjnej [12]. W odniesieniu do wykorzystania metody redukcji chemicznej w przemyśle, ograniczenia aparaturowe a także energochłonność procesu uniemożliwiają jej wykorzystanie np. w oczyszczalniach ścieków [4].

1.1.2. Metody sorpcyjne z zastosowaniem węgla aktywnego

Innym sposobem usuwania jonów Cr(VI) z wód powierzchniowych jest wykorzystanie węgla aktywnego do selektywnego zatrzymania tych jonów [5-7]. Ze względu na dobre właściwości sorpcyjne, węgle aktywne mogą być stosowane w złożonych procesach oczyszczania wód z zanieczyszczeń występujących w roztworach wodnych zarówno w postaci anionów, jak i kationów [5].

W przypadku zastosowania węgla aktywnego do oczyszczania wód powierzchniowych z anionów CrO_4^{2-} nie wymagane jest użycie dodatkowych substancji chemicznych, które miałyby zwiększyć wydajność przeprowadzanego procesu. Niezbędne jednakże jest przeprowadzenie tzw. regeneracji węgla aktywnego. Jest to konieczne ze względu na niską pojemność sorpcyjną węgla aktywnego, co ogranicza ich wykorzystanie w oczyszczaniu wód powierzchniowych na dużą skalę. Najczęściej regenerację powierzchni węgla aktywnego przeprowadza się używając roztwory węglanu sodu (Na_2CO_3) o stężeniu od 2 do 10%. Po zastosowaniu roztworu Na_2CO_3 , węgiel aktywny płucze się roztworem kwasu chlorowodorowego (HCl), a następnie wodą destylowaną, do momentu uzyskania wartości pH 7,0 [5].

Zaprezentowana metoda oczyszczania jonów Cr(VI) z wód powierzchniowych jest alternatywna w stosunku do metod redukcji chemicznej. Jej zaletą jest brak konieczności stosowania odczynników o charakterze redukującym, co znacznie upraszcza proces. Oczyszczanie próbek wody odbywa się poprzez zatrzymanie anionów CrO_4^{2-} na powierzchni węgla aktywnego. Aby umożliwić ponowne wykorzystanie tego adsorbentu, niezbędna jest jego regeneracja, najczęściej za pomocą roztworów Na_2CO_3 . Niemniej jednak

wieloetapowość przeprowadzanego procesu oczyszczania tą metodą uniemożliwia zastosowanie przedstawionej metody oczyszczania w skali przemysłowej [5-7].

1.1.3. Metody plazmowe

Nowatorskim sposobem usuwania jonów Cr(VI), trafiających do wód powierzchniowych wraz z innymi ściekami nieorganicznymi, jest wykorzystanie metod plazmowych. Plazma jest wysoce zjonizowanym i elektrycznie obojętnym gazem, którego wartość energii wewnętrznej została podwyższona do poziomu co najmniej równego najniższemu potencjałowi jonizacyjnemu jego składników [13]. Plazma jest bardzo często nazywana czwartym stanem skupienia materii, co jest ściśle związane z szerokim zakresem temperatury i ciśnienia, w której jest generowana [14]. Biorąc pod uwagę ciśnienie, wyróżnia się plazmę wysokociśnieniową, powstającą w warunkach ciśnienia równego lub wyższego niż atmosferyczne, a także plazmę niskociśnieniową, wytwarzaną pod obniżonym ciśnieniem [15]. W odniesieniu do zakresów temperatur panujących w plazmie od 2000 K do 3000 K i energii jej składników do kilku eV, mówi się o tzw. zimnej plazmie atmosferycznej [15, 16]. Jeżeli składniki plazmy mają energię większą od kilkunastu eV, to określa się ją jako gorącą plazmę [16]. W celu wytworzenia plazmy niezbędny jest specjalny układ reakcyjno-wyładowczy, należy także określić parametry pracy takiego układu, zapewniające stabilność plazmy. Do najpopularniejszych źródeł plazmowych zalicza się mikrowyładowania koronowe, mikrofalowe, barierowe i jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym [16, 17].

Mikrowyładowanie jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z tzw. ciekłą katodą (ang. *atmospheric pressure glow microdischarge*, μ APGD) znalazło szereg interesujących zastosowań w:

- w syntezie nanomateriałów [15,18,19],
- w eradykacji mikroorganizmów [20, 21],
- w dezaktywacji substancji szkodliwych z wód [8-11],
- rekultywacji środowiska [22].

Największy wpływ na przebieg procesu redukcji jonów Cr(VI) do jonów Cr(III) ma obszar poświaty ujemnej wyładowania typu μ APGD, znajdującej się w bliskim sąsiedztwie ciekłej katody (którą stanowią próbki wody) [23, 24].]. W tym obszarze wyładowania, na granicy faz ciecz-wyładowanie, są generowane reaktywne związki tlenu ($\text{OH}^\bullet$, H_2O_2 , O_2^-) i azotu (NH_4^+ , NO_3^- oraz NO_2^-) oraz solwatowane elektrony, odpowiedzialne za degradację większości substancji obecnych w wodach powierzchniowych, tj. węglowodory ropopochodne, pestycydy, inne związki organiczne, jony metali ciężkich [23-25].

2. Metodyka badań

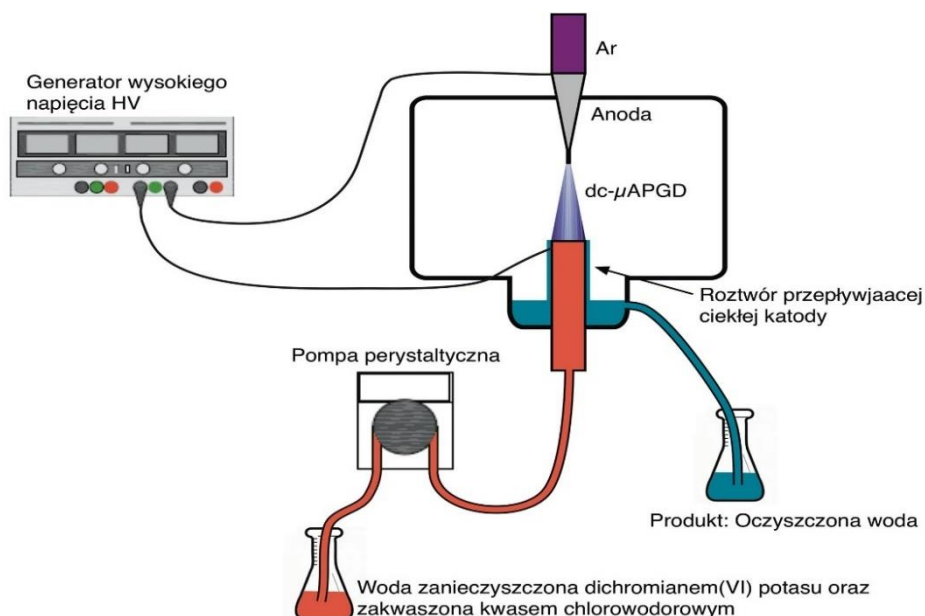
2.1. Przygotowanie próbek wody sztucznie zanieczyszczonej jonami Cr(VI)

Aby określić skuteczność procesu oczyszczania wód z toksycznych jonów Cr(VI) za pomocą wyładowania typu μ APGD, konieczne było przygotowanie roztworów imitujących zanieczyszczone wody powierzchniowe, tj. zawierających dichromian(VI) potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Avantor Performance Materials, Polska) o stężeniu jonów

Cr(VI) równym 100 i 10 mg/dm³. W celu zwiększenia przewodnictwa elektrolitycznego przygotowanych roztworów, zakwaszono je 37% (m/m) roztworem HCl (Avantor Performance Materials, Polska), tak aby jego stężenie końcowe wynosiło 0,10 mol/dm³.

2.2. Budowa oraz parametry pracy reaktora plazmowego

Aby skutecznie usuwać jony Cr(VI) z wód powierzchniowych poprzez ich redukcję do jonów Cr(III), skonstruowano przepływowy układ reakcyjno-wyładowczy wykorzystujący wyładowanie typu μ APGD i pracujący w systemie ciągłym. Schemat tego układu wraz z elektrodami, tj. argonową mikrostrugą gazową (polaryzacja dodatnia – anoda) i rurkę grafitową, przez którą przepływał roztwór imitujący wody powierzchniowe zanieczyszczone jonami Cr(VI) (polaryzacja ujemna – tzw. ciekła katoda) pokazano na Rysunku 1. Aby zainicjować wyładowanie niezbędne było dostarczenie do elektrod wysokiego napięcia (w zakresie 1100-1500 V). Do tego celu użyto generatora prądu stałego o wysokim napięciu (HV, Wyrób Elektronicznej Aparatury Laboratoryjnej Jerzy Dora, Polska). Prąd wyładowania rzędu 35-40 mA stabilizowano poprzez włączenie do obwodu elektrycznego opornika balastowego (10 k Ω , 50 W, Tyco Electronics, Stany Zjednoczone). Gaz podtrzymujący wyładowanie w strudze, tj. argon o czystości 99,996% (Messer, Polska), wprowadzany był przy użyciu igły stalowej. Odległość pomiędzy krawędzią igły i powierzchnią roztworu wynosił ~5 mm.



Rysunek 1. Schemat układu reakcyjno-wyładowczego wykorzystującego wyładowanie typu μ APGD do oczyszczania próbek wód powierzchniowych

Źródło: Opracowanie własne

Prędkość przepływu argonu zmieniano w zakresie od 60 do 300 cm^3/min . Dostosowanie optymalnej prędkości przepływu argonu było niezwykle istotne w odniesieniu wpływu tego gazu na wydajność redukcji jonów Cr(VI) w roztworze ciekłej katody. Ponadto zbadano wpływ szybkości wprowadzania roztworu ciekłej katody w zakresie od 1,3 do 3,3 cm^3/min na wydajność redukcji jonów Cr(VI) . Roztwory ciekłej katody zawierające jony Cr(VI) wprowadzano do układu reakcyjno-wyładowczego za pomocą pompy perystaltycznej (LabCraft, Francja). Wyładowanie typu μ APGD wytwarzane było w układzie reakcyjno-wyładowczy w atmosferze otaczającego powietrza. W Tabeli 1 zamieszczono parametry pracy układu reakcyjno-wyładowczego zastosowanego w niniejszej pracy.

Tabela 1. Parametry pracy skonstruowanego układu reakcyjno-wyładowczego

Anoda	Mikrostruga argonowa
Katoda	Roztwór dichromianu (VI) potasu
Natężenie prądu mikrowyładowania [mA]	35-40
Napięcie przyłożone do elektrod [V]	1100-1500
Oporność [kΩ]	10
Odległość pomiędzy elektrodami [mm]	5
Szybkość wprowadzania do układu roztworu [cm³/min]	1,3-3,3
Prędkość przepływu argonu [cm³/min]	60-300

Źródło: Opracowanie własne

Po przejściu przez układ reakcyjno-wyładowczy roztworów zawierających jony Cr(VI), roztwory poreakcyjne zbierano do szklanych probówek. W celu określenia skuteczności działania mikrowyładowania typu μ APGD w odniesieniu do degradacji (redukcji) jonów Cr(VI), zebrane roztwory analizowano spektrofotometrycznie na zawartość Cr(VI).

2.3. Oznaczenie stężenia jonów Cr(VI)

Stężenie jonów Cr(VI) w roztworach wprowadzanych do układu reakcyjno-wyładowczego i w roztworach poreakcyjnych określono, tj. po ich kontakcie z wyładowaniem, zmierzono stosując metodą spektrofotometryczną. W wyniku reakcji 1,5-difenylokarbazydu z jonami Cr(VI) w środowisku kwaśnym powstaje difenylokarbazon o fioletowym zabarwieniu. Intensywność barwy powstałego związku

kompleksowego Cr(VI) jest wprost proporcjonalna do stężenia jonów Cr(VI) w roztworze.

Przygotowano serię roztworów wzorcowych o stężeniu Cr(VI) w zakresie od 0,1 do 2,0 mg/dm³ o objętości 50 cm³. Do każdego z roztworów dodano również 1,0 cm³ stężonego kwasu siarkowego (VI) (H₂SO₄) i 0,3 cm³ stężonego kwasu fosforowego(V) (H₃PO₄), a następnie roztwory rozcieńczono wodą redestylowaną do ~45 cm³. Ostatecznie do każdego z nich dodano 1,0 cm³ 0,5% roztworu 1,5-difenylokarbazydu w acetonie, uzupełniono wodą redestylowaną do kreski i wymieszano. Absorbancję przygotowanych roztworów wzorcowych zmierzono przy długości fali $\lambda=540$ nm, charakterystycznej dla purpurowego związku kompleksowego, powstającego w układzie. Jako odnośnik zastosowano roztwór tzw. ślepej próby odczynnikowej.. Wykreślona krzywa kalibracyjna posłużyła do oznaczenia stężenia jonów Cr(VI) w roztworach zarówno wprowadzanych do układu reakcyjno-wyładowczego (stężenie początkowe jonów Cr(VI) – C_0), jak i w roztworach poreakcyjnych, w których w wyniku kontaktu roztworów z mikrowyładowaniem typu μ APGD doszło do zredukowania jonów Cr(VI) (stężenie jonów Cr(VI) po zajściu reakcji redukcji – C_t). Na podstawie uzyskanych danych pomiarowych wyznaczono wydajność (η) procesu redukcji według wzoru (1):

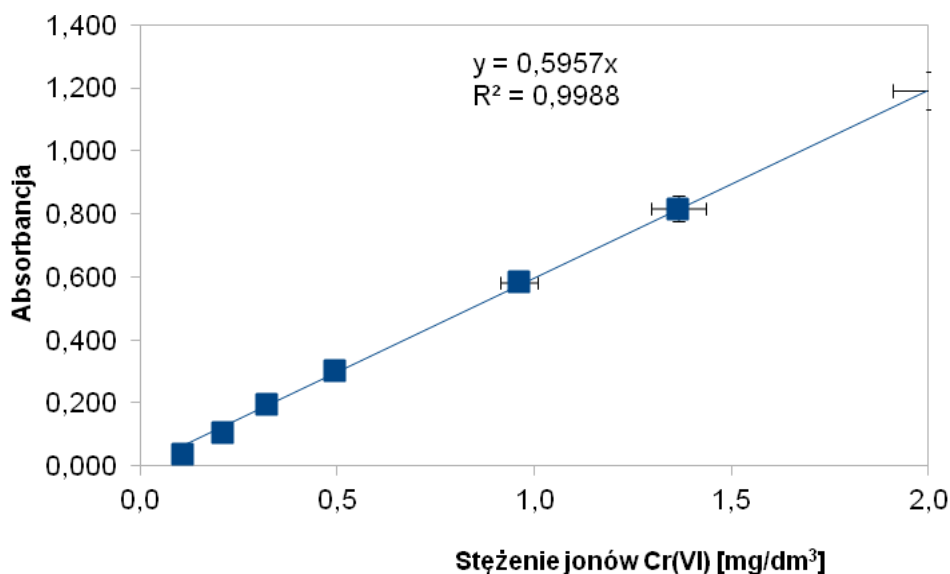
$$\eta=100\% \times (C_0 - C_t)/C_0 \quad (1)$$

gdzie:

η – wydajność procesu usuwania jonów Cr(VI) z roztworu wodnego

C_0 – początkowe stężenie jonów Cr(VI) w mieszaninie reakcyjnej

C_t – stężenie jonów Cr(VI) w roztworach poreakcyjnych



Rysunek 2. Wykres krzywej kalibracyjnej

Źródło: Opracowanie własne

Wydajność procesu usuwania jonów Cr(VI) z roztworów symulujących zanieczyszczone wody powierzchniowe w badanym układzie reakcyjno-wyładowczym zbadano w zależności od zmieniających się parametrów pracy tego układu, tj. prędkości przepływu argonu (w zakresie od 60 do 300 cm³/min), szybkości wprowadzania roztworu (w zakresie od 1,3 do 3,3 cm³/min) oraz natężenia prądu wyładowania (w zakresie od 35 do 40 mA).

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Zawartość jonów Cr(VI) w próbkach wody przed wprowadzeniem do układu reakcyjno-wyładowczy

Zawartość jonów Cr(VI) w przygotowanych roztworach, imitujących zanieczyszczone wody powierzchniowe i zawierających 100

mg/dm³ jonów Cr(VI), określono stosując opisaną metodę spektrofotometryczną z kalibracją zewnętrzną (Rysunek 2). Na podstawie wyznaczonego równania krzywej wzorcowej postaci $A=0,5957 \times C$, gdzie A jest absorbancją zmierzoną przy $\lambda=540$ nm, a C jest stężeniem jonów Cr(VI) w mg/dm³, wyznaczono stężenie jonów Cr(VI) w roztworach wprowadzanych do układu reakcyjno-wyładowczego. Wstępnie roztwory te rozcieńczono 50-krotnie. Oznaczone stężenie jonów Cr(VI) wynosiło 100 mg/dm³ ze względnym odchyleniem standardowym dla 5 pomiarów wynoszącym 4%. Wynik ten wskazywał na bardzo dobrą dokładność oraz precyzję uzyskanych wyników oraz zastosowanej metody analitycznej.

3.2. Określenie wpływu parametrów pracy układu reakcyjno-wyładowczego na wydajność redukcji jonów Cr(VI)

W celu wyznaczenia wydajności procesu redukcji jonów Cr(VI) w badanym układzie reakcyjno-wyładowczym, konieczne było określenie parametrów pracy układu, które mogą w istotny sposób wpływać na jego przebieg. Za najbardziej znaczące uznano: prędkość przepływu argonu w mikrostrudze gazowej, szybkość wprowadzania roztworu ciekłej katody do układu oraz natężenie prądu wyładowania. W przypadku zmiany prędkości przepływu argonu zasilającego mikrostrugę gazową (w zakresie od 60 do 300 cm³/min) i natężenia prądu mikrowyładowania typu μ APGD (w zakresie od 35 do 40 mA), przy stałej szybkości wprowadzania roztworu ciekłej katody do układu reakcyjno-wyładowczego, zaobserwowano nieznaczny wzrost wydajności redukcji jonów Cr(VI) wraz ze zwiększającym się natężeniem przepływu argonu i natężeniem prądu wyładowania. Miało to prawdopodobnie związek ze

wzrostem stężenia reaktywnych form tlenu oraz azotu w tych warunkach, co potwierdziły wcześniejsze badania [25].

Badając wpływ szybkości wprowadzania do układu reakcyjno-wyładowczego roztworu ciekłej katody, zawierającej jony Cr(VI), jednocześnie zachowując stałą prędkość przepływu argonu ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) i stałe natężenie prądu wyładowania (35 mA), na wydajność procesu redukcji jonów Cr(VI) stwierdzono, że wraz z jego wzrostem zmniejsza się stopniowo ilość usuwanych jonów Cr(VI) we wprowadzanym roztworze. W Tabeli 2 zestawiono oznaczone stężenia jonów Cr(VI) w roztworach poreakcyjnych na podstawie zmierzonej wartości absorbancji dla różnych szybkości wprowadzania roztworu do układu reakcyjno-wyładowczego.

Tabela 2. Stężenie jonów Cr(VI) w roztworach po przejściu przez układ reakcyjno-wyładowczy ($C_0=100 \text{ mg/dm}^3$)

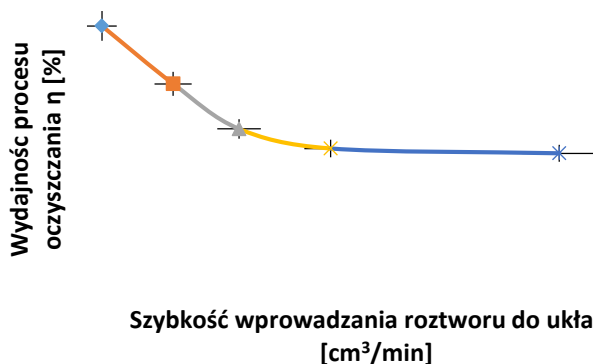
Absorbancja	Stężenie jonów Cr(VI) ¹ w roztworze poreakcyjnym, C_t [mg/dm^3]	Szybkość wprowadzania roztworu zawierającego 100 mg/dm^3 Cr(VI) do układu
0,421	14,73	1,30
0,815	31,31	1,61
1,190	44,18	1,90
0,841	49,83	2,30
0,587	51,20	3,30

Źródło: Opracowanie własne

¹Przy obliczeniu stężenia Cr(VI) w próbce uwzględniono rozcieńczenie 50-krotne.

Następnie, wykorzystując wzór (1) wyznaczono wydajność procesu oczyszczania w zależności od szybkości wprowadzania roztworu ciekłej katody do układu, przy zachowaniu stałej prędkości przepływu

argonu wynoszącej $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ oraz natężenia prądu wyładowania wynoszącego 45 mA . Na Rysunku 3 przedstawiono zależność wydajności procesu oczyszczania – redukcji jonów Cr(VI) od szybkości wprowadzania roztworu do układu reakcyjno-wyładowczego. Na jego podstawie stwierdzono, że wydajność procesu redukcji jonów Cr(VI) maleje wraz ze wzrostem szybkości wprowadzania roztworu. Jest to prawdopodobnie spowodowane zmniejszeniem się czasu oddziaływania wyładowania z cieczą i mniejszym stężeniem powstających reaktywnych form tlenu i azotu oraz innych reaktywnych cząstek. Dla wprowadzanego roztworu zawierającego 100 mg/dm^3 jonów Cr(VI) najlepszą wydajność redukcji jonów Cr(VI) uzyskano w przypadku najmniejszej szybkości wprowadzania roztworu do układu, tj. $1,3 \text{ cm}^3/\text{min}$. Wydajność usuwania toksycznych jonów Cr(VI) w omawianym przypadku wynosiła aż 85% , co w porównaniu do wydajności wynoszącej 48% , przy szybkości wprowadzania roztworu $3,3 \text{ cm}^3/\text{min}$, świadczy o wysokiej skuteczności zastosowanej metody oczyszczania. Na uwagę zasługuje fakt, że stosując roztwory Cr(VI) o stężeniu 10 mg/dm^3 uzyskano prawie 100% wydajność redukcji jonów Cr(VI) dla wszystkich prędkości wprowadzania próbek.



Rysunek 3. Zależność wydajności procesu redukcji jonów Cr(VI) od szybkości ich wprowadzania do układu reakcyjno-wyładowczego

Źródło: Opracowanie własne

Uzyskane z zastosowaniem mikrowyładowania jarzeniowego μ APGD wyniki dotyczące redukcji jonów Cr(VI) z roztworów były zbieżne z wynikami uzyskanymi przez Wang'a i Jiang'a [26], którzy na podstawie stopnia usuwania jonów Cr(VI) wyznaczyli wydajność energetyczną zastosowanego przez nich stacjonarnego układu reakcyjno-wyładowczego wykorzystującego wyładowanie jarzeniowego.

4. Wnioski

Przedstawione wyniki badań dotyczące możliwości wykorzystania mikrowyładowania typu μ APGD w kontakcie z przepływającym roztworem w przepływowym układzie reakcyjno-wyładowczym pozwalają na usuwanie jonów Cr(VI) z dostatecznie dużą wydajnością, zależną od szybkości wprowadzania roztworu do układu. Ma to związek z czasem kontaktu i oddziaływania mikrowyładowania z roztworem. Ze względu na możliwość pracy badanego układu reakcyjno-wyładowczego w sposób ciągły, istnieje możliwość oczyszczenia dużej ilości wprowadzanego roztworu oraz automatyzacji całego procesu. Może to mieć bezpośrednie przełożenie na możliwość wykorzystania układu do oczyszczania wód powierzchniowych, skażonych związkami Cr(VI) i najczęściej przedostających się rzek czy jezior w postaci ścieków pochodzących z przemysłu metalurgicznego czy garbarskiego.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski szczegółowe:

1. Mikrowyładowanie jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z ciekłą katodą może być stosowane do oczyszczania wód skażonych toksycznymi jonami Cr(VI).

2. Na wydajność procesu oczyszczania ma wpływ szybkość wprowadzania roztworu substratu do nowoczesnego systemu plazmowego, wykorzystującego mikrowyładowania typu μ APGD w kontakcie z przepływającym roztworem, prędkość przepływu gazu wyladowczego oraz natężenie prądu wyladowania.
3. Zastosowanie mikrowyładowania μ APGD jest skuteczną, szybką, tanią metodą usuwania niezwykle toksycznych jonów Cr(VI) z zanieczyszczonych wód powierzchniowych, co może być alternatywą dla metod wykorzystujących związki o charakterze reduktorów bądź węgle aktywne.

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Literatura:

1. Florczyk H., Gołowin S: *Metale ciężkie w wodach powierzchniowych płynących Polski*, Ochrona środowiska, nr 1, 1980, str. 12-17.
2. Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa ,1999, str. 279-288.
3. www.chemia.pk.edu.pl/wydzial/pliki/Cw7.redukcja_Cr_H2O2.pdf, [dostęp: 24.02.2016r.].
4. www.chemia.pk.edu.pl/wydzial/pliki/Cw8.redukcja_Cr_k_szczawio_wy.pdf, [dostęp: 24.02.2016r.].

5. Lach J., Dębowski Z., Ociepa E.: *Usuwanie chromu (VI) na węglu aktywnym regenerowanym węglanem sodu*, Ochrona środowiska, nr 3, 2000, str. 3-6.
6. Dębowski Z., Lach J.: *Usuwanie związków chromu z wody na węglu aktywnym*, Ochrona środowiska, nr 45, 1995, str. 63-64.
7. Lach J.: *Adsorpcja z roztworów wodnych różnych form chromu*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, nr 16, 2013, str. 397-403.
8. Jamróz P., Gręda K., Pohl P., Żyrnicki W.: *Atmospheric pressure glow discharges generated in contact with flowing liquid cathode: Production of active species and application in wastewater purification processes*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, nr 34, 2014, str. 25-37.
9. Chen G., Chen S., Zhou M., Feng W., Gu W., Yang S: *The preliminary discharging characterization of a novel APGD plume and its application in organic contaminant degradation*. Plasma Sources Science and Technology, nr 15, 2006, str. 603-608.
10. Ke Z., Huang Q., Zhang H., Yu, Z.: *Reduction and removal of aqueous Cr (VI) by glow discharge plasma at the gas-solution interface*. Environmental Science & Technology, nr 45, 2011, str. 7841-7847.
11. Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A.: *Water purification by electrical discharges*. Plasma Sources, Science and Technology, nr 10, 2001, str. 82.
12. Młostoń G.: *Nowoczesne Kompendium Chemii*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2007, str. 382.
13. Szałatkiewicz J.: *Zastosowanie plazmy w technice - aktualne tendencje*. Pomiar Automatyka Robotyka, nr 2, 2010, str. 17-20.

14. Wiktor A., Śledź M., Nowacka M., Witrowa-Rajchert D.: *Możliwości zastosowania niskotemperaturowej plazmy w technologii żywności*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, nr 5, 2013, str. 5-14.
15. Dzimitrowicz A., Jamróz P., Galantowicz J., Nowak P.: *Synteza nanocząstek złota za pomocą niskotemperaturowej mikoplazmy pod ciśnieniem atmosferycznym*, Inżynieria Materiałowa, nr. 1, 2015, str. 9
16. Stryczewska H.D.: *Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska*. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2009, str. 51-54.
17. Mezei P., Cserfalvi T.: *Charge densities in the electrolyte cathode atmospheric pressure glow discharge*. European Physical Journal - Applied Physics, nr 40, 2007, str. 89.
18. Dzimitrowicz A., Jamróz P., Gręda K., Nowak P., Nyk M., Pohl P. *The influence of stabilizers on the production of gold nanoparticles by direct current atmospheric pressure glow microdischarge generated in contact with liquid flowing cathode*, Journal of Nanoparticle Research, nr 17, 2015, str. 185.
19. Dzimitrowicz A., Leśniewicz T., Gręda K., Jamróz P., Nyk M., Pohl P.: *Production of gold nanoparticles using atmospheric pressure glow microdischarge generated in contact with a flowing liquid cathode – a design of experiments study*. RSC Advances, nr 110, 2015, str. 90534-90541.
20. Cvelbar U., Vujosevic D., Vratnica Z., Mozetic M.: *The influence of substrate material on bacteria sterilization in an oxygen plasma glow discharge*, Journal of Physics D: Applied Physics, nr 39, 2006, str. 3487- 3493.
21. Montie T. C., Kelly-Wintenberg K., Reece Roth J.: *An overview of research using the one atmosphere uniform glow discharge plasma*

- (OAUGDP) for sterilization of surfaces and materials, IEEE Transactions on Plasma Science, nr 28, 2000, str. 41-50.
22. Jiang C., Mohamed A.A.H., Stark R.H., Yuan J.H., Schoenbach K.H.: *Removal of volatile organic compounds in atmospheric pressure air by means of direct current glow discharges*, Plasma Science, IEEE Transactions on, nr 33, 2005, str. 1416-1425.
 23. Gręda K., Jamróz P., Pohl P.: *Wyładowanie jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym jako nowe źródło wzbudzenia w optycznej spektroskopii emisyjnej*. Przemysł Chemiczny, nr 91, 2012, str. 1000-1008.
 24. Dzimitrowicz A., Jamróz P., Pohl P.: *Oczyszczanie wód z barwników organicznych za pomocą plazmy atmosferycznej, jako nowoczesna technologia stosowana w inżynierii środowiska*, [w:] Wody powierzchniowe i podziemne: pod red. Skoczko I., Piekutin J., Szatyłowicz E. Monografie „Inżynieria Środowiska – Młodym Okiem”, tom 11, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok, 2015, str. 199-222.
 25. Jamróz P., Żyrnicki W.: *Spectroscopic characterization of miniaturized atmospheric-pressure dc glow discharge generated in contact with flowing small size liquid cathode*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, nr 31, 2011, str. 681.
 26. Wang L., Jiang X.Z.: *Plasma-Induced reduction of Chromium(VI) in an aqueous solution*, Environmental Science and Technology, nr 42, 2008, str. 8492-8497.

mgr inż. Martyna Ekiert¹⁾
Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki
Katedra Robotyki i Mechatroniki
¹⁾mekiert@agh.edu.pl

Komputerowe badania biodegradacji tworzyw sztucznych- zastosowanie nowoczesnych technik inżynierskich w ochronie środowiska

*Computational studies of plastic materials biodegradation –
the application of modern engineering techniques
for environmental protection*

Słowa klucze: *biodegradacja, polimery, ochrona środowiska, symulacje komputerowe*

Keywords: *biodegradation, polymers, environmental protection, computer simulations*

Streszczenie: Niniejszy artykuł jest krótkim podsumowaniem teoretycznych aspektów związanych z procesem degradacji tworzyw sztucznych. Poruszone zostaną zagadnienia tj. podział polimerów ze względu na ich zdolność do degradacji, typy degradacji (ze szczególnym uwzględnieniem degradacji biologicznej), a także środowiskowe i materiałowe czynniki wpływające na jej inicjację i przebieg. Podane zostaną także przykłady zastosowań popularnych, w pełni biodegradowalnych polimerów, wykorzystywanych zarówno w obszarze nauki (np. medycyna, implantologia) jak i w obszarze przemysłu (przemysł tekstylny, spożywczy, ogrodnictwo). W dalszej części tekstu przedstawiony zostanie przykład zastosowania nowoczesnej metody inżynierskiej, tzw. dynamiki molekularnej, pozwalającej na analizę wybranych aspektów procesu biodegradacji tworzyw sztucznych na drodze komputerowej symulacji przeprowadzonej w skali atomowej. Zważywszy na fakt, że poruszane zagadnienie leży na pograniczu wielu dziedzin tj. chemia, fizyka, biologia czy ochrona środowiska, otrzymane wyniki mogą być podstawą do dalszej dyskusji w interdyscyplinarnych zespołach naukowych.

1. Wstęp

Osiem procent rocznego wydobycia ropy naftowej wykorzystywane jest obecnie na potrzeby produkcji tworzyw sztucznych. Tworzywa otrzymywane z ropy naftowej wykazują wieloletnią trwałość i odporność na procesy degradacji, co w przypadku większości ich zastosowań jest cechą, niewątpliwie, pożądaną. Z drugiej strony, ciągły wzrost ilości odpadów, które nie są w stanie ulegać degradacji, stanowi poważny efekt uboczny trwałości tych materiałów. Biorąc więc pod uwagę kontekst ochrony środowiska, a także fakt, że dostępne źródła ropy naftowej corocznie maleją, obserwowany jest wzrost zainteresowania zagadnieniem produkcji polimerów na bazie surowców odnawialnych. Grupa materiałów pochodzenia roślinnego stanowiłaby silną konkurencję wobec surowców petrochemicznych zarówno pod względem ekonomicznym (mniejszy koszt substratów do produkcji materiału) jak i pod względem ekologicznym. Materiały, które są w stanie ulegać rozkładowi pod wpływem czynników atmosferycznych lub mikroorganizmów, są przyjazne dla środowiska i powinny zastępować tworzywa syntezowane z ropy, tak często jak to tylko możliwe [1].

Niniejszy artykuł ma na celu krótkie omówienie teoretycznych aspektów związanych z problematyką degradacji tworzyw sztucznych. Z uwagi na rosnący wzrost zainteresowania tematyką tworzyw biodegradowalnych, szczególna uwaga zostanie poświęcona polimerom podlegającym degradacji biologicznej, które są popularnie wykorzystywane zarówno w obszarze nauki (np. medycyna, implantologia) jak i przemysłu (przemysł tekstylny, spożywczy, ogrodnictwo). W artykule zostanie zaprezentowany przykład zastosowania nowoczesnej metody obliczeniowej, tzw. dynamiki molekularnej, do celu

analizy wybranych aspektów procesu biodegradacji. Wyniki komputerowych symulacji, przeprowadzonych w skali atomowej, pozwolą na zdefiniowanie trendów zmian fizyko-chemicznych parametrów materiałowych. Uzyskane wyniki mogą być podstawą do zamodelowania zjawiska degradacji tworzyw sztucznych w wyższych skalach przestrzennych.

2. Degradacja tworzyw sztucznych

W czasie produkcji i eksploatacji materiałów polimerowych są one narażone na szereg czynników natury chemicznej, fizycznej, a także biologicznej, które mogą prowadzić do nieodwracalnych zmian w ich strukturze wewnętrznej. Bezpośrednią konsekwencją tych procesów jest zmiana fizyko – chemicznych właściwości tworzyw sztucznych. Te z kolei znajdują odzwierciedlenie we właściwościach mechanicznych polimerów, co ostatecznie może przesądzić o przydatności (lub jej braku) danego tworzywa do efektywnego pełnienia powierzonych mu funkcji. Istnieje kilka typów zmian (zazwyczaj o charakterze destrukcyjnym, choć nie zawsze), które mogą zachodzić w strukturach polimerowych. Są to procesy [2]:

- **degradacji** – w ogólności są to reakcje prowadzące do zmniejszenia masy cząsteczkowej łańcucha polimeru na skutek skrócenia jego długości. Degradacja prowadzi najczęściej do pogorszenia właściwości funkcjonalnych polimeru.
- **sieciowania** – czyli procesy powstawania połączeń międzymerowych, tzw. mostków, pomiędzy fragmentami łańcuchów różnych polimerów. Proces sieciowania prowadzi do powstania specyficznej trójwymiarowej sieci cząsteczkowej.

- **cyklizacji** – procesy cyklizacji definiowane są jako skutki procesu chemicznej eliminacji prowadzącej do transformacji związku łańcuchowego (acyklicznego) w związek pierścieniowy (cykliczny)
- **zmiany wiązań** – procesy związane zarówno ze zmianą położenia jak i liczby wiązań międzyatomowych występujących pomiędzy łańcuchami poszczególnych polimerów
- **tworzenia się struktur rozgałęzionych** – czyli utworzenie się łańcucha polimerowego o znacznie większej gęstości rozgałęzień niż "standardowe" łańcuchy polimerowe. Tworzące się struktury rozgałęzione charakteryzują się dodatkowo dużą liczbą reaktywnych grup cząsteczkowych.

Chociaż powyższe procesy przebiegają zazwyczaj równolegle w czasie, to w większości przypadków nie są wzajemnie od siebie zależne. Jednoczesność zachodzenia procesów degradacji o różnej naturze może natomiast utrudniać badanie i analizę tych zjawisk, a także ocenę ich skutków.

2.1. Czynniki wpływające na degradację tworzyw sztucznych

Procesy degradacji polimerów mogą zostać zainicjowane pod wpływem czynników fizycznych, chemicznych lub biologicznych, przy czym mogą one być rozumiane jako „zewnętrzne” (tj. związane ze warunkami środowiska w jakim zachodzi degradacja) lub jako czynniki „wewnętrzne” (tj. związane z właściwościami degradującego materiału). Czynniki te zazwyczaj nie występują samodzielnie lecz wiążą się ze sobą – oddziaływanie czynników fizycznych (lub biologicznych) zachodzi zwykle w obecności oddziaływania chemicznego.

2.1.1. Zewnętrzne czynniki degradacji

Wśród środowiskowych czynników inicjujących degradację możemy wyróżnić [3]:

- 1) czynniki fizyczne, czyli aktywnie działające:
 - obciążenia mechaniczne,
 - podwyższona temperatura,
 - ekspozycja na światło,
 - promieniowanie elektromagnetyczne inne niż światło np. γ lub X,
 - ultradźwięki.
- 2) czynniki chemiczne, czyli obecność:
 - wody, kwasów, zasad i ich roztworów,
 - innych związków chemicznych,
 - molekuł tlenu,
 - czynników atmosferycznych.
- 3) czynniki biologiczne, związane z obecnością w środowisku:
 - organizmów prokariotycznych (np. promieniowców),
 - szczepów bakterii,
 - grzybów,
 - mikroorganizmów termofilnych,
 - innych mikroorganizmów izolowanych np. z gleb, stawów czy rzek.

2.1.2. Wewnętrzne czynniki degradacji

O przebiegu procesu degradacji decydować mogą także właściwości materiałowe polimeru, do których zaliczamy [3]:

- 1) właściwości fizyczne, tj:
 - masa degradującego łańcucha oraz rozrzut tej masy,
 - stosunek zawartości fazy krystalicznej do amorficznej polimeru,

- grubość filmu polimerowego.
- 2) właściwości chemiczne, bezpośrednio związane z parametrami łańcucha polimerowego, w szczególności z jego:
- **budowę** – na przebieg degradacji może wpływać liczba, typ oraz reaktywność bocznych i końcowych grup łańcucha. Np.: wzrost szybkości degradacji może być spowodowany obecnością reaktywnych grup hydroksylowych (OH), aminowych (NH), a także obecnością w łańcuchu wiązań estrowych – CO – O – czy uretanowych – NH – CO – O – ,
 - **strukturą przestrzenną** – własność ta może zarówno przyspieszyć jak i opóźnić degradację. Np.: polimery powstałe w procesie sieciowania (a także kopolimeryzacji) mają wysoką siłę wiązań wewnątrz- i międzycząsteczkowych co korzystnie wpływa na stabilność termiczną polimeru i opóźnia wystąpienie termodegradacji. Z drugiej strony, im bardziej rozgałęziona przestrzennie struktura tym wzrasta liczba grup bocznych i końcowych, co przekłada się na wzrost reaktywności łańcucha, pogarszając w efekcie jego stabilność,
 - **sztywnością** – sztywność łańcucha jest bezpośrednio skorelowana ze stabilnością termiczną polimeru. Im większa więc jest jego sztywność tym wyższe są wartości temperatur topnienia i zeszklenia,
 - **stereoregularnością łańcucha głównego** – tworzywa zbudowane z łańcuchów o konfiguracji izotaktycznej, mają wyższą zdolność do krystalizacji niż te o ataktycznej konfiguracji łańcuchów, co korzystnie przekłada się na ich stabilność i opóźnia procesy ich degradacji.
- 3) właściwości chemiczne, inne niż związane z parametrami łańcucha polimerowego, tj.:

- **wartości sił wewnątrzcząsteczkowych** – w szczególności siły wiązań kowalencyjnych, których przerwanie jest istotą procesu degradacji. Im większe siły międzyatomowe (międzycząsteczkowe) tym polimer jest stabilniejszy, a jego degradacja zachodzi w mniejszym stopniu (lub zachodzi wolniej) niż w przypadku wiązań słabych. Np.: stabilność tworzywa PTFE (politetrafluoroetyleny) jest większa niż dla polimeru PE (polietyleny), z uwagi na wyższą energię wiązań występujących w PTFE niż wiązań występujących w PE
- **energia kohezji** – czyli energia związana z siłami międzycząsteczkowymi pomiędzy danymi grupami atomów. Np.: obecność grup wodorowych w strukturze polimeru silnie przekłada się na wzrost gęstości energii kohezji, co zwiększa stabilność polimeru i opóźnia jego degradację

2.2. Typy procesów degradacji

Biorąc pod uwagę wszystkie czynniki, zarówno te związane ze środowiskiem jak i z samym materiałem, wyróżnić możemy następujące procesy degradacji [2]:

- fotodegradacja – rozkład tworzywa pod wpływem światła, najczęściej UV,
- termodegradacja – rozkład tworzywa pod wpływem podwyższonej temperatury,
- mechanodegradacja – rozkład tworzywa pod wpływem statycznych i dynamicznych obciążeń mechanicznych,
- degradacja radiacyjna – rozkład tworzywa pod wpływem promieniowania o dużej energii, najczęściej jonizującego X lub γ ,

- degradacja ultradźwiękowa – rozkład tworzywa pod wpływem ultradźwięków,
- degradacja utleniająca (oksydacyjna) – rozkład tworzywa pod wpływem obecności tlenu cząsteczkowego lub atomowego,
- degradacja hydrolityczna – rozkład pod wpływem wody, kwasów i zasad,
- degradacja atmosferyczna – rozkład tworzywa pod wpływem czynników atmosferycznych, zachodząca głównie jako połączenie foto- i termooksydacji,
- degradacja biologiczna (biodegradacja) i enzymatyczna – rozkład tworzywa pod wpływem enzymów wytwarzanych przez mikroorganizmy. Proces biodegradacji zostanie szczegółowo opisany w rozdziale 3.2.

W literaturze opisywane jest także zjawisko rozkładu tworzyw sztucznych zachodzące pod wpływem sumy fizycznych i chemicznych czynników oddziałujących na materiał w czasie jego przechowywania i eksploatacji. Proces ten nazywany jest starzeniem i wśród naukowców badających polimery jest szeroko poruszonym zagadnieniem badawczym [4].

Ogólny mechanizm degradacji tworzyw sztucznych jest przykładem rozpadu rodnikowego. Rodnikiem nazywamy atom lub cząsteczkę o niezerowym spinie, czyli posiadającą niesparowane elektrony, dzięki czemu cząstka posiada dużą reaktywność [5]. O ile mechanizmy rozpadów rodnikowych są zależne od czynnika je inicjującego, to ogólny mechanizm tego procesu jest od niego niezależny i dla wszystkich czynników przebiega w sposób niemalże identyczny. Degradacja nastąpi bowiem, gdy do odpowiednich rodników

będzie dostarczona ilość energii przekraczająca progową energię wiązania (tzw. energia dysocjacji). Prawdopodobieństwo, że dane wiązanie ulegnie dysocjacji, ze względu na przekroczenie krytycznej energii wiązania w określonej temperaturze, może być wyrażone za pomocą statystycznego rozkładu Boltzmana zgodnie ze wzorem:

$$P_{dys} = e^{-\frac{E_{kryt}}{kT}} \quad (1)$$

gdzie:

P_{dys} – prawdopodobieństwo dysocjacji

E_{kryt} – krytyczna energia wiązania

k – stała Boltzmana

T – temperatura

3. Polimery biodegradowalne – przykłady, zastosowania, mechanizmy rozkładu

Każdy polimer, w mniejszym lub większym stopniu, podatny jest na aktywne działanie środowiska biologicznego. Te z tworzyw, które wykazują dużą odporność na to działanie nazywamy polimerami niedegradowanymi. Najpopularniejszymi polimerami niedegradowanymi są: polietylen i polipropylen (zarówno w formie czystej i fluorowanej), poliamidy, poliuretany, polimetakrylany, politetrafluoroetylen, silikon, poliwęglany, żywice akrylowe, polieteroketony i polichlorek winylu. Zestawienie właściwości chemicznych i mechanicznych tych materiałów przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Wybrane właściwości mechaniczne i chemiczne syntetycznych polimerów niedegradowalnych

Rodzaj polimeru	Własności				
	Wytrzymałość na rozciąganie Rm [MPa]	Wydłużenie A [%]	Twardość wg skali Shorea [-]	Gęstość [g/cm ³]	Absorpcja wody [%]
Politetrafluoroetylen	13 – 34	200 – 400	D50 – D65	2,2	0,0
Poliuretany	1 – 69	10 – 1000	A10 – D90	1,05 – 15	0,6 – 0,7
Polietylen	4 – 38	20 – 1000	D41 – D70	0,91 – 0,97	0,01
Polipropylen	31 – 210	60 – 1000	D74 – D90	0,91	0,05
Polimetakrylan metylu	55 – 85	2 – 7	M60 – M100	1,2	0,1 – 0,4

Źródło: [6]

Polimery, które w znacznym stopniu zmieniają swoje właściwości (fizyczne, chemiczne i mechaniczne) pod wpływem aktywnie działającego środowiska nazywamy natomiast polimerami degradowalnymi. Dodatkowo, jeżeli materiały te degradowują pod wpływem czynników biologicznych (enzymów, mikroorganizmów), a produkty ich rozkładu są nieszkodliwe dla środowiska (lub występują w nim naturalnie), to polimery te możemy nazywać biodegradowalnymi. Wśród syntetycznych polimerów biodegradowalnych, produkowanych na skalę światową, najczęściej wykorzystywane są: polilaktydy (PLA), poliglikolid (PGA) i jego kopolimery z laktydami (PGLA), polikaprolakton (PCL), polihydroksymaślan (PHB), a także inne poliortoestry, poliestroamidy i polibezwodniki. Właściwości mechaniczne wybranych polimerów biodegradowalnych zestawiono w tab. 2

Tabela 2. Wybrane właściwości mechaniczne dla przykładowych polimerów biodegradowalnych

Nazwa polimeru	Metoda otrzymywania	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Moduł Younga [GPa]
Poli(L-laktyd)	Wtrysk	40 - 70	3.0 - 6.0
	Orientowany	300 - 1200	6.0 - 14.0
	Kompozyt zbrojony resorbowalnym szkłem	200	8.0 - 30
Poliglikolid	Wtrysk	10 - 150	2.0 - 3.0
	Orientowany	500 - 800	5.0 - 6.0
Polihydroksymaślan	-	30 - 50	3.0 - 4.0

Źródło: [3]

3.1. Zastosowania polimerów biodegradowalnych

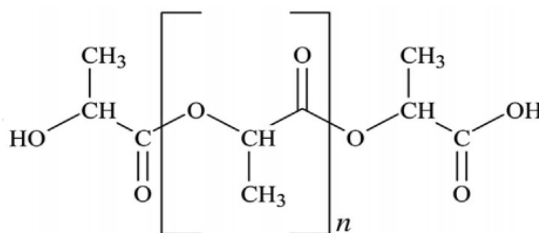
Biodegradowalne tworzywa sztuczne wykorzystywane są szeroko w:

- medycynie – jako biomateriały do produkcji bioresorbowalnych nici, siatek chirurgicznych, klipsów i klamer, a także do konstrukcji implantów stomatologicznych i ortopedycznych. Trwają również badania nad wykorzystaniem tych materiałów do celów kontrolowanego dozowania środków farmakologicznych i innych substancji aktywnych biologicznie, a także rekonstrukcji tkanek. Niektóre polimery biodegradowalne (np. PLA) wykazują także pełną bioresorpcję oraz brak toksycznych zachowań w środowisku tkanek i płynów fizjologicznych.

- w przemyśle spożywczo - opakowaniowym - do produkcji pojemników i tacek przeznaczonych do kontaktu z żywnością, a także butelek, folii, kubków, sztućców i innych przedmiotów jednorazowego użytku.
- w przemyśle tekstylnym - do produkcji odzieży sportowej ze względu lekkość materiału (niskie gęstości tworzyw)
- w przemyśle ogrodnictwym - do produkcji biodegradowalnych donic, folii, systemów kontrolowanego dostarczania nawozów, a także do produkcji mebli ogrodowych.
- w wielu innych dziedzinach życia np. jako elementy wyposażenia wnętrz, dywany, materiały ochronne w budownictwie, materiały higieniczne, sieci rybackie, pojemniki na odpadki komunalne [7], [8], [9].

3.2. Biologiczny rozkład tworzyw sztucznych.

Biologiczny rozkład tworzyw sztucznych zostanie omówiony na przykładzie wybranego polimeru – polilaktydu (PLA) (rys.1). PLA jest jednym z najczęściej wykorzystywanych w przemyśle polimerów biodegradowalnych, a mechanizmy jego rozkładu są doskonałym przykładem obrazującym przebieg biodegradacji.



Rysunek 1. Wzór strukturalny polimeru PLA

Źródło: Opracowanie własne

Produkty wykonane z polilaktydu (opakowania, folie, implanty biomedyczne) podczas typowego kontaktu ze środowiskiem wykazują dużą trwałość, natomiast po określonym czasie eksploatacji mogą być poddane procesowi degradacji. Efektem tego procesu jest rozkład PLA na wodę i dwutlenek węgla. Typowy proces biodegradacji PLA ma zatem miejsce w środowisku wodnym lub w wilgotnym i składa się z etapu degradacji hydrolitycznej i mikrobiologicznej. Niebagatelny wpływ na przebieg procesu ma również degradacja enzymatyczna.

3.2.1. Degradacja hydrolityczna

Degradacja hydrolityczna jest procesem odwrotnym do polikondensacji i stanowi pierwszy etap biodegradacji PLA. Przebieg tego procesu rozpoczyna się od przeniknięcia cząsteczek wody w głąb struktury materiału, skutkiem czego następuje hydroliza wiązań estrowych amorficznej fazy PLA. Bezpośrednią konsekwencją przzerwania tych wiązań jest powstanie merów i oligomerów polilaktydu, a co za tym idzie obniżenie cząsteczkowego ciężaru wyjściowego łańcucha PLA [10]. Otrzymane, w wyniku hydrolizy, związki mogą przenikać do otaczającego je środowiska (np. tkanek, płynów fizjologicznych czy gleby). Po procesie degradacji hydrologicznej następuje zazwyczaj degradacja mikrobiologiczna.

3.2.2. Degradacja biologiczna

Etap degradacji mikrobiologicznej ma na celu metabolizację rozpuszczalnych w wodzie merów i oligomerów do postaci cząsteczek H_2O i CO_2 poprzez działanie mikroorganizmów obecnych w środowisku, w którym zachodzi degradacja. Najważniejszym aspektem biodegradacji

PLA jest odpowiednie zrównoważenie szybkości jej zachodzenia z tempem asymilacji produktów tego rozkładu. Na szczęście, większość mikroorganizmów degradujących polilaktyd jest w stanie rozłożyć go właśnie do postaci wody i dwutlenku węgla, przeciwdziałając tym samym negatywnemu zjawisku akumulacji oligomerów [11].

Maksymalna prędkość rozkładu zachodzi dla wysokich temperatur i dużych wilgotności otoczenia. Samo rozpoczęcie rozkładu PLA, a także właściwy przebieg procesu jest jednak stosunkowo długi w porównaniu do innych poliestrów tj. PBS, PHB czy PCL. Potwierdzają to m.in.: badania Urayamy [12], którzy badali degradację PLA przez okres 20 miesięcy. Zgodnie z ich wynikami po określonym czasie degradacji zaobserwowano jedynie 20% ubytek masy próbek z czystego L-PLA. Dużo większy ubytek, bo aż 75%, zaobserwowali oni jednak dla materiału, w którym izomery typu L stanowiły jedynie 70% składu stereochemicznego. Powolne tempo mikrobiologicznej degradacji PLA stwierdził także w 2006r. zespół Ohikity, który pomimo 1.5 miesięcznej inkubacji polilaktydowych arkuszy w glebie, nie zaobserwował mierzalnych efektów rozkładu tego materiału [13]. Znaczący wzrost tempa degradacji PLA udało się natomiast zaobserwować duetowi Tokiwa-Calabia, który badał rozkład tego biopolimeru w kompoście [14]. Dzięki odpowiednio wysokiej temperaturze (50-60°C), połączonej z dużą wilgotnością polilaktyd był w stanie degradować do postaci mono- i - oligomerów w przeciągu zaledwie 45 - 60 dni.

Mikroorganizmy zdolne do całkowitego lub częściowego rozkładu PLA mogą być izolowane np. z gleby, stawów, rzek. Są to m.in.: promieniowce *Amycolatopsis* HT-32 [15], bakterie ze szczepu *Amycolatopsis mediterranei* [16] czy grzyb *Tritirachium album* [17].

3.2.3. Degradacja enzymatyczna

Szybkość i stopień degradacji PLA, bądź ogólniej, jego zdolność lub brak zdolności do degradacji, zależy również od typu enzymów zewnątrzkomórkowych. Substancje te są wydzielane przez mikroorganizmy i powodują efektywne rozpady łańcuchów polimerowych na powierzchni tworzywa bez jednoczesnego wnikania do wnętrza materiału. Powstałe fragmenty tworzywa są wchłaniane przez mikroorganizmy i na skutek zachodzących przemian metabolicznych ich degradacja dalej postępuje [9]. Wg Tokiwa i Calabia za degradację polilaktydu odpowiedzialne są enzymy zwane hydrolazami (grupa EC 3). W szczególności są to enzymy proteolityczne serynowe oraz esterazy [14].

Jednym ze szczegółowo przebadanych enzymów jest Proteinaza K o symbolu EC 3.4.21.64. Jest to enzym z rodziny proteaz serynowych, wydzielany przez grzyba *Tritirachium album*. Wpływ enzymu na degradację PLA zależy od fazy, na którą enzym działa - faza krystaliczna jest hydrolizowana wolniej niż amorficzna. Enzym bierze także udział w rozkładzie kopolimerów PCL oraz mieszanin tego tworzywa z innymi polimerami [18]. Inna proteaza zewnątrzkomórkowa, odkryta przez Jarrerata i Tokiwa w 2001r., wydzielana z grzyba *Tritirachium album* w obecności żelatyny, jest z kolei w stanie aktywować degradację PLA, tak samo jak jedwabiu, elastyny czy fibroiny. Co ciekawe, nie był natomiast w stanie aktywować rozpadu innych biodegradowalnych tworzyw tj. polikaprolakton, polibursztynianu butylu czy polihydroksymaślan [17]. Przeprowadzenie ich degradacji było możliwe dopiero w 2005r. po opublikowaniu badań Masakiego,

który wyizolował aktywujący degradację, stosunkowo lekki enzym z drożdży z rodziny *Cryptococcus* [19].

4. Komputerowe badania biodegradacji tworzyw sztucznych

Inżynierskie badania nad biodegradacją tworzyw sztucznych obejmują zarówno badania eksperymentalne (w warunkach laboratoryjnych jak i w warunkach rzeczywistych) jak i badania symulacyjne [20]. Wśród opublikowanych badań eksperymentalnych przeważają głównie badania biodegradacji w glebach zwykłych i kompostowych [21], a także badania w kompostowych warunkach symulowanych (np. z wykorzystaniem metod CMR czy GMR [22]) wspomagane pomiarami spektrometrycznymi [23]. Przykłady badań nad biodegradacją wykorzystują także często warunki aerobowe – przykład takiego badania wraz z opisem parametrów niezbędnych do analizy tego zjawiska można znaleźć odpowiednio w publikacjach [24] i [25]. Szczegóły dotyczące aktualnie wykorzystywanych, standaryzowanych technik badań biodegradacji, dla przyjaznych środowisku tworzyw sztucznych, można także znaleźć w artykule przeglądowym dostępnym w [26].

Częstym problemem podczas badań nad degradacją materiałów jest ograniczony czas trwania eksperymentu, który nie odzwierciedla dokładnie długotrwałego czasu trwania tego procesu. Jeżeli otrzymane wyniki eksperymentu nie są satysfakcjonujące lub wymaga on kilkukrotnego powtórzenia w różnych warunkach, czas badań oraz wkład włożonej w nie pracy znacząco wzrasta. W dobie współczesnej techniki nasuwa się więc pytanie – czy istnieje sposób, aby zjawisko degradacji zbadać w sposób szybki, dokładny oraz z użyciem powtarzalnych

warunków pomiarowych? Odpowiedź na to pytanie zawarta jest natomiast w dwóch prostych słowach – symulacje komputerowe.

Symulacje komputerowe są narzędziem, które może być sklasyfikowane zarówno jako działania teoretyczne (mamy bowiem do czynienia z pewnym modelem matematycznym zjawiska) lub jako eksperyment (przeprowadzamy proces analizując następnie obliczone przez komputer dane liczbowe, a więc idea weryfikacji modelu przebiega identycznie jak w przypadku "klasycznego" eksperymentu). Niezależnie jednak od tego jak sklasyfikujemy symulacje są one bez wątpienia przydatnym narzędziem, dzięki któremu możemy pokusić się o badanie realnych zjawisk, procesów czy mechanizmów działania, które ze względu na długi czas trwania, niebezpieczny charakter lub wysoki koszt byłyby niemożliwe (lub uciążliwe) do przeprowadzenia. Takim „długotrwałym i uciążliwym” zjawiskiem jest właśnie degradacja tworzyw sztucznych, stąd zastosowanie symulacji komputerowej do badania tego zjawiska jest w pełni uzasadnione.

4.1. Dynamika molekularna

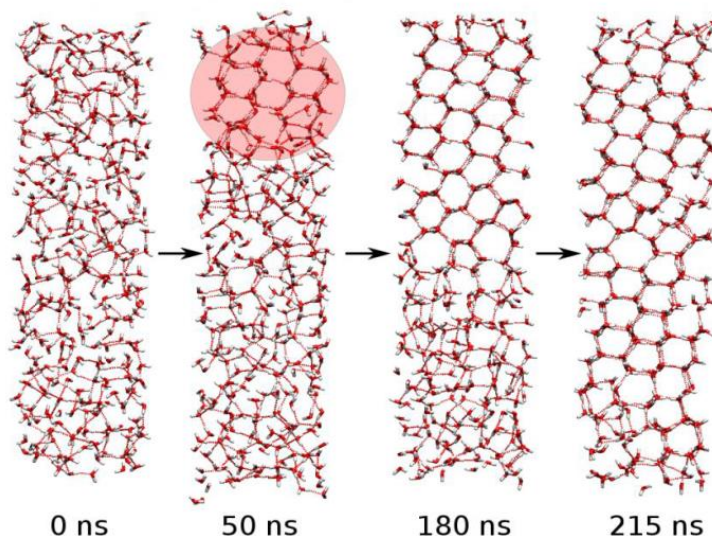
Jednym z rodzajów komputerowych symulacji, pozwalającym na analizę zjawisk leżących u podstaw degradacji, są symulacje dynamiki molekularnej (z ang. *Molecular Dynamics*). Symulacje MD są techniką komputerowego eksperymentu, w którym badana jest ewolucja w czasie układu oddziałujących ze sobą atomów. Choć na pierwszy rzut oka publikacje dotyczące tej techniki obfitują w liczne, zniechęcające czytelnika matematyczne formuły, to w rzeczywistości istota metody MD jest niezwykle prosta. Dla badanego układu należy założyć odpowiednią siłę oddziaływań pomiędzy poszczególnymi atomami (2), a następnie

poprzez dwukrotne całkowanie, otrzymanego dla tej siły, klasycznego równania dynamiki Newtona (3) otrzymane są zależności położenia poszczególnych atomów w czasie.

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2)$$

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (3)$$

W przeciwieństwie do metod stochastycznych (np. metody Monte Carlo), dynamika molekularna jest techniką ściśle deterministyczną – znając jedynie siły oddziaływania pomiędzy atomami oraz warunki ich początkowego położenia i prędkości jesteśmy w stanie dokładnie (nie licząc komputerowych błędów numerycznego całkowania) wyznaczyć położenia i prędkości atomów w każdym kolejnym kroku czasowym [27] (rys. 2).



Rysunek 2. Zamarzanie wody – przykładowa ewolucja układu atomów w trakcie symulacji MD

Źródło: [28]

Ponieważ określenie oddziaływania pomiędzy wszystkimi atomami w układzie jest podstawą symulacji MD, dobór odpowiedniego pola siłowego (potencjału) dla danego przypadku jest kwestią nadrzędną, często decydującą o poprawności prowadzonych badań. Jednym z najbardziej interesujących potencjałów jest tzw. reaktywne pole siłowe *ReaxFF* (z ang. *Reactive Force Field*) sformułowane przez van Duina oraz Goddarda III [29]. Z uwagi na fakt, że opracowane przez nich oddziaływanie bazuje na wartości rzędu wiązania (a nie wyłącznie na jego jawnej postaci), symulacje MD z użyciem pola *ReaxFF* umożliwiają badanie reakcji chemicznych opartych na ciągłym procesie tworzenia i zrywania międzyatomowych wiązań – a takim procesem jest właśnie degradacja.

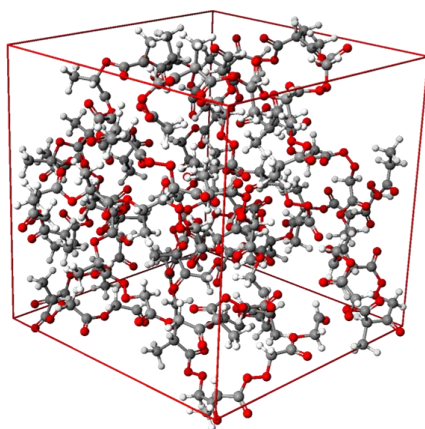
Symulacje MD w połączeniu z polem siłowym Reax są w szczególności przydatnym narzędziem w badaniach materiałów opartych na łańcuchach węglowodorowych tj. polimery biodegradowalne PLA, PGA, PGLA, PHB czy PHA. Poznanie procesów zachowania tych materiałów w różnych warunkach i środowiskach, a także analiza procesów ich degradacji może być podstawą do opracowania nowoczesnych implantów medycznych czy przyjaznych środowisku opakowań z tworzyw sztucznych.

4.2. Przykład zastosowania metody MD w badaniu rozkładu tworzyw sztucznych

Przykład zastosowania symulacji dynamiki molekularnej do badania degradacji będzie dotyczył popularnego tworzywa sztucznego jakim jest kopolimer polilaktydu (PLA) i poliglikolidu (PGA) oznaczany skrótem PGLA.

Pierwszym etapem w badaniu degradacji metodą MD było stworzenie komputerowego modelu geometrycznego polimeru, który miał zostać poddany symulacji. W tym celu, wykorzystując profesjonalne oprogramowanie do modelowania chemicznego, stworzono pojedyncze mery PLA i PGA, które następnie poddano procesowi polimeryzacji, przy założeniu równego udziału każdego z polimerów składowych. Stworzone łańcuchy kopolimeru powielono i umieszczono w komórce symulacyjnej (rys. 3).

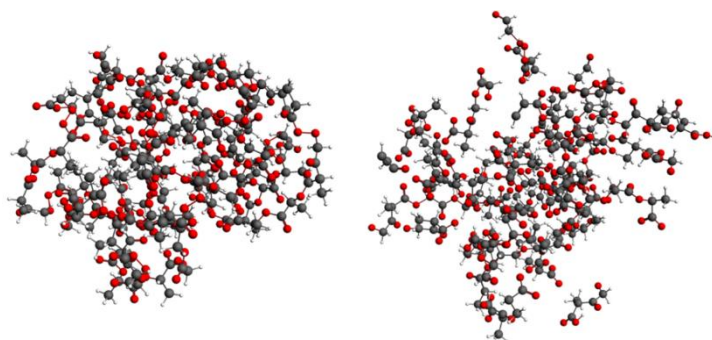
Następnie zdefiniowano warunki symulacji, tak aby odzwierciedlała ona pierwszy etap degradacji biologicznej, czyli degradacji hydrolitycznej. W tym celu do komórki symulacyjnej dodano dodatkowe, swobodne molekuły wody (ok. 20% objętości układu), a także wymuszono utrzymanie stałej podwyższonej (względem pokojowej) temperatury przez cały czas trwania symulacji. W celu zbadania zmian zachodzących podczas degradacji PGLA obliczane zostały wybrane parametry układu (tj. parametry masowe łańcucha, stan struktury wewnętrznej modelu, liczba produktów rozpadu) dla trzech różnych długości czasów degradacji. Aby uwzględnić reaktywny charakter procesu rozpadu polimeru, zastosowano potencjał ReaxFF (opisany w pkt. 4.1).



Rysunek 3. Komórka do symulacji MD z geometrycznym modelem polimeru PGLA

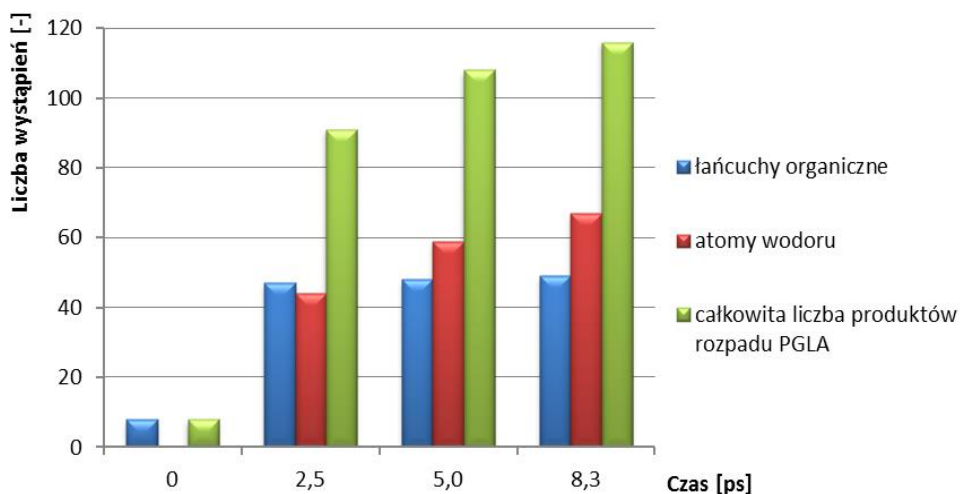
Źródło: Opracowanie własne

Widoczne zmiany w geometrii modelu, po wszystkich symulowanych okresach degradacji, przedstawiono na rys. 4. Wizualne zmiany potwierdzają zainicjowany proces degradacji hydrolitycznej – struktura modelu po degradacji jest zdecydowanie mniej zwarta od struktury modelu wyjściowego. W modelu zdegradowanym widoczne są także odrywające się od struktury głównej, krótsze łańcuchy węglowodorowe, które świadczą o powstałych już produktach rozpadu tworzywa. Wzrost liczby produktów rozpadu podczas trwania degradacji przedstawiono na rys. 5.



Rysunek 4. Porównanie struktury tworzywa PGLA przed (po lewej) i po (po prawej) symulacji MD

Źródło: Opracowanie własne

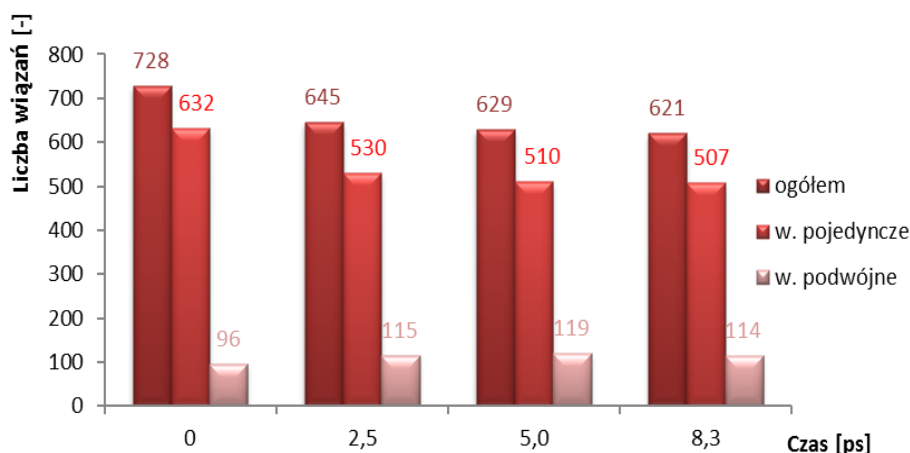


Rysunek 5. Liczba produktów pochodzących z rozpadu PGLA

Źródło: Opracowanie własne

Wzrost liczby łańcuchów, obserwowanych w przestrzeni modelu został także potwierdzony poprzez analizę stanu wiązań międzyatomowych. Przeprowadzając symulacje dynamiki molekularnej, w obecności reaktywnego pola siłowego, możliwe jest zarejestrowanie zmian liczebności wiązań w geometrii modelu, zachodzących na skutek

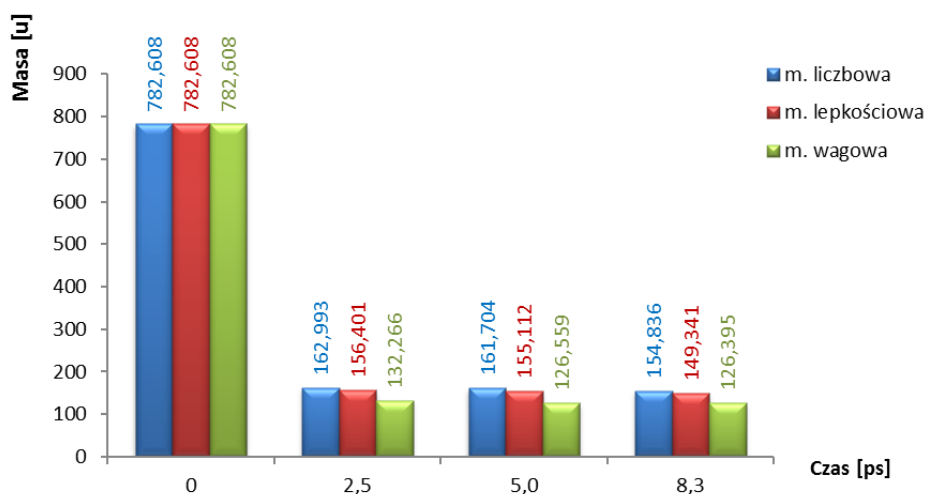
zrywania tych wiązań podczas reakcji polimeru z rozpuszczalnikiem (wodą). Na rysunku pokazano stan liczebności wiązań po wykonaniu każdej z symulacji - zgodnie z przewidywaniami, największa redukcja liczebności nastąpiła dla wiązań o najniższej energii dysocjacji (wiązań pojedynczych), skutkiem czego całkowita liczba wiązań w modelu systematycznie maleje w kolejnych etapach degradacji.



Rysunek 6. Stan wiązań w geometrii modelu PGLA w kolejnych okresach degradacji

Źródło: Opracowanie własne

Proces degradacji bezpośrednio wiąże się także z redukcją masy cząsteczkowego degradującego tworzywa. Zmiany mas cząsteczkowych PGLA dla wszystkich badanych okresów degradacji przedstawiono na rys. 7. Z uwagi na zjawisko różnicowania produktów rozpadu polimeru pod względem długości powstałych łańcuchów, ich mas, a także częstości występowania, po każdym okresie degradacji obliczano trzy różne parametry masowe tj. średnią masę cząsteczkową liczbową, wagową i lepkościową.

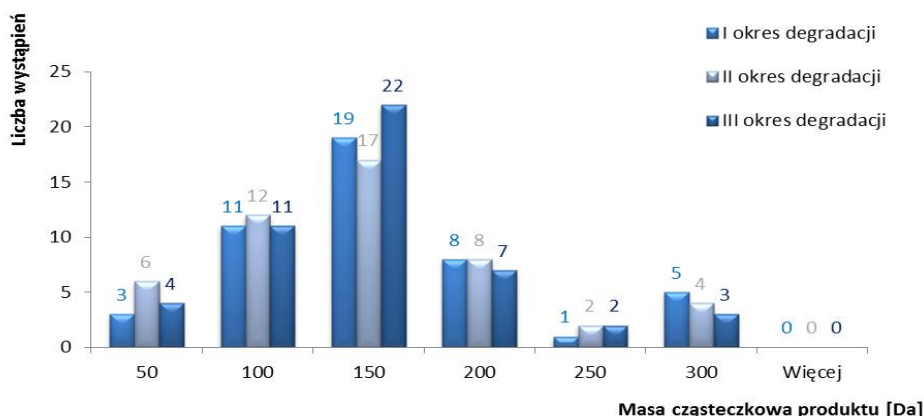


Rysunek 7. Zmiany mas cząsteczkowych PGLA w badanych okresach degradacji

Źródło: Opracowanie własne

Jak widać na powyższym wykresie, najbardziej znaczący spadek masy nastąpił w pierwszym badanym okresie degradacji. Kolejne spadki mas, rejestrowane po zakończeniu kolejnych degradacji, nie są już tak wyraźne. W każdym przypadku jednak, prezentowane wartości są zgodne z oczekiwaniami – przy zwiększaniu czasu symulacji wartości każdej z mas maleją, a dla poszczególnych czasów degradacji średnie wartości mas lepkościowych są większe niż średnich mas wagowych i jednocześnie mniejsze od średnich mas liczbowych.

Na wartości obliczanych mas polimeru miała wpływ m.in. częstość występowania łańcuchów organicznych o określonych masach i długościach, które powstały na skutek dekompozycji ośmiu masywnych łańcuchów, budujących początkową strukturę PGLA. Zbiorczy histogram rozkładu mas produktów degradacji PGLA w trzech badanych okresach degradacji przedstawiono na rys. 8.



Rysunek 8. Histogram rozkładu mas organicznych produktów degradacji PGLA

Źródło: Opracowanie własne

W każdym badanym okresie degradacji, najliczniejszą grupą organicznym produktów rozpadu były łańcuchy węglowo – tlenowo – wodorowe o masach cząsteczkowych z przedziału 100 – 150 Da. Jednocześnie, zgodnie z oczekiwaniami dot. przebiegu postępującej degradacji materiału, obserwowano spadek liczby łańcuchów z najwyższego rejestrowanego przedziału masowego tj. 250 – 300 Da – łańcuchy te w kolejnych okresach degradacji przekładały się na wzrost liczby rejestrowanych związków średnimasowych

5. Podsumowanie

W przedstawionym artykule poruszono najważniejsze zagadnienia teoretyczne związane z degradacją tworzyw sztucznych. Ze względu na wciąż aktualny problem gromadzenia się i składowania tworzyw sztucznych po okresie ich eksploatacji, szczególną uwagę poświęcono tematyce tworzyw biodegradowalnych. Tworzywa te stanowią doskonałą alternatywę dla surowców syntezowanych na bazie ropy naftowej, dlatego

dogłębne poznanie mechanizmów ich degradacji jest kwestią kluczową w kontekście ochrony środowiska naturalnego. W artykule zaprezentowano przykład zastosowania wybranej metody symulacji komputerowej – dynamiki molekularnej, do analizy początkowego stadium biodegradacji polimeru PGLA.

6. Wnioski

1. Problem degradacji tworzyw sztucznych jest niebagatelnym zagadnieniem, którego dogłębna analiza wymaga interdyscyplinarnej wiedzy z pogranicza wielu dziedzin tj. chemia, fizyka, biologia czy ochrona środowiska
2. Istnieje wiele metod eksperymentalnego badania tworzyw sztucznych, zarówno w warunkach rzeczywistych jak i laboratoryjnych. Komputerowe symulacje procesu degradacji pozwalają natomiast na znaczną oszczędność czasu, a także szybką i bezproblemową zmianę warunków, w których ma zachodzić degradacja. Metody eksperymentalne nie powinny być jednak całkiem pominięte – są bowiem niezbędne do walidacji modeli symulowanych.
3. Dynamika molekularna jest metodą symulacji komputerowej pozwalającą na zbadanie degradacji hydrolitycznej (tj. pierwszego etapu biodegradacji polimerów), m.in. pod kątem obserwowanych zmian mas cząsteczkowych produktów rozpadu czy zmian zachodzących w strukturze wewnętrznej polimeru.
4. Przeprowadzone symulacje MD pozwalają nam na analizę procesu degradacji, którego skutki obserwujemy w życiu codziennym na poziomie mikroskopowym, w najmniejszej możliwej skali tj. skali atomowej.

5. Zastosowane podejście atomowe nie jest jednak wolne od wad – minimalizm w skali przestrzennej, ze względu na ograniczoną moc obliczeniową komputerów, wymusza zminimalizowanie rzędu skali czasowej. Z tego punktu widzenia, większość wyników liczbowych otrzymywanych w symulacjach MD może być zweryfikowana dopiero po przejściu do wyższej skali czasowo-przestrzennej. Wszystkie wyznaczone trendy czasowe mogą być natomiast od razu analizowane „wprost”.
6. Otrzymane wyniki mogą być podstawą do definicji modeli symulacyjnych w badaniach w skalach mikro- i makroskopowym (np. metodą elementów skończonych).
7. Przyjęta metodyka badań może być z łatwością zastosowana w badaniu degradacji hydrolytycznej innych tworzyw sztucznych, a także tworzyw degradujących w innych środowiskach (np. w powietrzu, w czystym tlenie, w roztworach soli itp.)

Literatura:

1. Mucha M., *Polimery a ekologia*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
2. Rabek, J. F., *Współczesna wiedza o polimerach*, PWN, Warszawa 2008.
3. Błażewicz S., Stoch L., *Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000. Tom 4 - Biomateriały*, Akademicka Oficyna Edukacyjna Exit, Warszawa, 2003.
4. Młyniec A., Uhl T., *Humidity-temperature ageing and glass fiber content influence into material degradation - plastic snaps with*

- torsional beams analysis*, [w:] *Mechanics*, 2009, vol. 28, nr. 4, str. 112-117.
5. McNaught A.D., Wilkinson A.: {*radical (free radical)*} [w:] *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology („Gold Book”)*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
 6. Marciniak J.: *Biomateriały*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
 7. Gupta, A.P.; Kumar, V., *New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymers – Polylactide: A Critique*, [w:] *European Polymer Journal*, nr 43, 2007, str. 4053-4074.
 8. Penczek S., Pretula J., Lewiński P., *Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne*, [w:] *Polimery*, nr 11—12, 2013, str. 833—958.
 9. Nowak B., Pająk J., *Biodegradacja polilaktydu (PLA)*, [w:] *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, vol. 12, nr 2, 2010, str.1-10.
 10. Middleton J., Tipton A.: *Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices*, [w:] *Biomaterials*, nr 21, 2000, str. 2335–2346.
 11. Jarerat A., Tokiwa Y., Tanaka H., *Poly(L-lactide) degradation by Kibdelosporangium aridum*, [w:] *Biotechnology Letters*, nr 25 (23), 2003, str. 2035-2038.
 12. Urayama H., Kanamori T., Kimura Y., *Properties and Biodegradability of Polymer Blends of Poly(L-lactide)s with Different Optical Purity of the Lactate Units*, [w:] *Macromol. Mater. Eng.*, nr 287, 2002, str. 116-121.

13. Ohkita T., Lee S. H., *Thermal degradation and biodegradability of pla/corn starch biocomposites*, [w:] *Journal of Applied Polymer Science*, nr 100, 2006, str. 3009-3017.
14. Tokiwa Y., Calabia B. P., *Biodegradability and biodegradation of poly(lactide)*, [w:] *Applied Microbiology and Biotechnology*, nr 72, 2006, str. 244-251.
15. Pranamuda H., Tokiwa Y., Tanaka H., *Polylactide degradation by an Amvcolaptopsis sp*, [w:] *Applied and Environmental Microbiology*, nr 63, 1997, str. 1637- 1640.
16. Ikura Y., Kudo T., *Isolation of a microorganism capable of degrading poly-(L-lactide)*, [w:] *Journal of General and Applied Microbiology*, nr 45, 1999, str. 247-251.
17. Jarrerat A., Tokiwa Y., *Degradation of poly (L-lactide) by a Fungus*, [w:] *Macromolecular Bioscience*, nr 1, 2001, str. 136-140.
18. Williams D. F., *Enzymic Hydrolysis of Polylactic Acid*, [w:] *Engineering in medicine*, nr 10, 1981, str. 5-7.
19. Masaki K., Kamini N. R., Ikeda H., et al., *Cutinase-like enzyme from the yeast Cryptococcus sp. strain S-2 hydrolyzes polylactic acid and other biodegradable plastics*, [w:] *Applied Environmental Microbiology*, nr 71, 2005, str. 7548-7550.
20. Wróbel G., Kaczmarczyk J., Stabika J., et al. *Model numeryczny do symulacji degradacji kompozytu polimerowego*, [w:] *Modelowanie Inżynierskie*, nr 38, 2009, str. 301-308.
21. Kim, H. S., Kim, H. J., Lee, J., et al. *Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly (butylene succinate) bio-composites in*

- natural and compost soil*, [w:] *Polymer Degradation and Stability*, nr 91, 2006, str. 1117-1127.
22. Kale, G., Auras, R., Singh, S. P. et al., *Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions*, [w:] *Polymer Testing*, nr 26, 2007, str. 1049-1061.
 23. Chiellini, E., Corti, A., Swift, G., *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes*, [w:] *Polymer Degradation and Stability*, nr 81, 2003, str. 341-351.
 24. Grima, S., et al., *A new test method for determining biodegradation of plastic material under controlled aerobic conditions in a soil-simulation solid environment*, [w:] *Journal of Polymers and the Environment*, nr 9, 2001, str. 39-48.
 25. Grima, S., et al., *Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations*, [w:] *Journal of Polymers and the Environment*, nr 8, 2000, str. 183-195.
 26. Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., et al., *Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics*, [w:] *Polymer degradation and stability*, nr 91, 2006, str. 2819-2833.
 27. Ercolessi F., *A molecular dynamics primer.*, Spring college in computational physics, ICTP, Trieste, 1997.
 28. Vrbka, L., Jungwirth, P., *Molecular simulation of water freezing: brine rejection and homogeneous of water freezing: brine rejection and homogeneous nucleation*, [w:] *Special publication – Royal Society of Chemistry*, nr 311, 2006.

29. van Duin A., Dasgupta S., Lorant F., et al., *ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons*, [w:] *The Journal of Physical Chemistry A*, nr 105, 2001, str. 9396–9409

mgr inż. Edyta Łaskawiec¹⁾
dr hab. inż. Mariusz Dudziak prof. nzw. w Pol. Śl.
dr inż. Joanna Wyczarska-Kokot
Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
¹⁾edyta.laskawiec@polsl.pl

Nowe możliwości w zakresie badania jakości wody basenowej

*The new opportunities for study a quality of swimming pool
water*

Słowa klucze: *wody basenowe, klasyfikacja toksyczności, testy toksyczności, biotesty, uboczne produkty dezynfekcji,*

Keywords: *swimming pools waters, toxicity classification, toxicity assays, biotest, disinfection by-products*

Streszczenie: Praca obejmuje przegląd wybranych testów toksykologicznych scharakteryzowanych pod względem możliwości ich zastosowania, jako narzędzi wspomagających w ocenie jakości wód basenowych. Wykorzystanie organizmów na różnych stopniach organizacji pozwala na zwiększenie rzetelności uzyskanych wyników. Przedstawione w pracy rezultaty biotestów uwzględniają doświadczenia uzyskane przez autorów w trakcie szerzej prowadzonych badań nad oceną toksykologiczną jakości wód basenowych. Przedmiotem analizy były próbki wody basenowej pobrane z niecki oraz wybranych punktów obiegu technologicznego, zlokalizowanych w krytej pływalni szkoły podstawowej. Celem oceny efektu toksycznego badanych próbek na organizmy wskaźnikowe, przeprowadzono test przeżywalności skorupiaka *Daphnia magna*, a także określono wpływ wody basenowej na zmiany zawartości barwników w roślinie wodnej *Lemna minor* w trakcie 7-dniowego testu. Otrzymane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że składniki zawarte w badanych próbkach wody basenowej przyczyniają się do śmiertelności skorupiaków wykorzystanych w bioteście, co świadczy o wysokiej

wrażliwości tych organizmów w stosunku do ubocznych produktów dezynfekcji. Natomiast część badanych próbek wody przyczyniła się zarówno do stymulacji wzrostu *Lemna minor*, jak i zwiększenia zawartości barwników w jej frondach, co świadczy o zróżnicowanym wpływie ubocznych produktów dezynfekcji oraz ich prekursorów na wykorzystane organizmy testowe. A także zwiększonej odporności rośliny testowej na związki występujące w próbkach wody basenowej.

1. Wstęp

Aktywność fizyczna na terenie obiektów takich jak aquaparki, pływalnie czy kąpieliska stanowi bardzo popularną formę spędzania wolnego czasu. Duże obciążenie obiektów basenowych wiąże się z koniecznością stosowania zwiększonej ilości środków dezynfekujących, a także staranniejszą kontrolą parametrów wody, co pozwala na zachowanie standardów fizykochemicznych, jak i mikrobiologicznych [1, 2]. Prowadzone aktualnie kontrole jakości wody basenowej opierają się przede wszystkim na zapobieganiu krótkofalowym skutkom zagrożenia ze strony organizmów patogennych czy ponadnormatywnego stężenia chloru, natomiast nie obejmują długofalowych skutków jakie niesie ze sobą systematyczne narażenie na związki chemiczne obecne w tych wodach. W wodach basenowych znajdują się nie tylko pozostałości dezynfekantów, ale również produkty ich reakcji z substancjami wprowadzanymi do wody przez osoby kąpiące się tzw. uboczne produkty dezynfekcji (DBP, ang. *disinfection by-products*) [3-5]. Wśród prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji w wodach basenowych można wyróżnić dwie zasadnicze grupy. Pierwszą związaną produktami ludzkiego metabolizmu, obejmującą płyny ustrojowe oraz inne wydzieliny, scharakteryzowaną w literaturze anglojęzycznej, jako *continual anthropogenic pollutant release* (CAPR) [6]. Druga stanowi

coraz liczniej identyfikowane w wodach basenowych związki pochodzące ze środków higieny osobistej czy filtrów przeciwsłonecznych (ang. *personal care products* PCPs) [7].

Szacuje się, że przeciętny pływak w trakcie godzinnej aktywności fizycznej może uwalniać do wody nawet 50 cm³ moczu i 200 cm³ potu. Zawartość mocznika w przeciętnej niecce basenowej może sięgać nawet 2 mg/l [3, 8]. Wśród prekursorów DBP pochodzenia ludzkiego wymieniany jest mocznik, kreatynina, aminokwasy, amoniak czy kwas cytrynowy [3, 5]. Ponadto bogatym źródłem aminokwasów oraz innym związków organicznych są ludzkie włosy, z których część może zostać wyekstrahowana do środowiska wodnego w trakcie kąpieli [9, 10].

W wyniku reakcji substancji wydalaných przez ludzki organizm z pozostałościami dezynfekantów obecnych w wodzie basenowej tworzą się chloraminy, trihalometany, halogenoacetonitryle czy kwasy halogenooctowe, które stanowią zarówno najszerzej poznane, jak i występujące w największych ilościach grupy DBP [3, 5, 11]. Jednak o zainteresowaniu poszczególnymi związkami decyduje nie tylko ich ilościowe występowanie, ale przede wszystkim ich właściwości fizykochemiczne, a także skutki zdrowotne dla osób narażonych na długotrwały kontakt z nimi. Szeroko opisywane w ostatnich dziesięcioleciach trihalometany stanowią problem zdrowotny, natomiast ich występowanie ogranicza się do powietrza w obrębie hali basenowych i może zostać w znaczącym stopniu rozwiązane przez zastosowanie sprawnej wentylacji [12-14]. Wśród związków obecnych zarówno w powietrzu, jak i wodzie basenowej są chloraminy oraz kwasy halogenooctowe, natomiast w przypadku haloacetonitryli ich występowanie jest potwierdzone tylko w wodach basenowych [15].

Mając na uwadze wysoką kancerogenność halogenoacetonitryli oraz kwasów halogenooctowych, należy zwrócić szczególną uwagę na ich obecność, jako związków niebezpiecznych dla zdrowia ludzkiego [16]. Wspomniane związki stały się obiektem intensywnych badań za sprawą rozwoju metod analizy instrumentalnej, które pozwolił na precyzyjne badanie składu wód basenowych. Jednak ich wykorzystanie do wstępnej oceny jakości wody basenowej wiąże się z koniecznością zastosowania wyspecjalizowanej aparatury, a więc często z wyższymi kosztami prowadzonych analiz. Posiadając wiedzę na temat związków chemicznych, które potencjalnie występują w badanych wodach basenowych, można użyć prostszych oraz bardziej ekonomicznych narzędzi przesiewowej analizy toksyczności w postaci biotestów.

Celem pracy było przedstawienie możliwości zastosowania narzędzi toksykologicznych w ocenie jakości wód basenowych. Klasyfikacja toksykologiczna pobranych próbek wody basenowej na podstawie wyników uzyskanych w teście przeżywalności z wykorzystaniem skorupiaka *Daphnia magna*. A także ocena wpływu stężenia związków zwartych w wodach basenowych, w tym ubocznych produktów dezynfekcji na zmiany zawartości barwników roślinnych w *Lemna minor*.

2. Możliwości oceny jakości wody basenowej z wykorzystaniem biotestów

Przesiewowe testy bakteryjne coraz częściej stanowią alternatywną metodę wstępnej oceny toksyczności próbek środowiskowych. Charakteryzują się dużą wrażliwością na szeroką grupę toksykantów oraz szybkością uzyskiwanych wyników [17-20]. Większość

stosowanych biotestów bakteryjnych wykorzystuje naturalną luminescencję bakterii, jako wskaźnik toksyczności. Zmniejszenie ilości wydzielanego światła (inhibicja bioluminescencji) oznacza spowolnienie procesów metabolicznych i stanowi wskaźnik względnej toksyczności badanej próbki. Występujące w próbkach związki mogą również stymulować metabolizm powodując zwiększenie ilości wydzielanego światła [18, 21, 22]. Wrażliwość w przypadku większości badanych toksykantów zbliżona jest do organizmów wyższych, w tym skorupiaków i ryb [18]. Przyczynia się to do znaczącej przewagi biotestów bakteryjnych nad innymi testami, ponieważ wykorzystywane bakterie nie wymagają prowadzenia wielotygodniowych hodowli, a jedynie ich wcześniejszego rozmrożenia. Wśród najczęściej wykorzystywanych biotestów bakteryjnych dostępnych handlowo w Polsce wymienia się: ToxAlert®10 oraz ToxAlert®100 (firmy Merck), Microtox® (Azur Environmental) i LUMISTox® (Dr. Bruno Lange).

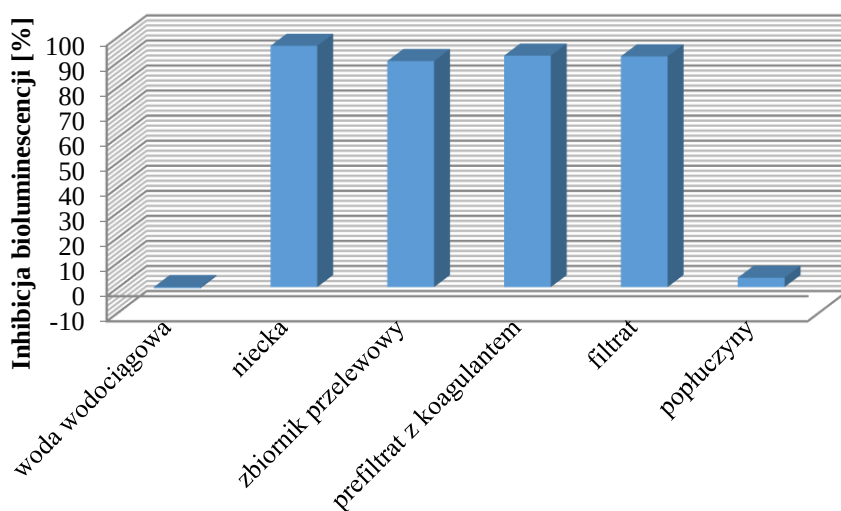
Do klasyfikacji toksyczności badanych próbek stosuje się system powszechnie używany przez wielu badaczy [23], który opiera się o wielkość obserwowanego efektu wywołanego u wykorzystanego organizmu wskaźnikowego (tabela 1).

Tabela 1. System klasyfikacji toksyczności

Efekt, %	Klasa toksyczności
<25	Nietoksyczna
25-50	Nisko toksyczna
50,1-75	Toksyczna
75,1-100	Wysoko toksyczna

Źródło: Werle S., Dudziak M.: *Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania*, Przemysł Chemiczny, Vol. 92, nr 7, 2013, str. 1350-1353.

Prowadzone przez autorów badania nad możliwością wykorzystania testu Microtox[®] we wstępnej ocenie jakości wody basenowej [24] pozwoliły na scharakteryzowanie biotestu, jako szczególnie czułego w stosunku do chloru wolnego oraz ubocznych produktów dezynfekcji. Na rysunku 1 przedstawiono wartości inhibicji bioluminescencji bakterii w obecności wody basenowej pobranej z obiegu basenu sportowego zlokalizowanego w pływalni krytej.



Rysunek 1. Wartość inhibicji bioluminescencji bakterii w teście Microtox[®] w pod wpływem wody z obiegu basenu sportowego

Źródło: Łaskawiec E., Dudziak M., Wyczarska-Kokot J.: *Ocena toksykologiczna jakości wody krytego obiektu basenowego*, [w:] *Współczesne problemy ochrony środowiska III*: pod red. Pikoń K., Bogacka M. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Gliwice, 2015, str. 193-202.

Próbkę odniesienia w przedstawionych badaniach stanowiła próbka wody wodociągowej, która na podstawie inhibicji bioluminescencji została sklasyfikowana jako nietoksyczna. Próbkę pobrane z niecki oraz na wybranych etapach obiegu technologicznego wykazywały wysoką toksyczność, wyjątek stanowiła próbka popłuczyn, która została określona jako nietoksyczna. Uzyskane wyniki mogą stanowić istotną

informację na temat zateżnienia ubocznych produktów dezynfekcji w obiegu technologicznym wody basenowej [24].

Szeroką grupę organizmów wskaźnikowych stanowią zwierzęta, wśród których można wyróżnić skorupiaki solowca *Artemia salina* i rozwiłitkę *Daphnia magna*, a także larwy owada *Chaoborus flavicans*, przedstawione na rysunku 2. Wszystkie organizmy mogą być stosowane w krótkoterminowych testach toksyczności ostrej 24 oraz 48 godzinnej, w których zostaje określona ich śmiertelność pod wpływem toksykantów [25-27]. Larwy wodzienia pozyskiwane są do biotestów najczęściej ze stanowisk naturalnych bądź hodowli przemysłowych. Charakteryzuje je duża odporność zanieczyszczenia w środowisku, w którym się rozwijają dlatego należy mieć na uwadze źródło ich pozyskiwania do testów. Dodatkowo ilość dostępnych opracowań w zakresie stosowania *Chaoborus flavicans* nie jest tak szeroka jak w przypadku skorupiaków [28, 29].



Rysunek 2. Martwe larwy wodzienia (*Chaoborus flavicans*) po 48 godzinnym teście przeżywalności (dwa pierwsze z lewej)

Źródło: autor Edyta Łaskawiec

Skorupiaki *Artemia salina* są organizmami słonowodnymi przez co wyróżniają się odpornością na wysokie stężenia chlorków obecnych

w badanych próbkach, stanowiąc dobry wskaźnik toksyczności związków towarzyszących [27]. Ponadto charakteryzują się niższą wrażliwością niż inny powszechnie stosowana w biotestach *Daphnia magna*, a także brakiem konieczności utrzymywania stałej hodowli [26, 27, 30]. Rozwielitka została szeroko przebadana pod względem użyteczności w testach toksykologicznych dla zróżnicowanych substancji [31, 32]. Testy z rozwielitką są szczególnie istotne z punktu widzenia wpływu chloru oraz związków chlorowcopochodnych na organizmy żywe, bowiem skorupiak ten cechuje się dużą wrażliwością w stosunku do wybranych grup DBP, które powszechnie występują w wodach basenowych [26]. Ponadto *Daphnie* hodowane w warunkach laboratoryjnych posiadają porównywalną odporność na toksykanty, jak ich osobniki występujące w środowisku naturalnym [32].

Wśród organizmów stosowanych w fitotestach szerokie zastosowanie znalazły rośliny wodne z rodziny rzęśowatych (*Lemnaceae*), w tym *Lemna minor* oraz *Spirodela polyrhiza* [33, 34]. Charakteryzują się małymi rozmiarami, prostą budową, a także zdolnością do szybkiego wzrostu. Stanowią organizmy szczególnie wrażliwe na związki powierzchniowo czynne, hydrofobowe, które koncentrują się na styku warstw powietrze-woda [33]. Wyniki 7-dniowych testów mogą obejmować określenie zahamowania wzrostu frondów-liści oraz korzeni, a także przyrost powierzchni rośliny lub świeżej masy. Dodatkowo mogą być prowadzone obserwacje zmian występujących na powierzchni liści pod wpływem zanieczyszczeń obecnych w badanych próbkach, a także stężenia podstawowych barwników roślinnych [35]. Na rysunku 3 przedstawiono *Lemna minor* po 7-dniowym teście, w którym badaną próbkę stanowiła woda basenowa

pobrana z niecki. Do testu wykorzystano trzy rośliny, które w wyniku kontaktu z badaną próbką uległy odbarwieniu i rozpadowi.



Rysunek 3. Rozpad tkanki roślinnej *Lemna minor* pod wpływem wody basenowej w teście 7-dniowym

Źródło: autor Edyta Łaskawiec

3. Metodyka badań

3.1. Przedmiot badań

Przedmiotem badań były próbki wody basenowej pobrane w pływalni krytej zlokalizowanej w szkole podstawowej. Badania obejmowały dwie serie badawcze, przy czym seria pierwsza stanowiła próbki uzyskane na wybranych etapach obiegu wody basenowej, w tym także z niecki (tabela 2), po zakończeniu zajęć sportowych w danym dniu, a także po przeprowadzeniu przez obsługę techniczną obiektu, płukania złożeń filtracyjnych. Natomiast próbki serii drugiej (tabela 3) były zbierane w trakcie kilku godzinnych obserwacji zmienności parametrów fizykochemicznych w zależności od obciążenia niecki basenowej. Wszystkie próbki drugiej serii były pobierane z głębokości 0,3 m pod

powierzchnią lustra wody, w tym samym miejscu niecki przy jednej z jej dłuższych krawędzi.

Tabela 2. Lokalizacje poboru próbek wody basenowej z obiegu basenu do nauki pływania

Numer próbki	Lokalizacja poboru próbek
1	Woda wodociągowa
2	Niecka basenowa, głębokość 0,0 m
3	Niecka basenowa, głębokość 0,3 m
4	Po dezynfekcji
5	Popłuczyny

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 3. Czas poboru próbek wody basenowej z basenu do nauki pływania

Numer próbki	Czas poboru wody basenowej
6	Przed zajęciami
7	Po pierwszej grupie uczniów
8	Po drugiej grupie uczniów
9	Po 30 min od zakończenia zajęć
10	Po 60 min od zakończenia zajęć
11	Po 90 min od zakończenia zajęć
12	Po 120 min od zakończenia zajęć
13	Popłuczyny

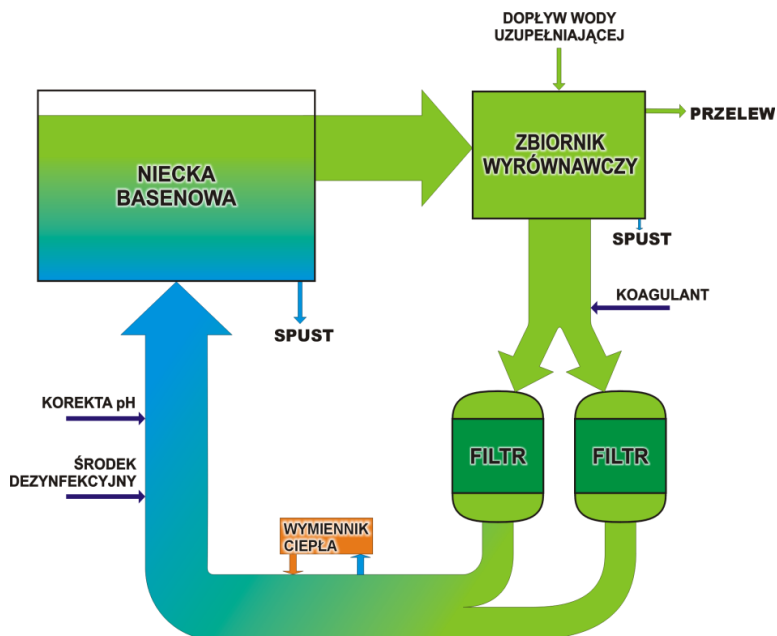
Źródło: Opracowanie własne

Wody basenowe były przechowywane w butelkach z ciemnego szkła o pojemności 100 cm³ w lodówce laboratoryjnej, a rozpoczęcie przedstawionych biotestów miało miejsce w ciągu 24 godzin od pobrania próbek.

3.2. Charakterystyka badanego obiektu basenowego

Na terenie działającego od 1995 roku obiektu znajduje się jedna niecka o konstrukcji betonowej, stanowiąca basen do nauki pływania. Powierzchnia lustra wody wynosi 90 m^2 , natomiast pojemność basenu 162 m^3 . Wlot wody do basenu odbywa się przez 15 dysz rozmieszczonych w ścianach bocznych oraz przez 3 dysze w ścianie czołowej. Odprowadzenie wody cyrkulacyjnej odbywa się poprzez rynny przelewowe, 10 wpustami odpływowymi, 4 wpustami na krótszych ścianach niecki oraz 3 odpływami dennymi. Woda przez rynny przelewowe trafia do zbiornika wyrównawczego, gdzie uzupełniana jest wodą wodociągową. Część wody basenowej odprowadzana odpływami dennymi trafia bezpośrednio rurociągiem ssawnym do zespołu dwóch filtrów.

Zastosowana technologia obejmuje wstępne usuwanie większych zanieczyszczeń na prefiltrach, w postaci łapaczy włókien i włosów. Następnie koagulację powierzchniową w złożu filtra wielowarstwowego (hydroantracyt-piasek kwarcowy-żwir kwarcowy). Filtrat trafia do wymienników ciepła, skąd po procesie dezynfekcji i korekty pH jest kierowany do niecki basenowej. Schemat obiegu technologicznego wody basenowej w badanej pływalni krytej został przedstawiony na rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat obiegu technologicznego wody basenowej w badanym obiekcie

Źródło: Opracowanie własne

Do pomiaru i regulacji stosuje się mikroprocesorowy zestaw pomiarowo-regulacyjny, który pozwala na utrzymanie parametrów chemicznych wody obiegowej, w tym pomiarów w celu ustalenia dawki koagulantu. Zestaw dokonuje porównania stężenia chloru pozostałego w wodzie, pH i potencjału redox z wielkościami zadanymi oraz steruje wydajnością pomp dozujących roztwór podchlorynu sodu i korektora pH w celu uzyskania optymalnych wartości.

Obiekt charakteryzuje się wysokim obciążeniem. Z basenu do nauki pływania korzystają zarówno uczniowie szkoły, jak i szkółki pływackie organizujące zajęcia na terenie pływalni. W dniu poboru próbek pierwszej serii zajęcia odbyło 35 uczniów, natomiast w trakcie zbierania próbek serii drugiej pierwsza grupa uczniów liczyła 22 osoby, a druga 10.

3.3. Zakres oceny toksykologicznej

Przedstawiona w ramach niniejszej pracy ocena toksykologiczna obejmowała test przeżywalności z wykorzystaniem skorupiaków *Daphnia magna*, prowadzony dla próbek pobranych w ramach serii pierwszej oraz fitotest z *Lemna minor* wykonany dla serii drugiej, w trakcie którego określono zawartość barwników w roślinach.

Test toksyczności w wykorzystaniem skorupiaków *Daphnia magna* przeprowadzono według metodyki własnej w oparciu o zalecenia OECD [36]. Organizmy pochodziły z hodowli testowej. Do przeprowadzenia testu wykorzystano po 10 cm³ próbek pobranych wód basenowych, które umieszczono w dołkach testowych, a następnie wprowadzono do nich nowonarodzone skorupiaki. Płytki inkubowano w temperaturze 20°C w ciemności. Określenia liczby unieruchomionych bądź uśmierconych organizmów dokonano po 24 oraz 48 godzinach. Dla każdej z próbek wód basenowych oraz próby kontrolnej stanowiącej standardową pożywkę do hodowli *Daphnia magna* obliczono efekt toksyczności [%].

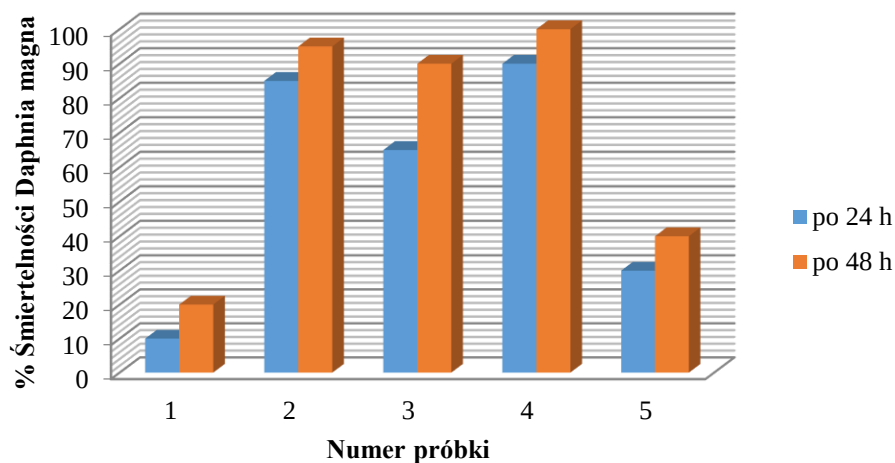
Dokonano również wstępnej oceny toksykologicznej wpływu ubocznych produktów dezynfekcji na inhibicję wzrostu rzęsy drobnej *Lemna minor* według metodyki własnej w oparciu o zalecenia OECD [37]. Dla każdej z prowadzonych serii fitotesu przygotowano próbkę kontrolną, stanowiącą wodę destylowaną, co pozwoliło na rzeczywistą ocenę udziału związków wzrostowych w badanych próbkach wody basenowej. Parametrem, który wykorzystano w niniejszym opracowaniu do określenia wpływu wody basenowej na rozwój roślin była zawartość barwników. Stężenie chlorofilu a i b oraz karotenoidów oznaczono metodą spektrofotometryczną, wykorzystując ekstrakt wodny otrzymany

z roślin. Oznaczenie chlorofilu przeprowadzono metodą opisaną przez Blamowskiego i Borowskiego [38], natomiast do określenia sumy karotenoidów wykorzystano metodykę Lichtenthallera [39].

4. Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzony test przeżywalności skorupiaków *Daphnia magna* pozwolił na sklasyfikowanie toksyczności badanych próbek wody basenowej w stosunku do organizmów testowych. Na rysunku 5 przedstawiono procentową śmiertelność osobników odnotowaną po 24 oraz 48 godzinach od rozpoczęcia testu. Próbką oznaczona numerem 1 stanowiła wodę wodociągową, która na podstawie przedstawionej klasyfikacji (tabela 1) została określona jako nietoksyczna, a śmiertelność osobników po 48 h testu wyniosła 20%. Najwyższą toksycznością charakteryzowała się próbka oznaczona numerem 4, która została pobrana bezpośrednio przed wprowadzeniem wody do niecki, po procesie dezynfekcji. Próbką tą spowodowała śmierć wszystkich osobników, które zostały poddane testowi. Wysoką toksycznością odznaczała się również próbka 2, która została pobrana z niecki basenowej na powierzchni lustra wody. Śmiertelność osobników po 48 h wyniosła 95%. Natomiast próbka pobrana z głębokości 0,3 m pod powierzchnią (numer 3) spowodowała śmierć 90% osobników *Daphnia magna* po 48 h testu. Jako nisko toksyczna została określona próbka popłuczyn (numer 5), powodując śmierć u 40% skorupiaków w drugiej dobie testu. Należy mieć na uwadze, że próbka popłuczyn została pobrana po płukaniu złóż filtracyjnych, związku z czym całość zanieczyszczeń zgromadzonych między ziarnami wypełnienia powinna zostać usunięta w tym procesie. Jakość uzyskanych w ten sposób "czystych" popłuczyn powinna być

wysoka, natomiast w pobranej próbce obserwowano nadal obecność drobnej zawiesiny.

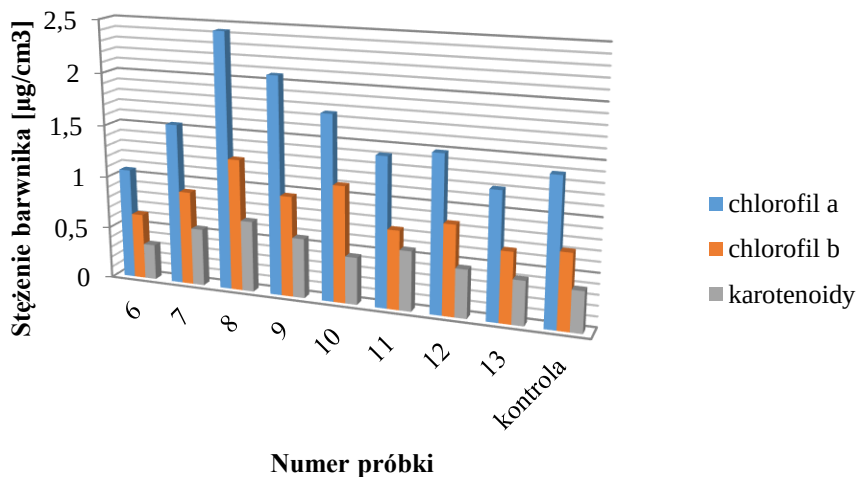


Rysunek 5. Śmiertelność osobników *Daphnia magna* w obecności badanych próbek wody basenowej po 24 oraz 48 godzinach testu

Źródło: Opracowanie własne

Przeprowadzony fitotest z udziałem *Lemna minor* pozwolił na wyróżnienie próbek wody basenowej, których skład mógł mieć wpływ na stymulację wzrostu stężenia barwników w roślinach. Na rysunku 6 przedstawiono stężenie chlorofilu a, chlorofilu b oraz karotenoidów w $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ w ekstrakcie. Próbką kontrolna zawierała $0,39 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ karotenoidów, $1,39 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ chlorofilu a oraz $0,72 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ chlorofilu b. Większość z próbek poddanych fitotestowi wykazywała wyższe stężenia barwników w stosunku do próby kontrolnej. Jedynie próbki oznaczone numerami 6 i 13, stanowiące odpowiednio wodę pobraną przed rozpoczęciem zajęć sportowych oraz popłuczyny, wykazywały niższe stężenia barwników. W próbce nr 6 zawartość karotenoidów wyniosła $0,34 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, chlorofilu a $1,06 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ oraz chlorofilu b $0,63 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Natomiast najwyższe stężenie barwników odnotowano w próbce pobranej

po drugich zajęciach sportowych (numer 8), w które to stężenie karotenoidów wynosiło $0,68 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, chlorofilu a $2,44 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ oraz chlorofilu b $1,26 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Na podstawie uzyskanych wartości stężeń barwników można stwierdzić, że związki uwalniane do wody basenowej w trakcie pływania przyczyniły się do stymulacji wzrostu stężenia badanych barwników. Jednocześnie stwierdzono, że czynnikiem inhibitującym dla chlorofilu i karotenoidów jest chlor wolny, który był obecny w próbkach pobranych przed zajęciami oraz po 60 minutach od ich zakończenia. Ważnym sygnałem jest tu stężenie karotenoidów, które stanowią antyoksydanty, szczególnie istotne z punktu widzenia ochrony roślin przed działaniem fotooksydacyjnym [40]. Tylko w próbce nr 6 stwierdzono stężenie karotenoidów mniejsze niż w próbce kontrolnej. Zwiększone stężenie karotenoidów w pozostałych próbkach może mieć również związek z uruchomieniem mechanizmów obronnych rośliny w obecności czynnika toksycznego.

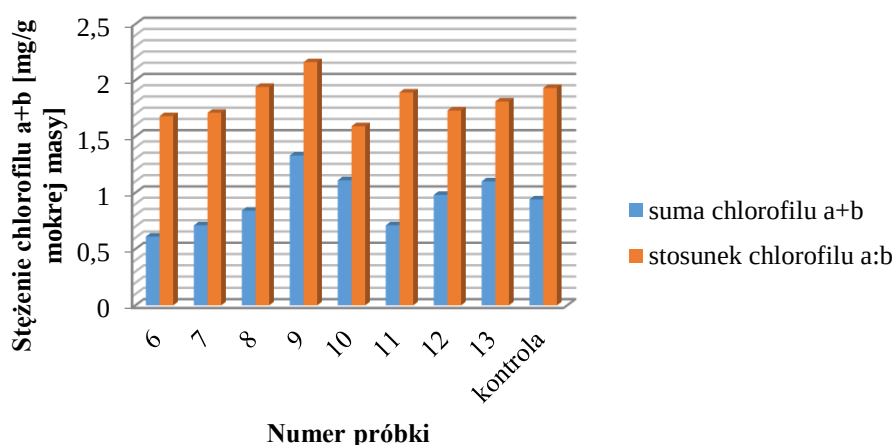


Rysunek 6. Zawartość barwników w *Lemna minor* po 7-dniowym teście z wykorzystaniem próbek wody basenowej

Źródło: Opracowanie własne

Należy podkreślić, że w badanych próbkach zaobserwowano zwiększony przyrost frondów u roślin testowych, szczególnie w pierwszych dniach prowadzonego fitotestu. Natomiast wraz z upływem czasu odnotowano pojawianie się chlorozy na pojedynczych fronadach.

Ponadto na rysunku 7 przedstawiono sumę stężenia chlorofilu a+b mg/g mokrej masy oraz stosunek ich zawartości w badanych próbkach. Zgodnie z informacjami przedstawionymi w literaturze stężenie chlorofilu a:b powinno wynosić 3:1 [40]. Wyraźne odstępstwa od tego stosunku świadczą o zmianach zachodzących w rozwoju rośliny. W przypadku przeprowadzonego biotestu równowaga ta została wyraźnie zachwiana we wszystkich badanych przypadkach. Stosunek stężeń chlorofilu a:b zawierał się w przedziale od 1,59 (numer 10) w próbce pobranej po 60 min do 2,16 (numer 9) w próbce pobranej po 30 min od zakończenia zajęć. Na obniżenie stężenia chlorofilu a, przy stałym stężeniu chlorofilu b duży wpływ ma faza rozwoju rośliny, wraz z jej starzeniem się maleje stężenie chlorofilu a [41].



Rysunek 7. Suma stężenia chlorofilu a+b oraz stosunek ich zawartości w roślinach wykorzystanych w fitoteście

Źródło: Opracowanie własne

5. Wnioski

1. Pełna ocena toksykologiczna może stanowić bardzo ważne narzędzie wspomagające dla klasycznych metod fizykochemicznych oceny jakości wody basenowej.
2. Uzyskane w teście przeżywalności skorupiaka *Daphnia magna* wyniki świadczą o jego dużej wrażliwości na związki chlorowcopochodne oraz chlor wolny. Związku z czym organizmy te mogą być dobrym wskaźnikiem oceny toksyczności dla wody basenowej.
3. W celu uzyskania pełnej oceny toksyczności badanych próbek niezbędne jest prowadzenie biotestów na organizmach o zróżnicowanej wrażliwości oraz o różnym stopniu organizacji.
4. Przeprowadzony fitotest z *Lemna minor* w zakresie oceny wpływu wody basenowej na stężenie wybranych barwników roślinnych, świadczy o obecności substancji stymulujących wzrost ich zawartości w badanych próbkach. Zjawisko to, było szczególnie widoczne w przypadku próbek pobranych bezpośrednio po pierwszych i drugich zajęciach sportowych, gdy stężenie prekursorów DBP bogatych w azot jest najwyższe w wodzie.
5. Ocena toksykologiczna z wykorzystaniem roślin testowych powinna obejmować, jak największą liczbę parametrów takich jak wzrost w zakresie liści, korzeni, biomasy, a także zmian aktywności biologicznej.

Literatura:

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2015 poz. 1989).
2. DIN 19643 Aufbereitung von Schwimm und Badebeckenwasser, Düsseldorf 1997.
3. Kanan A., Karanfil T.: *Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids*, Water Research, nr 45, 2011, str. 926-932.
4. Zwiener C., Richardson S. D., De Martin D. M., Grumet T., Glauner T., Frimmel F. H.: *Drowning in Disinfection Byproducts? Assessing Swimming Pool Water*, Environmental Science & Technology, Vol. 41, No. 2, 2007, str. 363-372.
5. Chowdhury S., Alhooshaui K., Karanfil T.: *Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs*, Water Research, nr 53, 2014, str. 68-109.
6. Keuten M. G. A., Peters M. C. F. M., Daanen H. A. M., de Kreuk M. K., Rietveld L. C., van Dijk J. C.: *Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools*, Water Research, nr 53, 2014, str. 259-270.
7. Teo T. L. L., Coleman H. M., Khan S. J.: *Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control*, Environmental International, nr 76, 2015, str. 16-31.
8. Pasquarella C., Veronesi L., Napoli C., Castaldi S., Pasquarella M. L., Saccani E., Colucci M. E., Auxilia F., Gallé F., Di Onofrio V., Tafuri S., Signorelli C., Liguori G.: *What about behaviours in swimming*

- pools? Results of an Italian multicentre study*, Microchemical Journal, nr 112, 2014, str. 190-195.
9. Jackson G. P., An Y., Konstantynova K. I., Rashaid A. H. B.: *Biometrics from the carbon isotope ratio analysis of amino acids in human hair*, Science and Justice, nr 55, 2015, str. 43-50.
 10. Wolfram L. J: *Human hair: A unique physicochemical composite*, Journal of American Academy of Dermatology, Vol. 48, nr 6, 2003, str. 106-114.
 11. Boucherit A., Moulay S., Ghernaout D., Naceur M. W., Messaoudene N. A., Aichouni M., Mahjoubi A. A., Elboughdiri N. A.: *New Trends in Disinfection By-Products Formation upon Water Treatment*, Journal of Research & Developments in Chemistry, Vol. 2015, 2015, str. 1-27.
 12. Lee J., Ha K. T., Zoh K. D.: *Characteristics of trihalomethane (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods*, Science of the Total Environment, nr 407, 2009, 1990-1997.
 13. Erdinger L., Kühn K. P., Kirsch F., Feldhues R., Fröbel T., Nohynek B., Gabrio T.: *Pathways of trihalomethane uptake in swimming pools*, International Journal of Hygiene and Environmental Health, nr 207, 2004, str. 571-575.
 14. Fantuzzi G., Righi E., Predieri G., Ceppelli G., Gobba F., Aggazzotti G.: *Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools*, The Science of the Total Environment, nr 264, 2001, str. 257-265.
 15. Cyril C., Simard S., Charest-Tardif G., Rodriguez M., Tardif R.: *Occurrence and Spatial and Temporal Variations of Disinfection By-*

- Products in the Water and Air of Two Indoor Swimming Pools*, International Journal of Environmental Research and Public Health, nr 9, 2012, str. 2562-2586.
16. Panyakapo M., Soontornchai S., Paopuree P.: *Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water*, Journal of Environmental Science, nr 20, 2008, str. 372-378.
 17. Weltens R., Deprez K., Michiels L.: *Validation of Microtox as a first screening tool for waste classification*, Waste Management, nr 24, 2014, 2427-2433.
 18. Zima G.: *Wykorzystanie metod bioindykacji do oceny toksyczności środków chemicznych stosowanych w składach płuczek wiertniczych*, Nafta-Gaz, nr 2, 2012, str. 115-122.
 19. Nałecz-Jawecki G., Piekarek A., Sawicki J.: *Zastosowanie testu bakteryjnego MARA do oceny ekotoksyczności leków*, [w:] *Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska*: pod red. Kołwzan B., Grabas K. Materiały z II konferencji naukowej "Ekotoksykologia w ochronie środowiska", Wyd. PZITS, Szklarska Poręba, 2008, str. 237-242.
 20. Wilk P., Szalińska E.: *Microtox jako narzędzie do oceny toksyczności osadów dennych*, Czasopismo Techniczne, nr 6, 2011, str. 247-263.
 21. Cwalina B., Wiącek-Rosińska A.: *Testy toksyczności ostrej wykorzystujące bioluminescencję bakterii w ocenie efektów skażenia i remediacji środowiska*, Archiwum Ochrony Środowiska, Vol. 29, Nr.4, 2003, str. 107-114.
 22. Hsieh C. Y., Tsai M. H., Ryan D. K., Pancorbo O. C.: *Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fischeri* in the Microtox® chronic*

- toxicity test*, Science of the total environment, Vol. 320, nr 1, 2004, str. 37-50.
23. Werle S., Dudziak M.: *Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania*, Przemysł Chemiczny, Vol. 92, nr 7, 2013, str. 1350-1353.
 24. Łaskawiec E., Dudziak M., Wyczarska-Kokot J.: *Ocena toksykologiczna jakości wody krytego obiektu basenowego*, [w:] *Współczesne problemy ochrony środowiska III*: pod red. Pikoń K., Bogacka M. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Gliwice, 2015, str. 193-202.
 25. Arendarczyk A., Grabińska-Sota E., Zgórska A.: *Ocena toksycznego oddziaływania wybranej cieczy jonowej względem przedstawicieli flory i fauny*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 15, nr 3, 2012, str. 225-236.
 26. Zeng Y., Fu X., Zongming R.: *The Effects of Residual Chlorine on the Behavioural Responses of Daphnia magna in the Early Warning of Drinking Water Accidental Events*, Procedia Environmental Sciences, nr 13, 2012, str. 71-79.
 27. Napiórkowski P., Florkiewicz S., Ślebioda K., Kentzer A.: *Ekotoksykologiczna ocena jakości wód powierzchniowych Torunia na podstawie biotestów z Artemia salina i Hydra attenuata*, [w:] *Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska*: pod red. Kołwzan B., Grabas K., *Materiały z II konferencji naukowej "Ekotoksykologia w ochronie środowiska"*, Wyd. PZITS, Szklarska Poręba, 2008, str. 249-258.
 28. Maund S. J., Peither A., Taylor E. J., Jüttner I., Beyerle-Pfnür R., Lay J. P., Pascoe D.: *Toxicity of lindane to freshwater insect larvae in*

- compartments of an experimental pond*, Ecotoxicology & Environmental Safety, Vol. 23, nr 1, 1992, str. 76-88.
29. Rosabal M., Hare L., Campbell P. G. C.: *Subcellular metal partitioning in larvae of the insect Chaoborus collected along an environmental metal exposure gradient (Cd, Cu, Ni and Zn)*, Aquatic Toxicology, nr 120-121, 2012, str. 67-78.
30. Affek K., Załęska-Radziwiłł M., *Badanie biodegradacja i ekotoksyczności metabolitów biochemicznego rozkładu 17 α -etynyloestradiolu [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Tom 2: pod red. Tarczewskiej T. M., Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2012, str. 9-18.*
31. Xu Y., Zhu S., Cui F.: *Combining physico-chemical analysis with a Daphnia magna bioassay to evaluate a recycling technology for drinking water treatment plant waste residuals*, Ecotoxicology and Environmental Safety, nr 122, 2015, str. 368-378.
32. Persoone G., Baudo R., Cotman M., Blaise C., Thompson K. Cl., Moreira-Santos M., Vollat B., Törökne A., Han T.: *Review on the acute Daphnia magna toxicity test-Evaluation of the sensitivity and precision of assays performed with organisms from laboratory cultures or hatched from dormant eggs*, Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems, Vol. 393, nr1, 2009, str. 01p01-01p29.
33. Baudo R., Foudoulakis M., Arapis, G. D., Lanneau W., Paxinou A., Kouvdou S., Persoone G.: *History and sensitivity comparison of the Spirodela polyrhiza microbiotest and Lemna toxicity tests*, Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems, Vol. 416, nr 23, 2015, str. 1-16.

34. Müller R., Berghahn R., Hilt S.: *Herbicide effects of metazachlor on duckweed (Lemna minor and Spirodela polyrhiza) in test systems with different trophic status and complexity*, Journal of Environmental Science and Health Part B, nr 45, 2010, str. 95-101.
35. Mohan B. S., Hosetti B. B.: *Potential phytotoxicity of lead and cadmium to Lemna minor grown in sewage stabilization ponds*, Environmental Pollution, Vol. 98, Nr 2, 1997, str. 233-238.
36. Daphnia sp., Acute Immobilisation Test and Reproduction Test. 1984. OECD Guideline for testing of chemicals. 202: 1-16.
37. Test No. 221: Lemna sp. Growth Inhibition Test. 2006. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2: Effects on Biotic Systems: 1-22.
38. Blamowski Z. K., Borowski E.: *Ćwiczenia z fizjologii roślin*. Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, Lublin, 2006.
39. Lichtenthaler H. K.: *Chlorophyll and Carotenoids: Pigments of Photosynthetic Bio-membranes*, Methods in Enzymology, Vol. 148, 1987, str. 350-382.
40. Bołonkowska O., Pietrosiuk A., Sykłowska-Baranek K.: *Roślinne związki barwne ich właściwości biologiczne oraz możliwości wytwarzania w kulturach in vitro*, Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, nr 1, 2011, str. 1-27.
41. Gej B.: *Zmiany zawartości chlorofilu a i b w liściach różnego wieku w niektórych roślinach dwuliściennych*, ACTA Societatis Botanicorum Poloniae, Vol. XXXV, nr 2, 1996, str. 209-224.

mgr inż. Katarzyna Rychlewska¹⁾
prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2
¹⁾katarzyna.rychlewska@polsl.pl

Zastosowanie cieczy jonowych (chlorku 1-butylo-3-metyloimidazolu) do ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny

*Application of ionic liquids (1-butyl-3-methylimidazolium chloride)
in extractive desulfurization of gasoline*

Słowa kluczowe: *ciecze jonowe, sole imidazoliowe, benzyna, odsiarczanie*

Keywords: *ionic liquids, imidazolium-based salts, gasoline, desulfurization*

Streszczenie: Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego do ekstrakcji tiofenu z modelowej mieszaniny symulującej benzynę. Zakres badań obejmował określenie wpływu czasu kontaktu faz, temperatury procesu oraz stosunku masowego cieczy jonowej do mieszaniny modelowej. W trakcie badań porównano również efektywność ekstrakcji jednostopniowej oraz wielostopniowej jak również możliwość recyklingu ekstrahenta. W oparciu o dane doświadczalne wyznaczono również współczynnik podziału tiofenu między n-heptanem oraz chlorek 1-butylo-3-metyloimidazolu. Badania wykazały, że chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM]Cl może być stosowany jako rozpuszczalnik do ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny. Odsiarczanie za pomocą [BMIM]Cl było efektywne w procesie odsiarczania modelowej mieszaniny n-heptan/tiofen – po 30 minutach procesu w temperaturze 20°C uzyskano prawie 50% usunięcie związku siarkoorganicznego. Równowaga procesu przy ustalonych parametrach prowadzenia ekstrakcji została osiągnięta po 90 minutach procesu. Wraz ze wzrostem stosunku masowego B/IL obserwowano spadek efektywności odsiarczania – proces przebiegał najskuteczniej przy stosunku B/IL 1:1. Wzrost temperatury procesu powodował niewielki wzrost stopnia usunięcia tiofenu. Badania potwierdziły również, że ekstrakcja

wielostopniowa jest bardziej efektywna niż proces jednostopniowy, nawet prowadzony z nadmiarem ekstrahenta. Jak wykazały badania, zastosowany chlorek 1-butyłu-3-metyloimidazolu może być wykorzystany ponownie bez regeneracji jednak ze znacznie niższą efektywnością.

1. Wstęp

Produkcja czystych paliw stała się ważnym przedmiotem badań na całym świecie. Ze względów ochrony środowiska nastąpiły rygorystyczne zmiany w zakresie przepisów dotyczących jakości paliwa. Zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniającej dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniającą dyrektywę Rady 1999/32/WE odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylającą dyrektywę 93/12/EWG, zawartość siarki w benzynie nie może przekraczać 10 ppm [1]. Produktami spalania organicznych związków siarki obecnych w paliwie są tlenki siarki, które stanowią trującą konwerterów katalitycznych, będących częścią układu wydechowego pojazdów z silnikiem o zapłonie iskrowym. Zmniejszenie aktywności konwertera na skutek jego „zatrucia” SO_x powoduje wzrost emisji NO_x, tlenku węgla (II) oraz lotnych związków organicznych (LZO) [2].

Ciecze jonowe (Ionic Liquids, ILs), nowa klasa tzw. „zielonych rozpuszczalników”, od kilku lat cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy zajmujących się opracowywaniem nowych technologii usuwania związków siarki (m.in. tiofenu) z paliw płynnych [6]. Ze względu na swoje właściwości, zyskują szerokie uznanie jako przyjazne

środowisku rozpuszczalniki [7,8] jak również jako odczynniki w syntezie organicznej [8] i syntezie nanomateriałów [9] oraz reakcjach polimeryzacji i polikondensacji [10], katalizie [11] oraz różnego rodzaju procesach separacji [12,13], w tym ekstrakcji [4,6].

Jak już wspomniano, ciecze jonowe są doskonałą alternatywą dla lotnych rozpuszczalników organicznych w bardziej przyjaznych dla środowiska technologiach, znanych również jako "zielone technologie" [14]. Wynika to ze wspomnianych wcześniej specyficznych właściwości fizykochemicznych. Ciecze jonowe w porównaniu do „klasycznych” rozpuszczalników organicznych, nawet w podwyższonych temperaturach i przy obniżonym ciśnieniu, charakteryzują się bardzo niską prężnością par, jak również stosunkowo dużą stabilnością termiczną i chemiczną. To, jak również ich niepalność i brak właściwości żrących, znacznie zmniejsza narażenie pracowników na kontakt z chemikaliami mogącymi powodować uszczerbek na zdrowiu oraz na szczególnie szkodliwy kontakt z oparami tradycyjnych rozpuszczalników. Niska prężność par, a tym samym mała lotność cieczy jonowych obniża również ryzyko ich emisji do atmosfery [14].

1.1. Ciecze jonowe

Ciecz jonowa z chemicznego punktu widzenia jest to sól w stanie ciekłym przy czym nie są one roztworem zawierającym jony. W odróżnieniu od soli nieorganicznych, ciecze jonowe charakteryzują się mniejszym uporządkowaniem z uwagi na duży, często asymetryczny kation, co powoduje obniżenie ich temperatury topnienia. W odróżnieniu od soli stopionych, charakteryzujących się wysoką temperaturą topnienia, dużą lepkością i silnymi właściwościami korozyjnymi, ciecze jonowe

np. (ILs) występują w stanie ciekłym w szerokim zakresie temperatur i mają stosunkowo niską lepkość [7].

Ciecze jonowe (Ionic Liquids, ILs) zbudowane są z dużych, symetrycznych bądź asymetrycznych kationów organicznych oraz na ogół małych anionów. W cieczy jonowej kation ma zawsze charakter organiczny, anion natomiast na ogół nieorganiczny. W skład cząsteczki cieczy jonowej wchodzi rozbudowane przestrzennie kationy tetraalkiloamoniowe, tetraalkilofosfoniowe, pirydyniowe, imidazoliowe bądź pirolidyniowe. Aniony, z których zbudowane są ILs można podzielić na nieorganiczne i organiczne. W przypadku jonów nieorganicznych są to najczęściej „halogeny” ("ILs pierwszej generacji") takie jak aniony Cl^- , Br^- , tetrafluoroboranowy $[\text{BF}_4]^-$, heksafluorofosforowy $[\text{PF}_6]^-$, heksafluoroantymonowy $[\text{SbF}_6]^-$, tetrachloroglinianowy $[\text{AlCl}_4]^-$, tetrachlorożelazianowy $[\text{FeCl}_4]^-$, tetrachlorozłotowy $[\text{AuCl}_4]^-$ bądź aniony kwasów nieorganicznych – azotanowy (V) $[\text{NO}_3]^-$, azotanowy (III) $[\text{NO}_2]^-$, siarczanowy (VI) $[\text{SO}_4]^-$, tiocyjanianowy $[\text{SCN}]^-$. Spośród anionów organicznych wymienić można octanowy $[\text{AcO}]^-$, $[\text{N}(\text{OTf})_2]^-$, $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{PhCOO}]^-$, $[\text{C}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{RSO}_4]^-$, $[\text{OTs}]^-$. W przypadku niektórych cieczy jonowych również aniony mają stosunkowo duże rozmiary co ma wpływ na obniżenie temperatury topnienia. Skład i właściwości ILs zależą od kombinacji anionów i kationów.

1.1.1. Właściwości cieczy jonowych

Właściwości fizyczne i chemiczne cieczy jonowych mogą się zmieniać w szerokim zakresie, w zależności od budowy kationu oraz anionu. Istnieje więc możliwość doboru takich jonów, które pozwolą

uzyskać ciecz jonową o pożądanых specyficznych właściwościach. Do najważniejszych właściwości cieczy jonowych, które stanowią o ich dużej atrakcyjności należą [15,16]:

- bardzo niskie prężności pary – w porównaniu do „klasycznych” rozpuszczalników organicznych, ciecze jonowe charakteryzują się nieznacznymi prężnościami pary, zarówno w podwyższonych temperaturach, jak i przy obniżonym ciśnieniu. Jest to, jak już wspomniano, główny powód, dla którego uważane są za „zielone rozpuszczalniki” przyjazne środowisku.
- stabilność termiczna – ciecze jonowe charakteryzują się dużą stabilnością termiczną – analizy termogravimetryczne (TGA) wykazują wysoką trwałość termiczną wielu cieczy jonowych, których rozkład zachodzi zazwyczaj w temperaturach sięgających dopiero 350-450°C.
- rozpuszczalność: ciecz jonowa, w zależności od potrzeb, może być „zaprojektowana” tak, aby mieszała bądź nie mieszała się z wodą lub z rozpuszczalnikami organicznymi. Wiele cieczy jonowych posiada zdolność do rozpuszczania szerokiego spektrum związków chemicznych zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Jest to ważne z punktu widzenia reakcji chemicznych, które wymagają różnych reagentów występujących w tej samej fazie. Właściwość ta ma także kluczowe znaczenie dla procesów ekstrakcji, w których ciecze jonowe znajdują szerokie zastosowanie. Hydrofilowość/hydrofobowość cieczy uzależniona jest w znacznym stopniu do struktury kationów i anionów.
- stabilność elektrochemiczna - ciecze jonowe posiadają często tzw. „szerokie okno” potencjału elektrochemicznego. Cechuje je również

dobrze przewodnictwo elektryczne, które mieści się w granicach od 0,1 do 20 mS/cm. Najwyższym przewodnictwem charakteryzują się ciecze jonowe z kationem imidazoliowym.

- niepalność – ciecze jonowe nie stwarzają zagrożenia w trakcie przechowywania i użytkowania z uwagi na fakt, że w temperaturach otoczenia i wyższych są nielotne, a co za tym idzie – niepalne.

Można sterować takimi właściwościami cieczy, jak: temperatura topnienia, lepkość, gęstość, mieszalność z wodą lub rozpuszczalnikami organicznymi. Z tego też powodu ciecze jonowe często są nazywane „projektowanymi” rozpuszczalnikami.

1.1.2. Ciecze jonowe jako ekstrahenty w przemyśle rafineryjnym

Pierwsze badania nad zastosowaniem soli imidazolowych w procesie ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny, przeprowadzone przez Zhanga i in. [17], dotyczyły selektywnej ekstrakcji związków siarkoorganicznych z modelowych mieszanin symulujących paliwa transportowe w temperaturze pokojowej za pomocą tetrafluoroboranu 1-etylo-3-metyloimidazolu ([EMIM]BF₄), heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazolu ([BMIM]PF₆) oraz tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazolu ([BMIM]BF₄) [17]. Badania potwierdziły, że struktura i wielkości kationu oraz anionu, z których zbudowana jest ciecz jonowa, mają znaczący wpływ na efektywność ekstrakcji. Spośród trzech przebadanych cieczy, [EMIM]BF₄ okazała się być najmniej skuteczna. Można zatem wnioskować, że im dłuższy łańcuch alkilowy w kationie imidazoliowym, tym wyższa efektywność ekstrakcji. Ponadto obserwacje wykazały, że ekstrakcja związków aromatycznych o dużej gęstości elektronów w pierścieniu jest bardziej efektywna niż ekstrakcja

związków niearomatycznych. Przykładem może być ekstrakcja tiofenu o pięcioczłonowym pierścieniu, który silniej oddziaływał z cieczą jonową ILS niż merkaptan izobutyłowy [17]. Ekstrakcja benzyny rzeczywistej pozwoliła usunąć 30% mas. siarki z jednoczesnym niewielkim obniżeniem zawartości związków aromatycznych. Alonso i in. [18] badali efektywność usuwania dibenzotiofenu (DBT) z modelowej benzyny w temperaturze pokojowej za pomocą sześciu różnych „bezhalogenowych” cieczy jonowych: [BEIMeEt][SO₄], [EEIMeEt][SO₄], [EMIMeEt][SO₄], [EMIMMe][SO₄], [BMIMMe][SO₄] oraz [MMIMMe][SO₄] [18]. W trakcie badań zaobserwowano wzrost wydajności ekstrakcji dibenzotiofenu wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego podstawników, czyli ciecz jonowa [BEIMeEt][SO₄] posiadająca najdłuższe podstawniki alkilowe, wykazała najwyższą wydajność ekstrakcji. Zbadano również selektywność cieczy jonowych względem różnych związków siarkoorganicznych – ekstrakcja DBT, disiarczku fenylu oraz disiarczku difenylu. Badania potwierdziły, że ciecze jonowe wykazują największą efektywność w procesie ekstrakcji aromatycznych związków siarki [18]. Z przeprowadzonych badań wynika również, że efektywność ekstrakcji nie zależy od składu benzyny – DBT było skutecznie usuwane niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika, który symulował benzynę [18,30]. Badania przeprowadzane przez Alonso i in. [19,20] nad ekstrakcją tiofenu i dibenzotiofenu z modelowej benzyny za pomocą tetrafluoroboranu 1-metylo-3-oktylimidazoliu [C₈MIM][BF₄] do ekstrakcji tiofenu i dibenzotiofenu wykazały, że przy trzecim stopniu ekstrakcji stopień usunięcia wyniósł prawie 80% [19,20]. Z analizy literatury wynika, że stabilne w środowisku wodnym i stosunkowo tanie ciecze jonowe takie jak oktylosiarczan 1-butylo-3-metylo

metyloimidazoliowy [BMIM][OcSO₄] oraz etylosiarczan 1-etylo-3-metylo-imidazoliowy [EMIM][EtSO₄] mogą być również z powodzeniem wykorzystane w procesie odsiarczania ekstrakcyjnego [21-23]. Mały stopień usunięcia tioli alifatycznych oraz siarczków w porównaniu do aromatycznych tiofenu i dibenzotiofenu doprowadził do wniosku, że siłą napędową ekstrakcji za pomocą cieczy imidazoliowych są oddziaływania π - π między pierścieniem imidazoliowym a pierścieniem związku siarkoorganicznego. Co więcej, badania wykazały [21-23], że ekstrakcja 4-metylodibenzotiofenu (4-MDBT) oraz 4,6-dimetylodibenzotiofenu (4,6-DMDBT) przebiegała niemal z taką samą skutecznością, jak w przypadku DBT. Ponadto, występujące w benzynie związki azotu mogą być również skutecznie usuwane. Problemem w przypadku ekstrakcji za pomocą ILs jest jednak ograniczona wydajność i konieczność prowadzenia ekstrakcji wielostopniowej – np. aby obniżyć zawartość siarki z 300 ppm do wymaganego poziomu (10 ppm) konieczne okazuje się czasem przeprowadzenie ekstrakcji 10- krotnie [21-24].

Ogólna skuteczność usuwania siarki za pomocą neutralnych cieczy jonowych okazała się być stosunkowo niska. W związku z powyższym większy nacisk został położony na wykorzystanie cieczy jonowych będących kwasami Lewisa bądź Brönsteda [30,31]. Wasserscheid i in [31] w pierwszej serii eksperymentów badali proces odsiarczania modelowego oleju napędowego *n*-dodekan/dibenzotiofen o zawartości siarki równej 500 ppm. Przeprowadzone badania miały na celu sprawdzenie możliwości ekstrahowania związków siarki na drodze reakcji chemicznej między związkiem siarkoorganicznym a cieczą jonową będącą kwasem Lewisa i kwasem Brönsteda. Jako kwas Lewisa

zastosowana została mieszanina chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM][Cl] z chlorkiem glinu AlCl_3 w stosunku molowym [BMIM][Cl]/ AlCl_3 równym 0,35/0,65. Zastosowanym w trakcie badań kwasem Brönsteda była mieszanina dwóch soli trialkiloamoniowo metanosulfonianowych $[\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{Et}_2][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{HNBu}_3][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ w stosunku molowym 1:1. Porównawczo przeprowadzono również ekstrakcję za pomocą neutralnego oktylosiarczanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM][O C SO $_4$]. Wszystkie ciecze jonowe tworzyły dwufazowy układ z modelowym olejem napędowym w temperaturze pokojowej. Badania wykazały, że kwas Lewisa [BMIM][Cl]/ AlCl_3 wykazywał znacznie większą skuteczność w ekstrakcji związków siarki w porównaniu do kwasu Brönsteda i neutralnej cieczy jonowej. Wskazuje to, że kwas Lewisa znacznie mocniej oddziaływał ze związkiem siarki co zwiększało efektywność ekstrakcji. Ciecze jonowe zawierające żelazo [33] syntezowane na drodze reakcji bezwodnego FeCl_3 i chlorku 3-butylo-1-metyloimidazolu [BMIM][Cl] okazały się również bardzo skuteczne w procesie ekstrakcyjnego odsiarczania. [33,36]. Stopień usunięcia ekstrahowanego dibenzotiofenu wzrastał wraz się ze wzrostem stosunku molowego FeCl_3 /[BMIM][Cl]. Całkowita ekstrakcja miała miejsce w przypadku zastosowania stosunku FeCl_3 do [BMIM][Cl] wynoszącego 2 i więcej [34,36]. Fakt, że FeCl_3 i [BMIM][Cl] stosowane oddzielnie wykazywały mniejszą skuteczność ekstrakcji niż ciecz jonowa zawierająca zsyntezowaną FeCl_3 /[BMIM][Cl] wykazuje istotność tego typu mieszanin. Dla porównania zbadane zostały również ciecze jonowe zawierające inne metale, przygotowane na drodze syntezy [BMIM][Cl] z CuCl i AlCl_3 , a więc CuCl /[BMIM][Cl] oraz AlCl_3 /[BMIM][Cl].

Eksperymenty wykazały, że $\text{CuCl}/[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ i $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ charakteryzowały się mniejszą skutecznością w porównaniu do $\text{FeCl}_3/[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ co zostało wytłumaczone większym powinowactwem chemicznym chlorku żelaza do związków siarkoorganicznych. Wyższość "kwasów Lewisa" nad cieczami neutralnymi została również wykazana przez Li i in. [35,36], którzy przeprowadzili proces ekstrakcji za pomocą $\text{FeCl}_3/[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ uzyskując bardzo wysoki, prawie 100% stopień ekstrakcji. Autorzy badań zasugerowali, iż ciecz jonowa zawierający jony Fe^{3+} może tworzyć wiązanie kompleksowe π z aromatycznymi związkami siarki co znacznie polepsza efektywność ekstrakcji. Przykłady zastosowań cieczy jonowych w procesie ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady zastosowań cieczy jonowych w procesie ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny

Badana ciecz jonowa	T, °C	IL:B, w/w	Stopień usunięcia, %	Literatura
$[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$, $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$	25	1:2	$[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ – 17% $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ – 29%	[17]
$[\text{DMEE}][\text{CO}_2\text{Et}]$, $[\text{DMPN}][\text{CO}_2\text{Et}]$	25	1:1	Pierwszy stopień ekstrakcji – 59%; po pięciu stopniach – 98%	[25]
$[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$	25	-	87% usunięcia dibenzotiofenu po trzech stopniach	[20]
$[\text{HPy}][\text{BF}_4]$, $[\text{OPy}][\text{BF}_4]$	25	1:1	$[\text{OPy}][\text{BF}_4]$ – 46,7%; $[\text{HPy}][\text{BF}_4]$ – 36,7% po trzech stopniach	[26]
$[\text{BSAMIM}][\text{PTS}]$	80	1:4	89% po pięciu stopniach ekstrakcji rzeczywistego diesla	[27]
$[\text{C8MPy}][\text{BF}_4]$	25	1:1	60% po trzech stopniach ekstrakcji rzeczywistego diesla	[28]
$[\text{EMIM}][\text{SCN}]$	25	1:1	94% dla modelowej benzyny i 88% dla	[29]

			modelowego diesla	
2CuCl₂/[BMIM]Cl	25	1:5	Od 16 do 37% dla benzyny zawierającej od 196 do 950 ppm siarki	[32]
2FeCl₃/[BMIM]Cl	25	1:5	Powyżej 99% dla stosunku FeCl ₃ : [BMIM]Cl większego niż 2	[33]
FeCl₃/[OMIM]Cl	25	1:2	Pierwszy stopień ekstrakcji: 0,5FeCl ₃ /[OMIM]Cl – 24,4% 1,0FeCl ₃ /[OMIM]Cl – 36,4% 1,5FeCl ₃ /[OMIM]Cl – 80,2% 2,0FeCl ₃ /[OMIM]Cl – 99,4% 2FeCl ₃ /[OMIM]Cl – 99,5%	[35]
2MnCl₂/[OMIM]Cl	25	1:2	Pierwszy stopień ekstrakcji – 46,7%;	,
2CoCl₂/[OMIM]Cl	25	1:2	Pierwszy stopień ekstrakcji – 46,7%;	[35]
2ZnCl₂/[OMIM]Cl	25	1:2	Pierwszy stopień ekstrakcji – 60,8%;	[35]
2NiCl₂/[OMIM]Cl	25	1:2	Pierwszy stopień ekstrakcji – 48,0%;	[35]
2BiCl₃/[OMIM]Cl	25	1:2	Pierwszy stopień ekstrakcji – 17,8%;	[35]
AlCl₃/[BMIM]Cl	30	1:5	Pierwszy stopień ekstrakcji – 68,7%;	[36]

Źródło: opracowanie własne

1.1.3. Ograniczenia ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny za pomocą ILs

Jak już wspomniano, w porównaniu z konwencjonalnymi lotnymi rozpuszczalnikami organicznymi, stosowanie cieczy jonowych w procesie ekstrakcji ma szereg zalet wynikających z ich właściwości. Ciecze jonowe mieszają się w bardzo szerokim zakresie zarówno z cieciami

polarnymi, jak i niepolarnymi i mają zdolność rozpuszczania substancji organicznych i nieorganicznych [6]. Te cechy ILs otwierają nowe możliwości modyfikacji istniejących oraz rozwoju nowych procesów ekstrakcji. Czasem takie procesy nie byłoby możliwe w przypadku konwencjonalnych rozpuszczalników ze względu na ich ograniczony zakres mieszalności i niskie temperatury wrzenia. Jednak pomimo postępu w badaniach laboratoryjnych dotyczących ekstrakcji związków siarkoorganicznych z paliw transportowych, z praktycznego punktu widzenia z zastosowaniem cieczy jonowych na skalę przemysłową wiążą się pewne ograniczenia [6]:

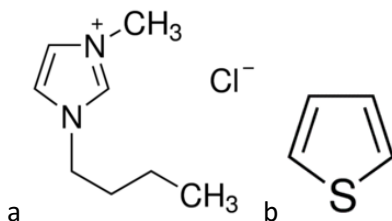
- wiele cieczy jonowych wykazuje zdolność do selektywnej ekstrakcji zanieczyszczeń węglowodorowych (związków siarki i związków azotowych), jednak obniżenie zawartości wielu z tych związków wymaga kilku cykli ekstrakcji.
- wiele cieczy jonowych wymaga stosunku IL:B równego 1:1 (Tabela 1) co zwiększa koszty operacyjne i stopień komplikacji technologii.
- większość dostępnych wyników badań dotyczy ekstrakcji związków siarkoorganicznych z mieszanin modelowych i eksperymentów prowadzonych w warunkach laboratoryjnych, co nie zawsze daje się skutecznie przełożyć na skalę przemysłową.
- najwyższą efektywnością charakteryzują się wrażliwe na wodę kwasy Lewisa, które mogą być stosowane tylko w ekstrakcji jednostopniowej z uwagi na zachodzący rozkład.
- w procesie ekstrakcji może dochodzić do niewielkich strat objętości oczyszczanych paliw z uwagi na ich częściowe rozpuszczanie w ekstrakcie oraz niedokładny rozdział faz.

Niemniej jednak, ciecze jonowe posiadają bardzo atrakcyjne właściwości z punktu widzenia ich stosowania w przemyśle petrochemicznym i w obszarach związanym z odnawialnymi źródłami energii. Dlatego też, w przyszłości, mogą stanowić konkurencyjną alternatywę dla aktualnych technologii. Jednakże, w większości przypadków, jest to jeszcze długa droga doświadczeń i badań od skali laboratoryjnej do skali przemysłowej. Z akademickiego punktu widzenia, wyniki dotyczące zastosowania cieczy jonowych są bardzo atrakcyjne i dają duże nadzieje na rozwój tej technologii. Związane jest to niezmiennie z istotnymi zmianami w pracy rafinerii i budowaniem nowych instalacji. Bez względu na to, jak przyjazna dla środowiska i bezpieczna okazuje się być nowa technologia, najistotniejsze jest zawsze, aby była konkurencyjna pod względem ekonomicznym i pod kątem niezawodności.

2. Teren i metodyka badań

Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego do ekstrakcji tiofenu z modelowej mieszaniny symulującej benzynę. Zakres badań obejmował określenie wpływu czasu kontaktu faz, temperatury procesu oraz stosunku masowego cieczy jonowej do modelowej mieszaniny. W trakcie badań porównano również efektywność ekstrakcji jednostopniowej oraz wielostopniowej jak również możliwość regeneracji ekstrahenta. W oparciu o dane doświadczalne wyznaczono również współczynnik podziału tiofenu między *n*-heptanem oraz chlorkiem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym.

W trakcie badań do przygotowania mieszaniny modelowej symulującej benzynę wykorzystano *n*-heptan (C_7H_{14} , zakupiony w firmie J.T. Baker, 99% CAS 112-40-3) oraz tiofen (Rys. 1b) (C_5HS , Sigma-Aldrich, 98% CAS 132-65-0). Jako ekstrahent wykorzystano chlorek 1-butylo-3-metyloimidazolu (Rys. 1a) [BMIM]Cl ($C_8H_{15}ClN_2$) (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$, CAS 997-90-1). Wszystkie odczynniki wykorzystane w trakcie badań były odczynnikami dostępnymi komercyjnie i były używane bez dodatkowego oczyszczania. Właściwości fizyko-chemiczne odczynników wykorzystanych w trakcie badań przedstawiono w Tabeli 2.



Rysunek 1. Struktura zastosowanego ekstrahenta [BMIM]Cl (a) oraz tiofenu (b)

Źródło: Opracowanie własne

Odczynniki, które zostały wykorzystane do przygotowania modelowej benzyny przed przystąpieniem do badań były przez 48 h przechowywane w temperaturze $20^{\circ}C$. Modelową mieszaninę symulującą benzynę o zawartości tiofenu wynoszącej 900 ppm przygotowano dodając do 68,4 g (100 ml) *n*-heptanu 0,062 g (152 μ l) tiofenu.

Tabela 2. Właściwości fizyko-chemiczne odczynników wykorzystanych w trakcie badań

	Masa molowa, g/mol	Temperatura wrzenia, $^{\circ}C$	Prężność par, hPa	Gęstość, g/cm ³
[Bmim]Cl	174,67	-	0,00	1,086
Tiofen	84,14	84	53	1,051
<i>n</i> -heksan	100,20	98	53,3	0,684

Źródło: Opracowanie własne

Proces ekstrakcyjnego odsiarczania prowadzony był w szklanych pojemnikach o pojemności ok. 10 ml. Z uwagi na właściwości reologiczne stosowanej cieczy jonowej (tj. jej dużą lepkość), do naczynia odważano w pierwszej kolejności założoną ilość ekstrahenta. Następnie, w zależności od badanego stosunku B/IL, który w większości przeprowadzonych procesów wynosił 1, odważano odpowiednią ilość modelowej mieszaniny. Ciecz jonowa, z uwagi na większą gęstość (Tabela 2), stawiała zawsze warstwę dolną. W następnej kolejności do naczynia wprowadzono łopatkę mieszadła mechanicznego. Po zamknięciu naczynia przygotowaną pokrywką z otworem na mieszadło, naczynie mocowano w statywie i całość umieszczano w termostacie który utrzymywał założoną temperaturę mieszaniny przez cały okres trwania ekstrakcji. Po procesie ekstrakcji naczynie było wyjmowane ze statywu i pozostawiane na czas 0,5 h do rozdziału faz. Po 0,5 h górną fazę, którą stanowiła modelowa benzyna, oddzielano przez dekantację i poddawano analizie celem określenia stężenia tiofenu.

Efektywność procesu ekstrakcji oceniono w oparciu o stopień usunięcia tiofenu D_T , % obliczony na podstawie równania (1):

$$D_T = \frac{C_0 - C_M}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

C_0 – początkowe stężenie tiofenu, ppm;

C_M – stężenie tiofenu po procesie ekstrakcji, ppm.

Z uwagi na brak metod analitycznych oznaczenia stężenia tiofenu w cieczy jonowej C_{IL} , stężenie to obliczano według wzoru (2):

$$C_{IL} = C_0 - C_M \quad (2)$$

gdzie:

C_{IL} – stężenie tiofenu w fazie IL, ppm;

C_0 – początkowe stężenie tiofenu, ppm;

C_M – stężenie tiofenu po procesie ekstrakcji, ppm.

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Wpływ czasu ekstrakcji

Proces ekstrakcji tiofenu z modelowej mieszaniny *n*-heptan/tiofen za pomocą chlorku 1-butylo-3-metyloimidazolu [BMIM]Cl prowadzono przez 5, 10, 15, 30, 60 i 90 min w temperaturze 20°C przy stosunku masowym B/IL wynoszącym 1. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w Tabeli 3 oraz na Rys. 2 i 3.

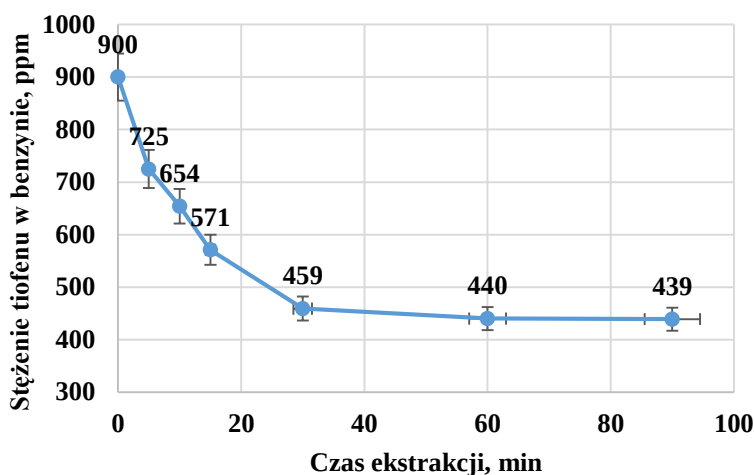
Tabela 3. Wpływ czasu kontaktu na efektywność ekstrakcyjnego odsiarczania

Czas, min	Stosunek IL/B, g/g	Temperatura, °C	Stężenie siarki przed ekstrakcją, ppm	Stężenie siarki po ekstrakcji, ppm
5	1:1	20	900	725
10				654
15				520
30				459
60				440
90				439

Źródło: Opracowanie własne

Jak pokazały dane doświadczalne (Rys. 2) proces ekstrakcji przebiegał szybko i po 30 minutach odsiarczania stężenie tiofenu zostało

obniżone z 900 ppm do 459 (49%) przy stosunku B/IL równym 1. Nie mniej jednak, wydłużenie czasu ekstrakcji powodowało dalszy spadek stężenie usuwanego tiofenu w modelowej benzynie do 440 ppm (stopień usunięcia 51.11%) i 439 ppm (stopień usunięcia 51.12%) po, odpowiednio, 60 i 90 minutach procesu. W pierwszych minutach ekstrakcji stężenie tiofenu w benzynie było wysokie stąd też duża szybkość procesu ekstrakcji. W miarę wydłużania czasu ekstrakcji i obniżania się stężenia tiofenu, szybkość procesu ekstrakcyjnego odsiarczania znacznie spadła – po 30 minucie proces wzrost stopnia usunięcia z 49% do 51,11% po 60 i 51,22% po 90 minutach był nieznaczny (Rys. 3).

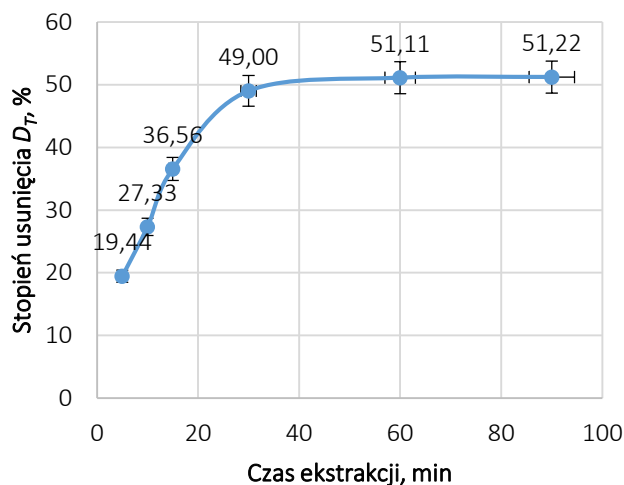


Rysunek 2. Zmiana stężenia tiofenu w modelowej benzynie w trakcie ekstrakcji

Źródło: Opracowanie własne

Analiza danych przedstawionych na Rys. 2 i 3 prowadzi do wniosku, że czas kontaktu modelowej mieszaniny z cieczą jonową wynoszący 30 minut był wystarczający do osiągnięcia stanu równowagi. Dalszy wzrost kolejno o 2,11% i 2,22% w 60 i 90 minucie mieści się w granicach ewentualnego błędu analitycznego. Wzrost ten może również

być związany z wydłużaniem się czasu odparowywania tiofenu ze środowiska reakcji.



Rysunek 3. Wpływ czasu ekstrakcji na wartość stopnia usunięcia tiofenu z modelowej benzyny

Źródło: Opracowanie własne

3.2. Wyznaczanie współczynnika podziału Nernsta

Zjawiska zachodzące podczas ekstrakcji podlegają tzw. prawu podziału Nernsta. Podczas procesu ekstrakcji ustala się stan równowagi. W stanie równowagi fazowej, dla $T, p = \text{const}$:

Jeśli stężenia równowagowe substancji w warstwach modelowej benzyny M i cieczy jonowej IL oznaczy się odpowiednio przez C_M i C_{IL} , to w warunkach stałej temperatury i ciśnienia stosunek stężeń substancji dla danego układu jest wartością stałą i nazywana jest stałą podziału i dla roztworu rozcieńczonego można ją wyrazić równaniem (3):

$$\frac{c_i^M}{c_i^{IL}} = K \quad (3)$$

Stałą podziału można posługiwać się jedynie w przypadkach, gdy ekstrahowana substancja w obu fazach występuje w tej samej postaci. W rzeczywistości jednak, w konsekwencji oddziaływań substancji rozdzielanej z rozpuszczalnikiem, jej chemiczna postać w obu fazach może być różna. Wielkością, która uwzględnia wspomniane różnice jak również wpływ zachodzących reakcji chemicznych określa współczynnik podziału D , który stanowi stosunek sumy stężeń wszystkich form substancji w fazie IL (ΣC_{IL}) do sumy stężeń wszystkich jej form w modelowej benzynie (ΣC_M) (4):

$$D = \frac{\Sigma C_{IL}}{\Sigma C_M} \quad (4)$$

Gdy ekstrahowana substancja nie podlega żadnym reakcjom w obu fazach, to współczynnik podziału D jest równy stałej podziału K .

Jak już wspomniano w punkcie 3.1, za stężenia równowagowe tiofenu w obu fazach przyjęto stężenie osiągnięte po 30 minucie ekstrakcji. Przyjęto również, że nie zaszła reakcja chemiczna i tiofen występuje w fazie IL w jednej postaci (z uwagi na brak metody analitycznej pozwalającej na jednoznaczne potwierdzenie tego faktu). Ponadto założono również, że w ciągu 30 minut ekstrakcyjnego odsiarczania zmiana stężenie tiofenu w modelowej benzynie była skutkiem ekstrakcji a straty na skutek ewentualnego parowania z układu reakcyjnego były pomijalnie małe. Stężenie tiofenu w cieczy jonowej w stanie równowagi wynosiło:

$$C_{IL} = C_O - C_M = 900 - 459 = 441 \text{ ppm}$$

Podstawiając oba stężenia do równania obliczono stałą podziału Nernsta dla badanego układu ekstrakcyjnego w temperaturze 20°C, której wartość liczbowa wyniosła $K = 1,04$.

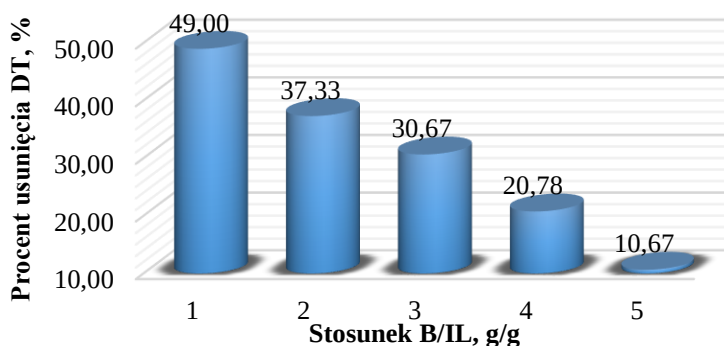
3.3. Wpływ ilości stosowanego ekstrahenta na efektywność odsiarczania

W celu określenia wpływu ilości stosowanego ekstrahenta na proces ekstrakcji tiofenu z modelowej mieszaniny *n*-heptan/tiofen za pomocą chlorku 1-butylo-3-metyloimidazolu [BMIM]Cl, przeprowadzono pięć powtórzeń, w trakcie których stosunek B/IL wynosił odpowiednio 1, 2, 3, 4 i 5. Proces prowadzono przez 30 minut w temperaturze 20°C przy Uzyskane wyniki zostały przedstawione w Tabeli 4 oraz na Rys. 4.

Tabela 4. Wpływ stosunku masowego benzyna/ciecz jonowa na efektywność ekstrakcyjnego odsiarczania

Stosunek B/IL, g/g	Czas, min	Temperatura, °C	Stężenie tiofenu przed ekstrakcją, ppm	Stężenie tiofenu po ekstrakcji, ppm
1	30	20	900	459
2				564
3				624
4				713
5				804

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 4. Wpływ stosunku masowego B/IL na wartość stopnia usunięcia tiofenu z modelowej benzyny

Źródło: Opracowanie własne

Z przemysłowego i ekonomicznego punktu widzenia, stosunek ilości ekstrahenta do odsiarczanej benzyny jest bardzo istotny i powinien być jak najwyższy. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń wykazywały, że proces przebiegał najbardziej efektywnie przy stosunku B/IL równym 1, dla którego stopień usunięcia wyniósł 49%. Wzrost tego stosunku do 2 spowodował spadek efektywności – uzyskany stopień usunięcia osiągnął wartość 37,33%. Dalsze zwiększanie nadmiaru odsiarczanej benzyny skutkowało niestety pogorszeniem końcowego efektu odsiarczania. Prawdopodobnie jest to związane ze zmniejszeniem kontaktu powierzchni obu faz i trudności w wymieszaniu układu reakcyjnego.

3.4. Wpływ temperatury na efektywność ekstrakcji

Jak wspomniano wcześniej, temperatura odgrywa istotną rolę w procesie ekstrakcji. W celu zbadania jej wpływu przeprowadzono serię

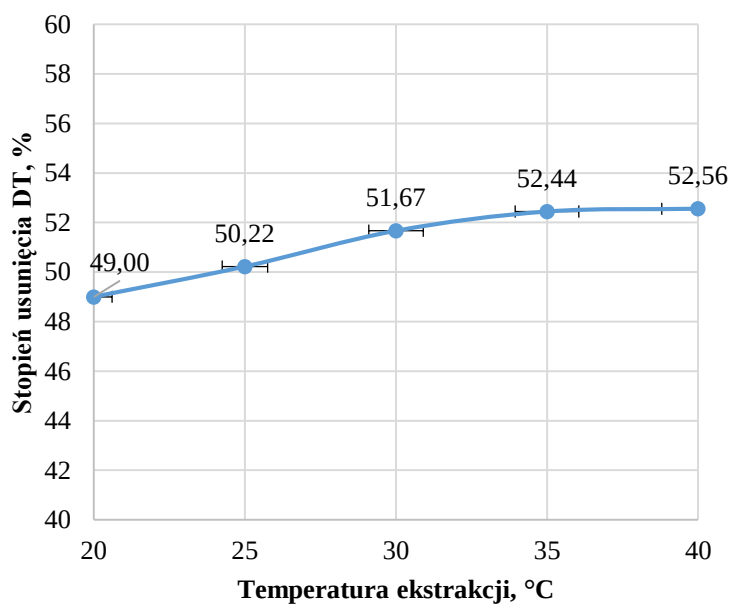
5 powtórzeń w zakresie temperatur od 20 do 40°C. Wąski zakres temperatur wynika z faktu, że składniki badanej mieszaniny są związkami lotnymi. Przy wyższych temperaturach ryzyko parowania i wynikającego z tego błędu zostało znacznie ograniczone.

Wyniki eksperymentów zaprezentowano w Tabeli 5 oraz na Rys. 5. Jak pokazano na Rys. 9, przy wzroście temperatury od 20 do 40°C, obserwuje się niewielki wzrost efektywności odsiarczania. Zależność ta może być wytłumaczona faktem, że wraz ze wzrostem temperatury obniżała się lepkość badanej cieczy jonowej, co ułatwiało wymieszanie i zwiększało powierzchnię kontaktu faz.

Tabela 5. Wpływ temperatury procesu na efektywność ekstrakcyjnego odsiarczania

Temperatura, °C	Stosunek IL/B, g/g	Czas, min	Stężenie tiofenu przed ekstrakcją, ppm	Stężenie tiofenu po ekstrakcji, ppm
20	1:1	30	900	459
25				448
30				435
35				428
40				427

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5. Wpływ temperatury procesu na wartość stopnia usunięcia tiofenu z modelowej benzyny

Źródło: Opracowanie własne

Na podstawie uzyskanych rezultatów można wnioskować, że proces ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny może być z powodzeniem prowadzony w temperaturze pokojowej co wpłynie znacznie na obniżenie zużycia energii oraz kosztów operacyjnych związanych z ogrzewaniem układu reakcyjnego.

3.5. Ekstrakcja wielostopniowa a ekstrakcja jednostopniowa

Tabela 6. Wpływ czasu kontaktu na efektywność ekstrakcyjnego odsiarczania

Stopień	Czas, min	Stosunek B/IL, g/g	Temperatura, °C	Stężenie tiofenu przed ekstrakcją, ppm	Stężenie tiofenu po ekstrakcji, ppm
1	30	1	20	900	495
2					237
3					112
4					83
1	90	1:3	20	900	282

Źródło: Opracowanie własne

Jednym ze sposobów pozwalających na poprawę efektywności procesu ekstrakcji jest zwiększenie ilości ekstrahenta bądź też prowadzenie procesu w kilku cyklach.

W pierwszej kolejności przeprowadzono proces ekstrakcji jednostopniowej. Stosunek IL/B wynosił 3 z uwagi na fakt, że stosowanie nadmiaru ekstrahenta jest jednym ze sposobów zwiększenia efektywności procesu. Stężenie substancji dyfundującej z mniejszej objętości benzyny do ekstrahenta będzie niższe w przypadku jego nadmiaru co nie będzie obniżało znaczącą siły napędowej procesu, którym jest gradient stężeń. Proces prowadzono przez 90 minut w temperaturze 20°C.

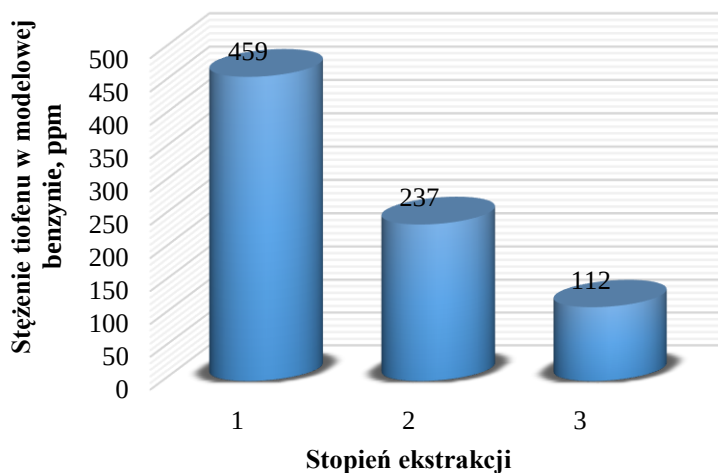
W następnej kolejności przeprowadzono proces ekstrakcji wielokrotnej. Dla każdego stopnia procesu stosunek B/IL wynosił 1. Każdy etap prowadzony był w temperaturze 20°C i przez okres 30 minut. Benzyna po pierwszym stopniu ekstrakcji, po zważeniu i analizie stężenia

tiofenu, kierowana było do kolejnego stopnia. Sumaryczna liczba przeprowadzonych etapów wynosiła 3. Wyniki przeprowadzanych eksperymentów zaprezentowano w Tabeli 6 oraz na Rys. 6-8.



Rysunek 6. Porównanie efektywności ekstrakcji jednostopniowej i ekstrakcji trzystopniowej

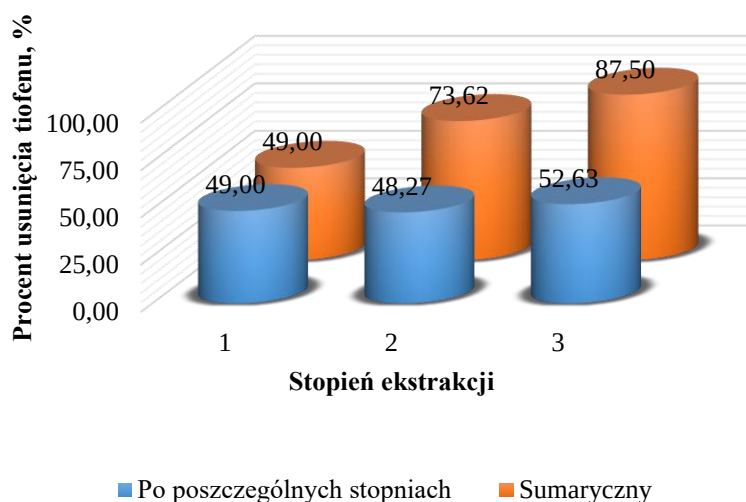
Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 7. Zmiana stężenia tiofenu w modelowej benzynie po każdym stopniu ekstrakcji

Źródło: Opracowanie własne

Analiza danych eksperymentalnych wykazała, że korzystniej jest prowadzić ekstrakcję wielostopniową. Pomimo nadmiaru ekstrahenta, proces jednostopniowy cechował się mniejszą efektywnością. Związane jest to z równowagowym charakterem procesu ekstrakcji. W przypadku prowadzenia procesu w kilku etapach za każdym razem stosując świeżą porcję ekstrahenta, zapewnia się większą siłę napędową dla procesu dyfuzji masy usuwanego składnika.



Rysunek 8. Stopień usunięcia w procesie ekstrakcji wielostopniowej – kolor niebieskim dotyczy usunięcia w każdym stopniu; kolor pomarańczowy – sumaryczny stopień usunięcia tiofenu z mieszaniny po każdym ze stopni

Źródło: Opracowanie własne

3.6. Recykling ekstrahenta

W procesach na skalę przemysłową, biorąc pod uwagę dodatkowe koszty związane z regeneracją ekstrahenta, bardzo istotne jest, aby istniała możliwość jest ponownego zastosowania bez każdorazowej regeneracji. Aby określić możliwość ponownego wykorzystania [BMIM]Cl bez jego wcześniejszej regeneracji, przeprowadzono badania

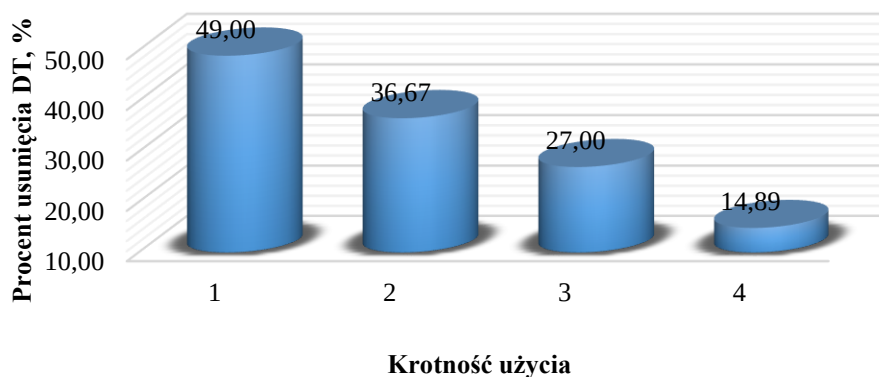
w temperaturze 20°C i przy stosunku masowym benzyna/nieregenerowany [BMIM]Cl w stosunku 1:1. Chlorek 1-butylo-3-metyloimidazolu, po dekantacji modelowej benzyny, był ponownie wykorzystywany w procesie ekstrakcji. Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 7 oraz na Rys. 9.

Tabela 7. Recykling cieczy jonowej bez wcześniejszej regeneracji

Krotność użycia	Czas, min	Stosunek B/IL, g/g	Temperatura, °C	Stężenie tiofenu przed ekstrakcją, ppm	Stężenie tiofenu po ekstrakcji, ppm
1	30	1	20	900	495
2					570
3					657
4					766

Źródło: Opracowanie własne

[BMIM]Cl bez wcześniejszej regeneracji został ponownie wykorzystany w czterech cyklach ekstrakcji. Jak wykazały badania, zastosowany chlorek 1-butylo-3-metyloimidazolu może być wykorzystany ponownie bez regeneracji jednak ze znacznie niższą efektywnością. [BMIM]Cl dosyć szybko traciła swoje właściwości i już w trzecim cyklu stopień usunięcia wyniósł zaledwie 27%. Wskazuje to jednoznacznie na konieczność regeneracji [BMIM]Cl już po minimum drugim cyklu ekstrakcyjnego odsiarczania.



Rysunek 9. Możliwość recyklingu ekstrahenta bez wcześniejszej regeneracji

Źródło: Opracowanie własne

4. Wnioski

1. Badania wykazały, że chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM]Cl może być stosowany jako rozpuszczalnik do ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny.
2. Odsiarczanie za pomocą [BMIM]Cl było efektywne w procesie odsiarczania modelowej mieszaniny *n*-heptan/tiofen – po 30 minutach procesu w temperaturze 20°C uzyskano prawie 50% usunięcie związku sirkoorganicznego.
3. Równowaga procesu przy ustalonych parametrach prowadzenia ekstrakcji została osiągnięta po 90 minutach procesu.
4. Proces przebiegał szybko przez 30 minut, a następnie w 60 i 90 minucie ekstrakcji obserwowano znaczny spadek szybkości procesu na skutek spadku siły napędowej jaką w przypadku procesów równowagowych jest gradient stężenia.

5. Wraz ze wzrostem stosunku masowego B/IL obserwowano spadek efektywności odsiarczania – proces przebiegał najskuteczniej przy stosunku B/IL 1:1. Zwiększenie tego stosunku skutkowało trudnościami w zapewnieniu odpowiednio dużej powierzchni kontaktu obu faz.
6. Wzrost temperatury procesu powodował niewielki wzrost stopnia usunięcia tiofenu.
7. Jak wykazały badania, zastosowany chlorek 1-butyłu-3-metyloimidazolu może być wykorzystany ponownie bez regeneracji jednak ze znacznie niższą efektywnością. [BMIM]Cl dosyć szybko traciła swoje właściwości i już w trzecim cyklu stopień usunięcia wyniósł zaledwie 27%.

Praca naukowa zrealizowana w ramach badań kierunkowych dla młodych naukowców BK-M/539/RIE4/2015.

Literatura:

1. Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions and amending Council Directive 1999/32/EC as regards the specification of fuel used by inland waterway vessels and repealing Directive 93/12/EEC. Official Journal of the European Union. 5.6.2009; L 140/88.
2. Leflaive P., Lemberston J.C., Perot G., Mirgain C., Carriat J.Y., Colin J.M., *On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking*

- gasoline – reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions*, Applied Catalysis A, nr 227, 2002, str. 85-92.
3. Brunet S., Mey D., Perot G., Bouchy C., Diehl F., *On the hydrodesulphurization of FCC gasoline: a review*. Applied Catalysis A: General, nr 278, 2005, str. 143-172.
 4. Song C., *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catalysis Today, nr 86, 2003, str. 211-263.
 5. Speight, J. G., *Encyclopedia of Hydrocarbon Fuel Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc, ISBN 0470195169, New York, 2009.
 6. Kulkarni P.S., Afonso C.A.M., *Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges*. Green Chemistry, nr 7, 2010, str. 1139-1149.
 7. Wasserscheid P., Keim W., *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 1 978-3-527-31239-9, 2004.
 8. Martínez-Palou R., *Ionic liquids and Microwave-assisted Organic Synthesis. A “Green” and Synergic Couple*. Journal of the Mexican Chemical Society, nr 51, 2007, str. 252-264.
 9. Li Z.G., Jia Z., Luan Y.X., Mu T., *Ionic Liquids for synthesis of inorganic nanomaterials*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, nr 12, 2008, str. 1-8.
 10. Lu J.M., Yan F., Texter J., *Advanced applications of ionic liquids in polimer science*. Progress in Polymer Science, nr 34, 2009, str. 431-448.

11. Gu Y.L., Li G.X., *Ionic Liquid-base Catalysis with Solids: State of the Art*. Advanced Synthesis & Catalysis, nr 351, 2009, str. 817-847.
12. Han D., Row K.H., *Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology*. Molecules, nr 15, 2010, str. 2405-2426.
13. Izak P., Friess K., Hynek V., Ruth W., Fei Z., Dyson J.P., Kragl U., *Separation properties of supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane in pervaporation process*. Desalination, nr 241, 2009, str. 182-187.
14. Rogers R.D., Seddon K. R., *Ionic Liquids as Green Solvent: Progress and Prospects*. ACS, Boston, ISSN 1463-9270, 2003.
15. Kokorin A., *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*. InTech (2011), ISBN 978-953-307-349-1, 748, DOI: 10.5772/603.
16. Martinez-Palou R., Luque R., *Appliction of ionic liquids in the removal of contaminants from rafinery feedstocks: an indyustrial perspective*. Energy & Environmental Science, nr 7, 2014, str. 2414-2447.
17. Zhang S., Zhang Z.C., *Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature*. Green Chemistry, nr 4, 2002, str. 376–379.
18. Mochizuki Y., SugawaraK., *Removal of organic sulfur from hydrocarbon resources using ionic liquids*. Energy and Fuels, nr 22(5), 2008, str. 3303–3307.
19. Alonso L., Arce A., Francisco M., Soto A., *(Liquid-Liquid) Equilibria of [C₈mim][NTf₂] ionic liquid with a sulfur-component and hydrocarbons*. Journal of Chemical Thermodynamics, nr 40, 2008, str. 265-270.

20. Alonso L., Arce A., Francisco M., Soto A., Rodríguez O., *Gasoline Desulfurization using Extraction with [C₈min][BF₄] Ionic Liquid*. AIChE Journal, nr 53, 2007, str. 3108-3115.
21. Nie Y., Li C., Sun A., Meng H., Wang Z., *Extractive desulfurization of gasoline using imidazolium-based phosphoric ionic liquids*. Energy and Fuels, nr 20(5), 2006, str. 2083–2087.
22. Nie Y., Li C.X., Wang Z.H., *Extractive Desulfurization of Fuel Oil Using Alkylimidazole and Its Mixture with Dialkylphosphate Ionic Liquids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, nr 46, 2007, str. 5108-5112.
23. Jiang X., Nie Y., Li C., Wang Z., *Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids—a potential solvent for extractive desulfurization of fuel*. Fuel, nr 87(1), 2008, str. 79–84.
24. Eber J., Wasserscheid P., Jess A., *Deep Desulphurization of oil Refinery Streams by Extraction with Ionic Liquids*. Green Chemistry, nr 6(7), 2004, str. 316- 322.
25. Li Z., Li C., Chi Y., Wang A., Zhang Z., Liu H.Q., Welz-Biermann U., *Extraction Process of Dibenzothiophene with New Distillable Amine-Based Protic Ionic Liquids*. Energy Fuels, nr 26(6), 2012, str. 3723–3727.
26. Gao H., Luo M., Xing J., Wu Y., Li Y., Li W., Liu Q., Liu H., *Desulfurization of Fuel by Extraction with Pyridinium-Based Ionic Liquids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, nr 47, 2008, str. 8384-8388.
27. Liu D., Gui J., Song L., Zhang X., Sun Z., *Deep Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with Task-Specific Ionic Liquids*. Petroleum Science and Technology, nr 26(9), 2008, str. 973-982.

28. Gao H., Wu Y., Li Y., Wu M., Luo Q., Liu J., *Extractive Desulfurization of Fuel Using 3-Methylpyridinium-Based Ionic Liquids*. Energy & Fuels, nr 23, 2009, str. 2690-2694.
29. Kędra-Królik K., Fabrice M., Jaubert J.N., *Extraction of Thiophene or Pyridine from n-Heptane Using Ionic Liquids. Gasoline and Diesel Desulfurization*. Industrial & Engineering Chemistry Research, nr 50, 2011, str. 2296-2303.
30. Dharaskara S.A., Wasewara K.L, Varmaa M.N., Shendea D.Z., Kyoo Yoo C., *Deep removal of sulfur from model liquid fuels using 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride*. Procedia Engineering, nr 51, 2013, str. 416 – 422.
31. Bosmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasseerscheid P., *Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids*. Chemical Communications , nr 23, 2001, str. 2494–2495.
32. C. Huang, B. Chen, J. Zhang, Z. Liu and Y. Li, *Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids*. Energy & Fuels, nr 18, 2004, str. 1862-1864.
33. Ko N. H., Lee J. S., Huh E. S., Lee H., Jung K. D., Kim H. S., Cheong M., *Extractive Desulfurization Using Fe-Containing Ionic Liquids*. Energy & Fuels, nr 22(3), 200, str. 687-690.
34. Yang Y.L., Kou Y., *Determination of the Lewis acidity of ionic liquids by means of an IR spectroscopic probe*. Chemical Communications, nr, 2004, str. 226–227.
35. Li-Li Ban, Ping Liu, Cun-Hua Ma, Bin Dai, *Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl₃/ionic liquids*. Chinese Chemical Letters, nr 24, 2013, str. 755–758.

36. Dharaskar S.A, Wasewar K.L, Varma M.N., Shende D.Z., *Extractive Deep Desulfurization of Liquid Fuels Using Lewis-Based Ionic Liquids*. Journal of Energy, 2013, str. 1-4.

Grzegorz Rzeźniczek, Dawid Kuszaj, dr hab. inż. Mariusz Dudziak¹⁾
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
¹⁾mariusz.dudziak@polsl.pl

Występowanie substancji dopingujących w środowisku przyrodniczym

Occurrences of doping substances in the environment

Słowa kluczowe: *substancje dopingujące, metody oznaczeń, środowisko wodne i glebowe*

Keywords: *doping substances, methods of determination, water and soil environment*

Streszczenie: Substancje dopingujące (anaboliki, steroidy, stymulanty, diuretyki, narkotyki, inhibitory PDE5, leki β -adrenergiczne i in.) w dzisiejszym świecie odgrywają coraz większą rolę zarówno w medycynie, jak i sporcie. Przeprowadzono wiele badań odnośnie wpływu substancji dopingujących na organizm ludzki. Znane są zarówno ich wady jak i zalety. Jednak dopiero od niedawna zaczęto się interesować losom substancji dopingujących i ich metabolitów wydalanych wraz z moczem zwierzęcym lub ludzkim w środowisku przyrodniczym, w tym ich eliminacją w systemach oczyszczania ścieków. Umożliwił to przede wszystkim rozwój metod chromatograficznych. Metody chromatograficzne należą do technik uniwersalnych, które pozwalają na rozdzielenie i oznaczanie substancji o różnych rozmiarach bez względu na rodzaju badanej próbki (gazowa, stała, ciekła). Niektóre metody chromatograficzne pozwalają oznaczyć substancje na poziomie pikogramów (10^{-12} g). Umożliwiło to oznaczanie śladowych ilości różnych substancji, co znalazło szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach np. w medycynie, sądownictwie jak i w ocenie zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego. Substancje dopingujące zostały oznaczone w różnych elementach środowiska przyrodniczego, w tym w glebie i wodzie. Najczęściej stosowano do tego metodę chromatografii gazowej ze spektrometrią mas GC-MS. Przeprowadzone badania wykazały, że substancje te powszechnie występują w ściekach komunalnych. Jednak wiele spośród nich jest skutecznie eliminowanych w metodzie osadu czynnego

(testosteron, boldenon, metylotestosteron, amfetamina, efedryna, salbutamol). Problem stanowi identyfikacja substancji dopingujących w glebie, gdzie trafiają w wyniku rekultywacji prowadzonej za pomocą osadu nadmiernego pochodzącego z oczyszczalni ścieków komunalnych. Osad nadmierny kumuluje w sobie zanieczyszczenia zatrzymywane w osadniku. Stanowi to ryzyko przedostawania się do gleby związków szkodliwych i toksycznych. W literaturze przedmiotowej udokumentowano rozkład testosteronu w porównaniu do 17β -estradiolu (naturalny żeński hormon płciowy) w glebie. Uzyskane wyniki dowodzą, że testosteron dziesięciokrotnie szybciej rozkłada się od 17β -estradiolu. Tak więc testosteron jest związkiem nietrwały w środowisku glebowym. Jednak z uwagi na różnorodność substancji dopingujących badania te wymagają kontynuacji.

1. Wstęp

Substancje dopingujące (anaboliki, steroidy, stymulanty, diuretyki, narkotyki, inhibitory PDE5, leki β -adrenergiczne i in.) w dzisiejszym świecie odgrywają coraz większą rolę. W medycynie stosowane są w stanach wyniszczenia organizmu, kiedy istnieje potrzeba odbudowy jego masy i witalności [1]. Również w Polsce coraz częściej stosuje się hormonalną terapię zastępczą, która w Stanach Zjednoczonych jak i w Europie zachodniej jest szeroko rozpowszechniona [2]. Hormonalna terapia zastępcza (HTZ) stosowana jest zarówno u kobiet jak i u mężczyzn (w przypadku niedoboru testosteronu), Niski poziom testosteronu u mężczyzn może powodować szereg niekorzystnych zmian w organizmie człowieka, do których zaliczamy [3]:

- pogorszenie jakości życia, głównie polegające na spadku libido oraz zaburzeniu wzwodu prącia,
- możliwość występowania osteoporozy, cukrzycy, zwiększonego ryzyka miażdżycy, zespołu metabolicznego.

W takim przypadku lekarze przepisują steroidy anaboliczne, które

są pochodną męskich hormonów płciowych.

W sporcie substancje dopingujące są stosowane od wielu lat [2]. Już 200 lat p.n.e. sportowcy podczas olimpiad używali ekstraktów z grzybów, roślin oraz stosowali specjalistyczne diety zawierające mięso i psie jądra w celu polepszenia osiągnięć sportowca. W sporcie profesjonalnym jak i amatorskim substancje anaboliczne są stosowane z zamiarem polepszenia wydajności i masy mięśniowej po dzień dzisiejszy. Już w roku 1965 roku Międzynarodowa federacja lekarzy sportowych po raz pierwszy zdefiniowała pojęcie dopingu oraz sporządziła listę substancji zakazanych, która na bieżąco jest aktualizowana ze względu na pojawianie się coraz to nowszych substancji dopingujących.

Dotychczas przeprowadzono wiele badań dotyczących określenia wpływu anaboliów na organizm ludzki. Znane są zarówno ich wady jak i zalety. Jednak dopiero od niedawna zaczęto się interesować losem substancji dopingujących i ich metabolitów wydalanych wraz z moczem zwierzęcym lub ludzkim w środowisku przyrodniczym, w tym ich eliminacją w systemach oczyszczania ścieków. Obecnie prowadzone są badania w kierunku [4]:

- identyfikacji źródeł zanieczyszczenia substancjami farmakologicznymi,
- rozpoznania dróg przedostawania się farmaceutyków do środowiska naturalnego,
- poszukiwania skutecznych metod usuwania tych związków ze ścieków,
- oceny ich oddziaływania na ekosystem i człowieka.

Substancje dopingujące trafiają do środowiska zarówno w postaci

metabolitów jako leków (w niezmienionej formie), które w organizmie człowieka nie zostały całkowicie metabolizowane. Wydalane są przez człowieka zażywającego dane środki w postaci kału i moczu. Ich głównym źródłem są szpitale, specjalistyczne placówki medyczne oraz kluby fitness i siłownie. Źródła te zaliczane są do ścieków bytowych. Fekalia wprowadzane są do miejskiej sieci kanalizacyjnej skąd są kierowane do oczyszczalni ścieków [2].

Substancje dopingujące są grupą związków, które charakteryzują się coraz większym zainteresowaniem, zarówno wśród zawodowców jak i amatorów sportów siłowych chcących osiągnąć w szybszym czasie wymarzony cel. Jednak zwłaszcza amatorzy nie zawsze posiadają odpowiednią wiedzę na temat stosowania środków niedozwolonych (dopingu), dlatego też takie kuracje często mogą powodować niekorzystne zmiany w organizmie człowieka, a nawet śmierć. Według danych literaturowych sporządzonych na podstawie ankiety najczęściej występującymi objawami ubocznymi stosowania dopingu są [1]:

- obniżenie popędu seksualnego 78%,
- podwyższone ciśnienie 60%,
- ginekomastia 38%.

2. Metody chromatograficzne w oznaczaniu małowymagających związków organicznych, w tym substancji dopingujących

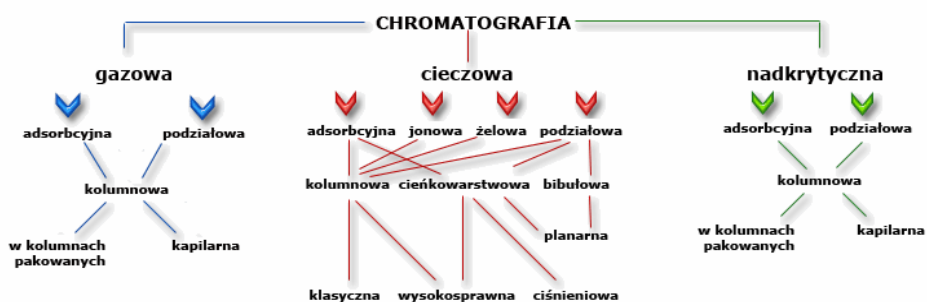
W celu oznaczenia ilościowego substancji dopingujących np. w moczu, wodzie i glebie bardzo dobrze sprawdziły się różne techniki chromatograficzne należące do instrumentalnych metod analitycznych [5]. Chromatografia powstała na początku XX wieku w Polsce w Warszawie, gdzie została zastosowana przez Michała Cwieta [6].

Dokonał on pierwszego chromatograficznego rozdziału mieszaniny barwników organicznych głównie chlorofilów zawartych w zielonych liściach. Ze sproszkowanych liści udało mu się odizolować barwniki traktując je eterem naftowym. Metoda chromatograficzna wyparła wcześniejsze techniki separacyjne, w tym na przykład: ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika organicznego, destylację i krystalizację. Wyróżnia się szeregiem zalet chromatografii do których możemy zaliczyć brak potrzeby posiadania specjalistycznej wiedzy o liczbie lub względnej ilości obecnych substancji oraz ich rodzaju, pomimo tego możliwa jest separacja wszystkich składników z mieszaniny chemicznej.

Zjawisko chromatografii polega na rozdzielaniu mieszaniny na dwie fazy, jedną nieruchomą (stacjonarną) i ruchomą (mobilną). Fazą stacjonarną może być na przykład ciało stałe, ciecz na nośniku i żel. Natomiast fazę mobilną może stanowić: gaz, ciecz, czy też fluid. Faza nieruchoma umożliwia rozdzielanie składników mieszanin. Z kolei faza ruchoma substancji przechodzi w sposób ciągły reagując z fazą stacjonarną [7].

Mieszaniny stosowane w chromatografii mają różny stan skupienia i dlatego wyróżniamy [7] (rys. 1):

- chromatografię gazową,
- chromatografię cieczową,
- chromatografię fluidalną.



Rysunek 1 Schemat klasyfikacji technik chromatograficznych

Źródło: <http://farmacja.cm-uj.krakow.pl/~oam/artykuly/jpg/chrom.gif>

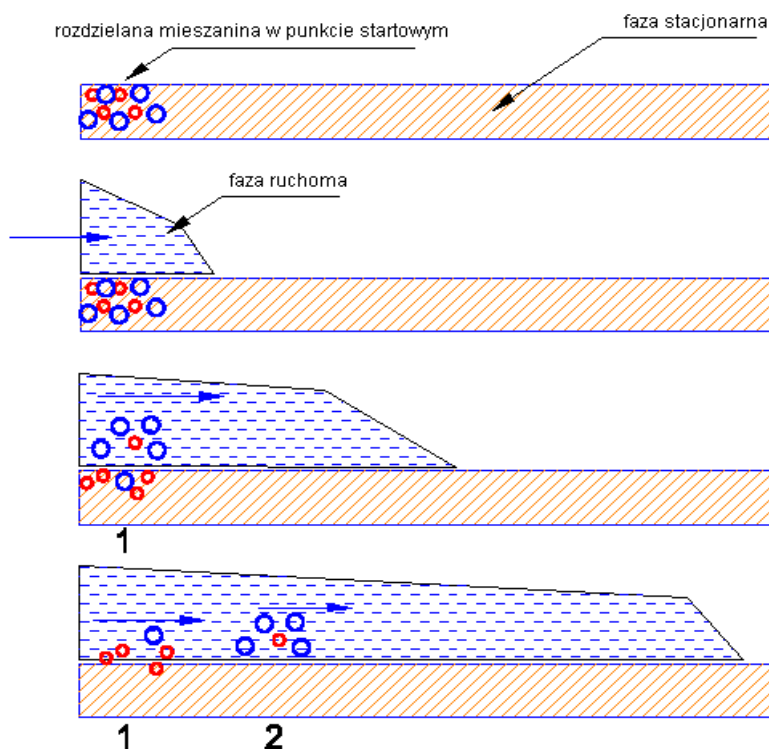
Metoda separacyjna wykorzystuje różnice w szybkości migracji analizowanej mieszaniny. Różnice te mogą wynikać z różnych determinantów, do których możemy zaliczyć [8]: adsorpcję, rozpuszczalność, współczynnik podziału i reakcje chemiczne. Biorąc powyższe pod uwagę techniki chromatograficzne można podzielić na [8, 9]:

- Chromatografię adsorpcyjną - fazę ruchomą stanowi ciecz lub gaz, a nieruchomą ciało stałe o właściwościach adsorpcyjnych o odpowiednim rozdrobnieniu. Polega ona na tym, że cząsteczka substancji łączy się w sposób nietrwały z adsorbentem, po czym następuje desorpcja po kontakcie z czystą fazą ruchomą. Jest to związane z różnicą współczynników adsorpcji składników mieszaniny.
- Chromatografię podziałową – fazą ruchomą jest ciecz lub gaz, a stacjonarną ciecz zatrzymana w odpowiednim nośniku. Do separacji do chodzą w wyniku różnic współczynników podziału.
- Chromatografię jonowymienną – fazę ruchomą stanowi ciecz a nieruchomą wymienniczkę jonową. Rozdział zależy od reakcji chemicznych, a dokładniej od różnic w sile wiązania składników

przez wymiennicz.

- Chromatografię żelową – fazą mobilną jest ciecz, a stacjonarną granulowany, jednorodny spęczniały żel. Do reakcji zachodzi w wyniku różnic w zdolnościach dyfundowania do cząsteczek żelu.

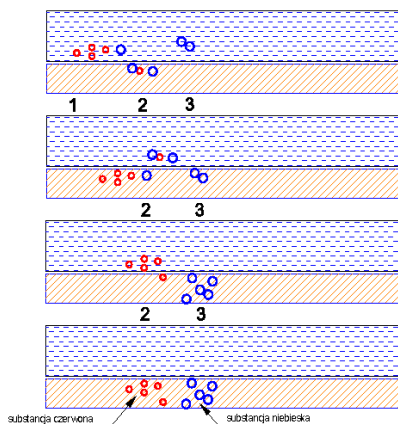
Rysunek 2 przedstawia początkowy etap separacji cząstek mieszaniny. W pierwszej kolejności mieszaninę, która chcemy poddać rozdzielaniu ustawiamy w punkcie startowym (na fazie stacjonarnej). Kolejno wprowadza się fazę ruchomą, która rozpoczyna swoją drogę w punkcie startowym i biegnie wzdłuż fazy nieruchomej. Substancja o właściwościach bardziej rozpuszczalnych w większości migruje do fazy ruchomej i biegnie wraz z nią. Natomiast druga substancja, która jest mniej rozpuszczalna częściowo zostaje na punkcie startowym, ponieważ charakteryzuje się większym powinowactwem do fazy stacjonarnej. W punkcie 1 ze względu na ruch fazy napływa czysty rozpuszczalnik, co powoduje przyspieszenie rozpuszczanie cząstek o mniejszym powinowactwie do fazy ruchomej. Tymczasem cząstki, które były w fazie ruchomej przechodzą w częściowo w fazę nieruchomą, aż do stanu równowagi [8].



Rysunek 2. Schemat rozdziału mieszaniny podczas I etapu

Źródło: <http://www.mlyniec.gda.pl/~chemia/ogolna/chromat.htm>

Rysunek 3 przedstawia dalszą część przebiegu separacji mieszaniny. Cząsteczki w fazie ruchomej przechodzą w fazę stacjonarną. Elementy, które mają większe powinowactwo do fazy nieruchomej będą poruszać się wolniej tkwiąc częściej w tej fazie, niż drugi składnik rozdzielanej mieszaniny charakteryzujący się większym powinowactwem do fazy ruchomej i większą szybkością poruszania [8].



Rysunek 3 Schemat rozdzielu mieszaniny podczas II etapu

Źródło: <http://www.mlyniec.gda.pl/~chemia/ogolna/chromat.htm>

Chromatografia zaliczana do technik analitycznych jest wykorzystywana podczas badania czystości, oczyszczania, wydzielania i identyfikacji substancji chemicznych, dzięki czemu znalazła szerokie zastosowanie w biologii i chemii, również w przemyśle naftowym [8]. Technika ta pozwala wykonać analizę skomplikowanych mieszanin węglowodorowych. Rozwój chromatografii poszerza spektrum zastosowań o kolejne dziedziny nauki, ciesząc się coraz większym zainteresowaniem min w sądownictwie, medycynie, biotechnologii środowiskowej oraz do wykrywania substancji nielegalnych [1, 2, 10]. Jako technika analityczna pozwala zidentyfikować oraz dokonać oznaczenia ilościowego różnych substancji w ściekach, w tym substancji dopingujących [2]. Powyższe zagadnienie zostanie szerzej omówione w dalszej części pracy.

3. Występowanie substancji dopingujących w ściekach

W pracy [2] w celu oznaczenia ilościowego środków dopingujących w ściekach odprowadzanych z różnych klubów fitness

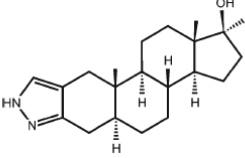
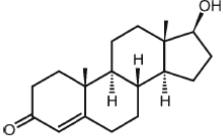
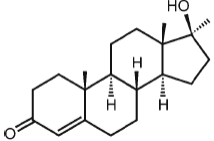
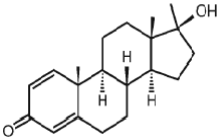
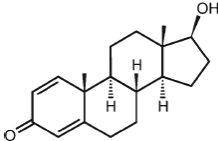
w miejscowości Aachen (Niemcy) zastosowano wysokociśnieniową chromatografię cieczową (HPLC) jak i chromatografię cieczową sprzężoną z detektorem mas (LC-MS). W celu przygotowania próbek przed ich chromatograficznym oznaczaniem w pierwszej kolejności dokonano ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Granica detekcji nie przekraczała 5 ng/dm^3 i zależała od rodzaju oznaczanej substancji.

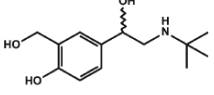
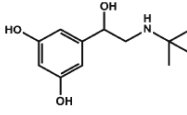
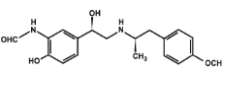
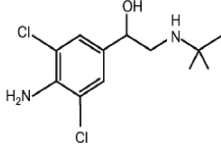
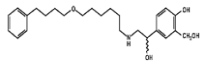
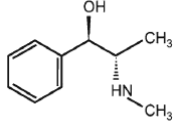
W celu kalibracji chromatografu przygotowano roztwory podstawowe każdej z analizowanych substancji o stężeniu do 1 g/dm^3 w metanolu lub w mieszaninie woda-metanol (w proporcji 20:80, w/v), aby zapobiec hydrolizie wzorców. Po upływie 4 tygodni nie stwierdzono żadnych poważnych zmian w roztworach, co pozwoliło na sporządzenie roztworów roboczych poprzez kolejne rozcieńczenia w metanolu. Kalibracji urządzenia dokonano poprzez szereg rozcieńczeń roztworu modelowego tj. 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 50 i 100 ng/cm^3 [2].

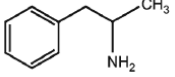
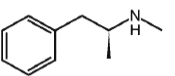
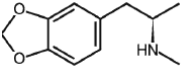
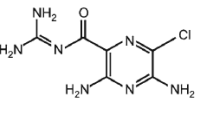
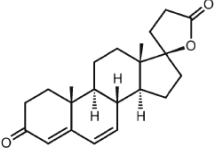
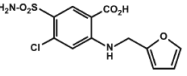
Poboru próbek dokonano w trzech różnych klubach fitness bezpośrednio przy odpływie ścieków do komunalnej sieci kanalizacyjnej, jeszcze w obszarze budynku. Próbki pobierano przez 24 godziny w sposób ciągły. Jako próbę porównawczą potraktowano wyniki z oznaczenia badanych substancji dopingujących w jednej z oczyszczalni ścieków do której nie dopływał ścieki z klubów fitness [2].

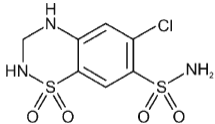
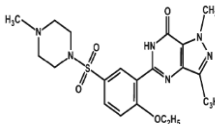
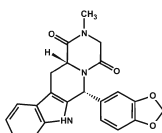
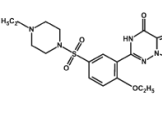
Wykryte w ściekach substancje dopingujące zostały przedstawione w tabeli 1. Jednocześnie należy zaznaczyć, że są to substancje aktywne stosowane również w medycynie klasycznej. Z tego względu w tabeli przedstawiono jednocześnie charakterystykę danej substancji pod względem jej aktywności w dopingu jak i w terapii medycznej.

Tabela 8. Wykaz substancji zidentyfikowanych w ściekach odpływających z klubów fitness i ich charakterystyka

Lp.	Związek (z ang.)	Wzór strukturalny	Grupa	Cel stosowania w terapii medycznej	Cel stosowania w terapii dopingowej
1.	stanozolol (stanozolol)		steroid	Stosowany w celu odbudowy masy mięśniowej, podczas chorób wysuszcających organizm człowieka.	Budowa masy mięśniowej, poprawa jakości mięśnia.
2.	testosteron (testosterone)				
3.	metylo- testosteron (methyl- testosterone)				
4.	metandienon (metandienone)				
5.	boldenon (boldenone)				

6.	salbutamol (salbutamol)		beta- agoniści	Używany do leczenia astmy.	Zwiększenie wydajności tlenowej u sportowców w celu zmaksymalizowania ich osiągnięć.
7.	terbutalin (terbutaline)				
8.	formoterol (formoterol)				
9.	clenbuterol (clenbuterol)				
10.	salmeterol (salmeterol)				
11.	efedryna (ephedrine)		stymulant	Suplementy diety poprawiają ce koncentracj e i pamięć.	Czasowe zwiększenie koncentracji w celu poprawy jakości treningów.

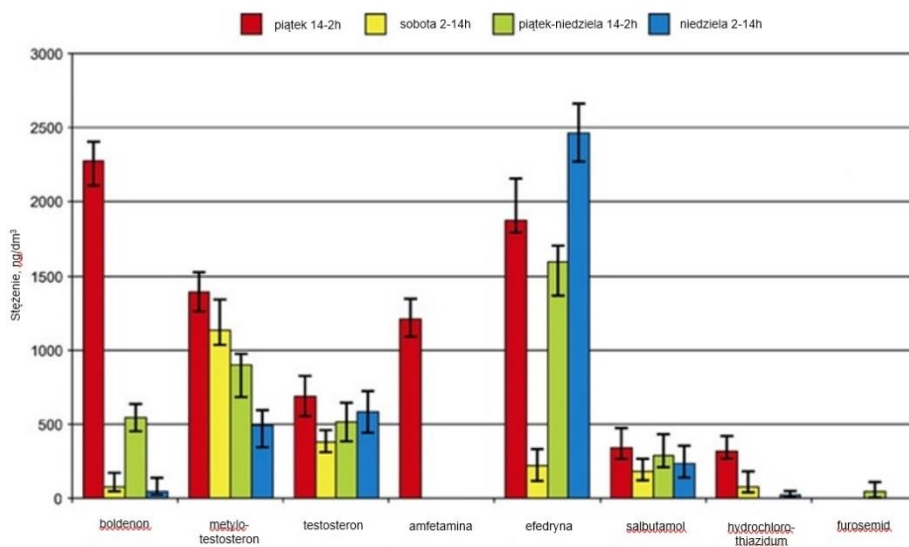
12.	amfetamina (amphetamine)		stymulant	Suplementy diety poprawiające koncentrację i pamięć.	Czasowe zwiększenie koncentracji w celu poprawy jakości treningów.
13.	metamfetamina (methamphetamine)				
14.	MDMA (MDMA)		suplement	Suplementy diety poprawiające koncentrację i pamięć.	Czasowe zwiększenie koncentracji w celu poprawy jakości treningów.
15.	amiloride (amiloride)		diuretyk	Leczenie nadciśnienia, oraz w celach pozbycia się toksykantów w przypadku zatrucia.	Obniżenie wagi, poprawa wyglądu sylwetki.
16.	kenrenon (cenrenone)				
17.	furosemid (furosemide)		diuretyk	Leczenie nadciśnienia, oraz w celach	Obniżenie wagi, poprawa wyglądu sylwetki.

18.	hydrochlorothiazidum (hydrochlorotiazide)			pozbycia się substancji w przypadku zatrucia.	
19.	sildenafil (sildenafil)		inhibitory PDE5	Zaburzenie wzroku.	Ukrwienie niektórych części ciała i dotlenienie mięśni.
20.	tadalafil (tadalafil)				
21.	varденаfil (verdenafil)				

Źródło: Schröder H.F.; Gebhardt W.; Thevis M.: *Anabolic, doping, and lifestyle drugs, and selected metabolites in wastewater - detection, quantification, and behaviour monitored by high-resolution MS and MSⁿ before and after sewage treatment*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 398, nr 3, 2010, str. 1207-1229.

Autorzy pracy [2] stwierdzili, że pomimo poprawnej kalibracji urządzeń analitycznych umożliwiającej wykrycie wymienionych w tabeli 1 substancji to w trakcie badań wystąpiło kilka znaczących problemów. Pierwszym z nich była konieczność umieszczenia w rurze kanalizacyjnej kratki, która pełniła rolę sita dla odpadów stałych znajdujących się w ściekach. Kolejnym problemem była konieczność doboru warunków analizy i detekcji jakościowo-ilościowej przedmiotowych substancji naniskich poziomach stężeń tak aby uzyskać wiarygodne wyniki oznaczeń.

Na rysunku 4 przedstawiono zmiany stężenia substancji dopingujących w ściekach z fitness klubów w zależności od dnia tygodnia (analizowano 4 różne dni) i czasu poboru próbek (rozpatrzono 12 godzin).

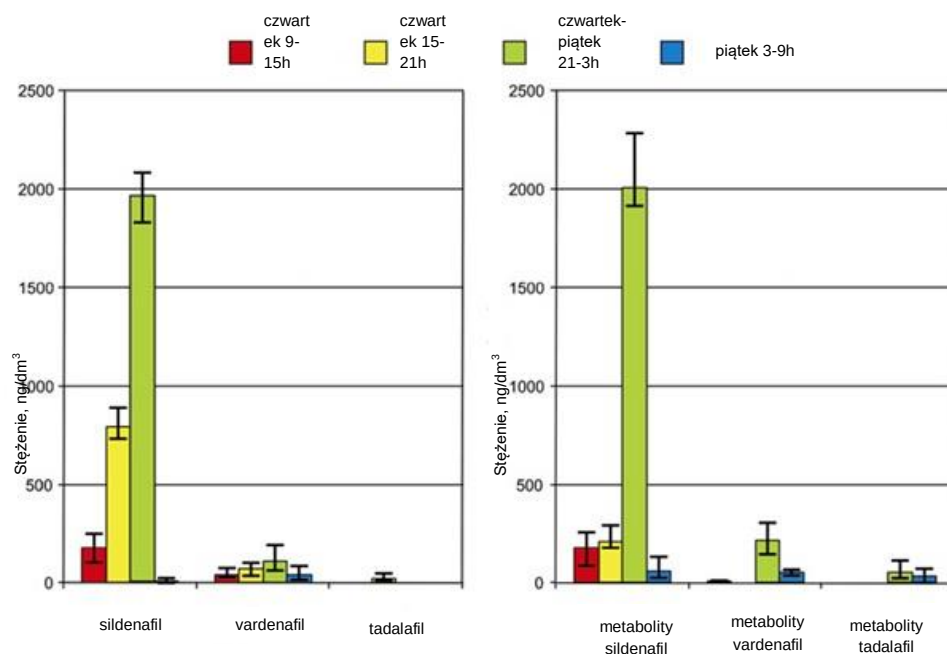


Rysunek 4. Zmiany stężenia substancji dopingujących w ściekach z fitness klubów w zależności od dnia tygodnia i czasu poboru próbki

Źródło: Schröder H.F.; Gebhardt W.; Thevis M.: *Anabolic, doping, and lifestyle drugs, and selected metabolites in wastewater - detection, quantification, and behaviour monitored by high-resolution MS and MSⁿ before and after sewage treatment*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 398, nr 3, 2010, str. 1207-1229

Analiza danych z rysunku 4 doprowadza do wniosku, że poziom stężeń substancji dopingujących w ściekach zależy od rodzaju związku. Wynika to z faktu, że na przykład boldenon nie jest zażywany codziennie lecz w pewnych odstępach czasowych. Natomiast testosteron jako najbardziej rozpowszechniony związek jest często przyjmowany stąd jego stężenie utrzymuje się na stałym poziomie. Z kolei efedryna jako substancja z grupy stymulantów zażywana jest bezpośrednio przed treningiem dlatego jej stężenia są bardzo wysokie.

Z kolei na rysunku 5 przedstawiono zmiany stężenia substancji z grupy inhibitorów PDE5 i ich metabolitów w ściekach z fitness klubów w zależności od dnia tygodnia i czasu poboru próbki. Na rysunku zauważyć można, że w godzinach popołudniowych następuje wzrost stężenia sildenafilu. Maksymalne stężenie dla tego związku odnotowano w porze nocnej – ok. 2000 ng/dm³. Natomiast stężenia substancji tadalafil i vardenafil były poniżej 100 ng/dm³. W ściekach wykryto również metabolity tych substancji, których rozkład stężeń w badanym okresie czasowym charakteryzował się podobną tendencją jak w przypadku związków macierzystych.

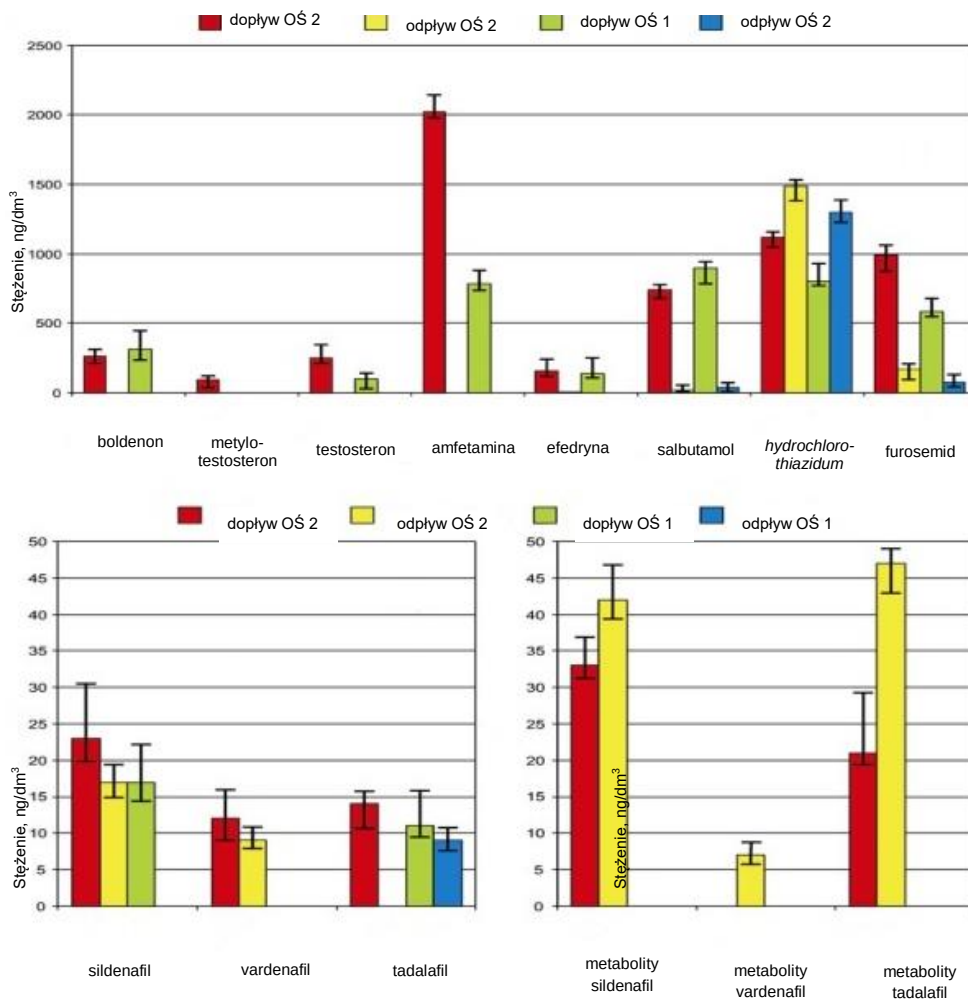


Rysunek 5. Zmiana stężenia wybranych substancji dopingujących (inhibitory PDE5) i ich metabolitów w ściekach z fitness klubów w zależności od dnia tygodnia i czasu poboru próbki

Źródło: Schröder H.F.; Gebhardt W.; Thevis M.: *Anabolic, doping, and lifestyle drugs, and selected metabolites in wastewater - detection, quantification, and behaviour monitored by high-resolution MS and MSⁿ before and after sewage treatment*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 398, nr 3, 2010, str. 1207-1229

Ścieki z klubów fitness trafiają do miejskiej kanalizacji gdzie ulegają rozcieńczeniu. Jednak autorzy pracy [2] udokumentowali, że źródłem substancji dopingujących są nie tylko ścieki z klubów fitness lecz również placówki medyczne (szpitale) jak i odpływy ścieków z mieszkań (rys. 6). W tym przypadku substancje dopingujące są stosowane w ramach różnych terapii medycznej. Podkreślić należy powszechne zjawisko wyrzucania różnych leków do toalety.

Analizując poziomy stężenia substancji dopingujących w dopływach i odpływach z oczyszczalni ścieków komunalnych można zauważyć, że większość tych związków jest eliminowana (rys. 6). Jedynie hydrochlorotiazidum i metabolity inhibitorów PDE5 na odpływie były obecne w większym stężeniu niż na dopływie. Hydrochlorotiazidum jest związek trudno biodegradowalny i nawet zastosowanie zaawansowanych biologicznych technik oczyszczania nie umożliwia jego kompletną eliminację [2]. Wyższe stężenie tych substancji w odpływie z oczyszczalni ścieków jest powodowane faktem, że w trakcie oczyszczania ścieków następuje zjawisko transformacji cząsteczek koniugowanych w tzw. formy wolne.



Rysunek 6. Poziomy stężenie substancji dopingujących w dopływach i odpływach z dwóch wybranych oczyszczalni ścieków (OŚ) komunalnych

Źródło: Schröder H.F.; Gebhardt W.; Thevis M.: *Anabolic, doping, and lifestyle drugs, and selected metabolites in wastewater - detection, quantification, and behaviour monitored by high-resolution MS and MSⁿ before and after sewage treatment*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 398, nr 3, 2010, str. 1207-1229.

4. Przemiany substancji dopingujących w glebie

W badaniach przeprowadzonych w Niemczech [11], wspieranych przez Niemieckie Ministerstwo Edukacji i Badań Naukowych podjęto

próbę określenie szeregu zjawisk związanych z obecnością w środowisku mikrozanieczyszczeń organicznych, w tym mineralizacji wybranej substancji dopingującej – testosteronu w glebie. Badania prowadzono porównawczo stosując również 17 β -estradiol (naturalny żeński hormon płciowy).

Otrzymane wyniki wykazały, że pomimo podobnej budowy strukturalnej tych dwóch związków organicznych to większą mineralizację w glebie obserwuje się dla testosteronu, niż w przypadku 17 β -estradiolu [11]. Rozkład testosteronu był dziesięciokrotnie szybszy, niż 17 β -estradiolu. Wynika to z faktu, że testosteron posiada wyłącznie jedno wiązanie podwójne w pierścieniu fenolowym, przez co łatwiej ulega biodegradacji. Z kolei mniejsza mineralizacja 17 β -estradiolu może wynikać z faktu, że substancja ta w osadach ściekowych i w glebach ulega przekształceniom abiotycznym do estronu, który szybciej ulega adsorpcji na cząstkach stałych gleby.

Niejasny element przytoczonych badań [11] stanowi ich metodologia, w tym fakt dodawania do gleby w długoterminowym okresie osadów ściekowych w wyniku czego zmiany rozkład badanych substancji nie był obserwowany w skutek ciągłego dodawania tych związków. Można sądzić, że metodologia badań zakładająca dodawanie osadów ściekowych doprowadza do sytuacji wprowadzenia do gleby specyficznych mikroorganizmów charakteryzujących się dodatkowymi funkcjami enzymatycznymi przyczyniającymi się do zwiększenia stopnia rozkładu mikrozanieczyszczeń organicznych.

Informacje uzyskane na podstawie badań z pracy [11] potwierdzają, że testosteron w mniejszym stopniu adsorbuje się na cząsteczkach stałych gleby, niż 17 β -estradiol, przez co charakteryzuje się

on mniejszą biodostępnością dla mikroorganizmów. Całkowity rozkład 17 β -estradiolu trwa od 12 do nawet 18 miesięcy, a intensywność tego zjawiska zależy od wielu czynników fizycznych i chemicznych.

5. Wnioski

1. Występowanie środków dopingujących w środowisku przyrodniczym jest powszechne.
2. Chromatografia jako technika analityczna umożliwia skuteczną analizę ilościową i jakościową substancji dopingujących na bardzo niskich poziomach stężeń.
3. Wysokie stężenia środków dopingujących odnotowuje się w odpływach z klubów fitness. Wśród innych źródeł tych związków należy wymienić ścieki z placówek medycznych jak i ścieki pochodzące z domów jedno- i wielorodzinnych.
4. Większość substancji dopingujących jest skutecznie eliminowanych w ramach ciągów oczyszczania ścieków.
5. W glebie substancje dopingujące są łatwo mineralizowane.
6. Informacje zawarte w literaturze przedmiotowej na temat obecności substancji dopingujących w wodach naturalnych i w glebie są bardzo ograniczone. Z uwagi na różnorodność substancji dopingujących tego typu badania powinny być kontynuowane.

Literatura:

1. Rój A., Wilczyńska A., Potoczny K.: *Stosowanie środków dopingujących w świadomości osób amatorsko uprawiających sport – doniesienie wstępne*, Hygeia Public Health, vol. 48, nr. 3, 2013, str. 337-339.

2. Schröder H.F.; Gebhardt W., Thevis M.: *Anabolic, doping, and lifestyle drugs, and selected metabolites in wastewater - detection, quantification, and behaviour monitored by high-resolution MS and MSⁿ before and after sewage treatment*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 398, nr 3, 2010, str. 1207-1229.
3. http://www.poradnikzdrowie.pl/zdrowie/domowa-apteczka/sterydy-leki-czy-srodek-dopingujacy-co-warto-wiedziec-o-sterydach_40098.html, [dostęp 01.01.2016]
4. http://www.anty doping.pl/pl/informacje_dla_sportowcow/lista_zabroniona, [dostęp 10.02.2016]
5. Hierasimczyk K.: *Chromatografia*, Chemia Analityczna, vol. 54, nr. 2, 2002, str. 1-10.
6. <http://chemfan.pg.gda.pl/Badania/Podstaw.html>, [dostęp 05.02.2016]
7. http://chem.arch.ug.edu.pl/zas/dydaktyka/slady_hplc.pdf, [dostęp 12.02.2016]
8. <http://www.mlyniec.gda.pl/~chemia/ogolna/chromat.htm>, [dostęp 05.02.2016].
9. Wolff M.: *Wysokosprawna chromatografia cieczowa*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1982.
10. http://www.chemia.uni.lodz.pl/kchs/index_pliki/Dokumenty/Ekstrakcja%20do%20fazy%20stalej.pdf, [dostęp 13.02.2016]
11. Stumpe B., Marschner B.: *Long-term sewage sludge application and wastewater irrigation on the mineralization and sorption of 17 β -estradiol and testosterone in soils*, Science of the Total Environment, vol. 374, nr. 2-3, 2007, str. 282-291.

mgr Małgorzata Skibińska
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii
Zakład Krystalografii
Pl. Marii Curie Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
malgorzata_skibinska90@wp.pl

Właściwości diatomitu w perspektywie zastosowania w ochronie środowiska

*Properties of diatomite in the perspective of application
in environmental protection*

Słowa kluczowe: *diatomit, ziemia okrzemkowa, ochrona środowiska, adsorpcja*

Keywords: *diatomite, diatomaceous earth, environment, adsorption*

Streszczenie: Diatomit to minerał pochodzenia organogenicznego. Dzięki niskiemu przewodnictwu cieplnemu, obojętności chemicznej a przede wszystkim rozwiniętej powierzchni aktywnej i powszechności występowania znajduje szerokie zastosowanie. Modyfikowanie i funkcjonalizacja jego powierzchni daje możliwości otrzymywania nowych, ulepszonych materiałów o nieznanych dotąd właściwościach. Obecność mezoporów w strukturze minerału wpływa na jego zdolności adsorpcyjne. Wykorzystywany jest m.in. do adsorpcji związków organicznych, metali ciężkich czy też barwników.

1. Wstęp

Diatomit to skały pochodzenia organogenicznego [1]. Powstałe poprzez akumulację jednokomórkowych glonów eukariotycznych okrzemek. Delikatne powłoki okrzemek nadają minerałowi wiele właściwości użytkowych. Ich komórki mają od 10 do 100 μm , choć zdarzają się też takie powyżej 1mm. Szacuje się, że 1 cm^3 diatomitu może zawierać od 40 do 70 mln okrzemek. Gęstość pancerzyków okrzemek jest

prawie dwa razy większa niż gęstość wody. Otwarta struktura okrzemek świadczy o wysokiej porowatości (od 75 do 85%). Są one w stanie wchłonąć i pomieścić do 3.5 raza więcej cieczy niż stanowi ich masa. Czystość diatomitu zależy od obecności mułu i gliny oraz materiałów organicznych. Wysokiej klasy diatomit zawiera do 90% SiO_2 , niewielką ilość węgla wapnia i obsydianu. Znaczący poziom lipidów w okrzemkach stanowi źródło ropy naftowej [2].

Głównym składnikiem krzemionkowego pancerza okrzemek są hydraty krzemionki o różnej zawartości wody [3]. Pancerz ten jest niezwykle twardy i może być zachowany przez miliony lat. W ten sposób depozyty kopalne mikroskopijnych muszli okrzemek tworzą grube warstwy ziemi okrzemkowej. Mogą one rozciągać się na głębokości kilku kilometrów [4]. Diatomit gromadzi głównie w obszarach mórz i jezior. W przypadku oceanów są to miejsca zimne i głębokie. Sedymentacja pancerzyków okrzemek jest wysoka ze względu na dużą ilość składników odżywczych dostarczanych do wody przez wiatr czy prądy.

Unikalne właściwości oraz skład ziemi okrzemkowej związane są ze źródłem pochodzenia diatomitu. Antyczne cegły oraz wazony wykonane z ziemi okrzemkowej znane są już z czasów Greków. Diatomit używany był do przebudowy kopuły Hagia Sophia w Konstantynopolu. W 1836 roku C. Fischer na podstawie obserwacji dostrzegł w złożu torfu mikroskopijne okrzemki. Zainicjowało to wiele badań i doprowadziło do wyszukiwania nowych krzemionkowych osadów na całym świecie. Na efekty pracy nie trzeba było długo czekać, bo już w 1837 roku odkryto w Niemczech depozyt diatomitu pochodzący z czwartorzędu. Do końca XIX wieku znaleziono wiele nowych złóż, m.in. w Kalifornii. Zaczęto

przewodzą badania i wyszukiwać zastosowania przemysłowe dla diatomitu.

Cechy, które sprawiają, iż diatomit ma tak szerokie zastosowanie to niska gęstość, wysoka porowatość, niska przewodność cieplna, wysoka temperatura topnienia (od 1400 do 1750 °C w zależności od obecności zanieczyszczeń), rozpuszczalność tylko w silnie alkalicznych roztworach oraz kwasie fluorowodorowym, chemiczna obojętność. Stosowany jest jako dodatek do żywności czy środek zapobiegający zbrylaniu. Diatomit wykorzystywany jest nie tylko w przemyśle spożywczym, ale i farmaceutycznym, tworzyw sztucznych, rolnictwie, czy w pralniach chemicznych. Najbardziej znaczącym zastosowaniem diatomitu przez Alfreda Nobla była w 1867 roku produkcja dynamitu. Obecnie praktycznie nie wykorzystywany jest już dynamit wykonany z ziemi okrzemkowej. Jednak dzięki temu odkryciu nastąpił gwałtowny rozwój linii kolejowych, budowa kanałów dla żeglugi, tuneli, zapór, autostrad w krajach amerykańskich. Doprowadziło to do rewolucji przemysłowej.

Ziemia okrzemkowa jak również sam diatomit zostały uznane za produkt ekologiczny dla zdrowia zwierząt i żywienia. Wydobywany jest na całym świecie, ze szczególnym uwzględnieniem Chin i USA. W Republice Południowej Afryki jest aż siedem źródeł wydobycia [5]. Światowa produkcja okrzemek w 1995 roku wynosiła 1.5 mln ton, z czego największa była w Stanach Zjednoczonych- 670 000 ton [2].

Diatomit na rynku dostępny jest w trzech formach, naturalnego, prażonego i kalcynowanego. Początkowo skruszone i wysuszone rudy diatomitu są rozbijane a uzyskany proszek określany jest mianem ziemi okrzemkowej. Kalcynowanie produktu naturalnego w temperaturze 1000 °C zmniejsza powierzchnię i zwiększa rozmiar porów. Dodatek substancji

takich jak węglan sodu, czyli tzw. topników w czasie kalcynacji obniża temperaturę topnienia krzemionki. Wówczas cząstki tworzą większe skupiska bez utraty pierwotnej struktury [1]. Kluczem do otrzymania wysokiej jakości produktów jest wydobywanie diatomitu wolnego od gliny i innych minerałów. W rzeczywistości na świecie jest niewiele takich złóż, dlatego też diatomit musi być poddawany ostrożnej ekstrakcji w celu zapobiegnięcia włączenia zanieczyszczeń. Ważne jest, aby do celów spożywczych używać ziemi okrzemkowej, wytworzonej z naturalnych źródeł słodkiej wody o pH od obojętnego do zasadowego. Tylko ten produkt został zatwierdzony jako dodatek do pasz przez organizacje takie jak FDA (Food and Drug Administration- Agencja do spraw Żywności i Leków) i USDA (United States Department of Agriculture- Departament rolnictwa USA) [5].

Diatomit składa się głównie z amorficznej krzemionki, która nie jest rakotwórcza, jednakże może zawierać niewielkie ilości krystalicznej krzemionki, która została sklasyfikowana przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem za rakotwórczą. Ziemia okrzemkowa poddana procesowi kalcynacji w wysokiej temperaturze lub w obecności topnika może tworzyć krystobalit, zawierający krzemionkę krystaliczną. Diatomit, podobnie jak inne minerały musi zawierać kartę bezpieczeństwa z wyszczególnieniem potencjalnych zagrożeń [6].

2. Budowa diatomitu

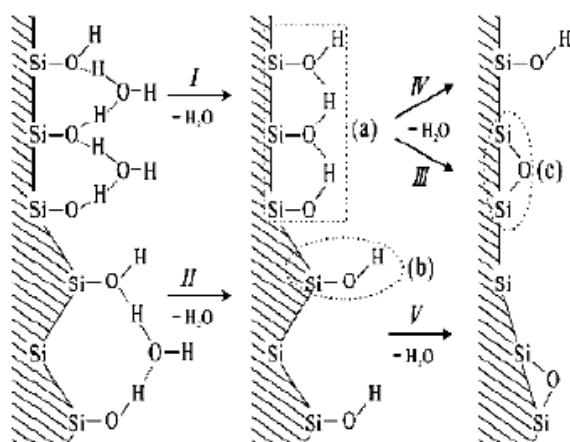
Jak już wspomniano diatomity zbudowane są w 60-95% z amorficznej krzemionki w postaci pancerzyków okrzemek (jednokomórkowych glonów). Komórki glonów utworzone są z dwóch asymetrycznych osłonek, umieszczonych jedna na drugiej, stąd też nazwa

tej grupy organizmów Diatomea. W diatomicie możemy spotkać się ze skorupkami okrzemek, które przekrystalizowały w chalcedon lub kwarc [1].

Diatomit utworzony jest z uwodnionego SiO_2 i sklasyfikowany jako opal-A. Minerale mleczne zostały podzielone na trzy grupy, opal-A, -C, -CT, w zależności od stopnia krystaliczności i struktury krystalicznej. Opal-A jest przeważnie amorficzny. Opal-CT jest pół-krystaliczny. Składa się z krystalicznych regionów krystobalitu i trydymitu, gdzie opal-C tworzy dobrze zorganizowane formy krzemianu głównie w postaci krystobalitu. Krzemionka obecna w diatomicie zawiera od 3-8 % wody strukturalnej. Cząstki z otworami o regularnej strukturze plastra miodu nadają ziemi okrzemkowej unikalną strukturę, stabilność chemiczną, niską gęstość oraz wysoką chłonność, dużą powierzchnię, niską ścieralność [7].

Powierzchnia krzemionki składa się z mostków siloksanowych i różnych typów grup hydroksylowych (czyli silanoli), które stanowią miejsca reaktywne do różnych reakcji powierzchniowych: zwilżania, rozproszenia w roztworach oraz adsorpcji. Rozkład i zachowanie różnego typu silanoli i siloksanów w dużym stopniu zależy od warunków obróbki cieplnej, wilgotności i czasu przechowywania.

W temperaturze pokojowej, obydwie wyizolowane i wiążące silanole łączą się z zaadsorbowaną wodą poprzez wiązania wodorowe. Po kalcynacji woda ta jest desorbowana z silanoli, one natomiast na skutek wzrostu temperatury kondensują. Wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od 200 do 1000 °C następuje pięć etapów odwadniania krzemionki, przedstawionych na rys. 1.



Rysunek 1. Struktura grup hydroksylowych i procesu odwadniania krzemionki

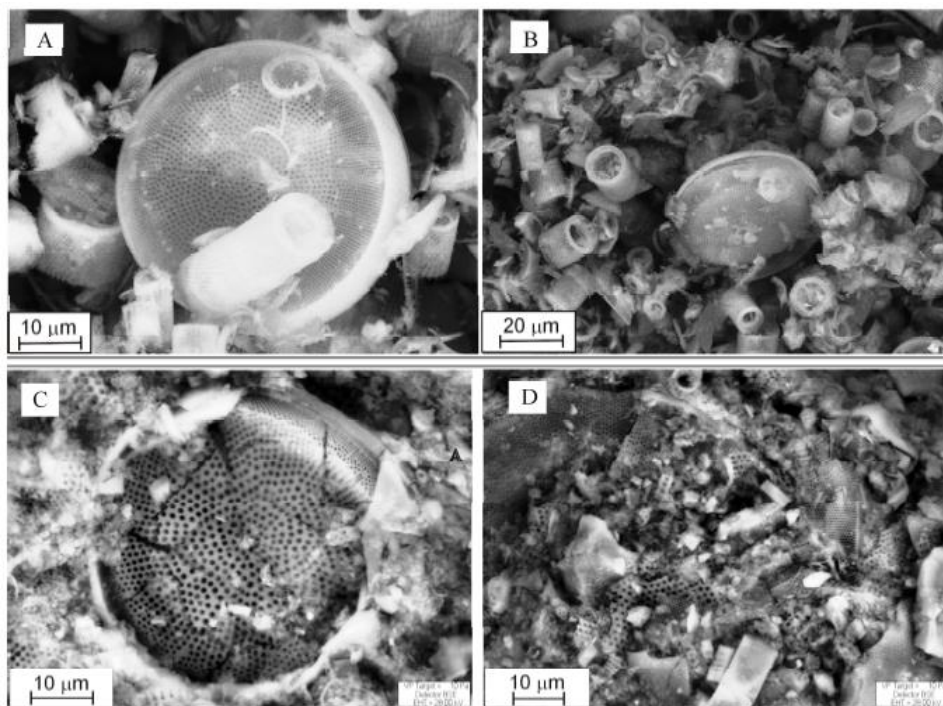
Źródło: Opracowanie własne

- a) wiążący silanol,
- b) wyizolowany silanol,
- c) siloksan [7].

Początkowa desorpcja wody powoduje spadek natężenia pasma H_2O . Niektóre wiążące silanole zaczynają się skraplać, tworząc mostki siloksanowe (rys. 1 schemat III i IV). W temperaturze 1000 °C natężenie pasma osiąga maksimum.

Największe złoża diatomitów w Polsce znajdują się w Karpatach Wschodnich, są to złoża Borownica oraz Jawornik Ruski. W zależności od miejsca wydobycia mogą one różnić się morfologią, wyglądem zewnętrznym, składem chemicznym. Wykorzystując różne metody analizy można porównać oba te złoża. Na podstawie obrazów SEM-skaningowa mikroskopia elektronowa- (rysunek 2) widać, iż diatomity pochodzące z Borownicy zawierają głównie cylindryczne formy okrzemek oraz niewielką liczbę tych w kształcie płyt, natomiast wśród tych z Jawornika nie można wyróżnić dominującego kształtu, jest

to mieszania form różnego rodzaju i rozmiaru. Oba złoża charakteryzują podobne warunki sedymentacji lecz różny proces diagenety. Pancerzyki okrzemek mają budowę warstwową, każda z warstw o grubości 50-300 nm [8].



Rysunek 2. Obrazy SEM diatomitów ze złoża Borownica (A-B) oraz ze złoża Jawornik Ruski (C-D)

Źródło:[8]

Ze względu na odmienny skład mineralny i chemiczny próbki różnią się również wyglądem zewnętrznym. Diatomit z Borownicy jest bardzo kruchy, barwy jasnobieżowej z kolei ten z Jawornika ma silnie zbity brunatną strukturę. W obu próbkach tlen i krzem stanowią podstawowe składniki. Występują tu również znaczne ilości glinu i żelaza oraz śladowo inne pierwiastki. Zawartość krzemu jest porównywalna w obu próbkach, natomiast znaczące różnice występują w ilości glinu.

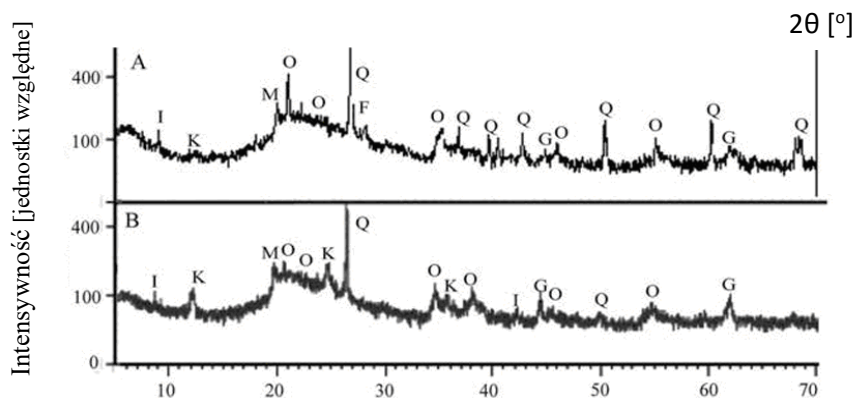
Wskazuje to na większą zawartość materiałów ilastych w próbce z Borownicy (tabela nr 1) [1].

Tabela 1. Skład chemiczny próbek diatomitów

Próbka	Średnia zawartość pierwiastków [%masy]							
	O	Si	Mg	Al	Fe	K	Na	Ca
Borownica	60.05	33.91	0.21	8.01	4.08	0.41	0.37	0.84
Jawornik Ruski	54.83	35.65	0.36	3.91	3.56	0.97	0.52	0.36

Źródło: [1]

Głównym składnikiem badanych diatomitów jest krzemionka w postaci opalu-A oraz opal-CT i kwarc. Na dyfraktogramie intensywniejsze są piki pochodzące od formy opal-CT i kwarcu (rys. 3). Może to wynikać z dużej konwersji diagenetycznej formy opal-A w formę opal-CT [8].



Rysunek 3. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek diatomitów ze złoża Jawornik Ruski (A) oraz ze złoża Borownica (B), gdzie:

O- opal,

Q- kwarc,

K- kaolinit,

I- illit,

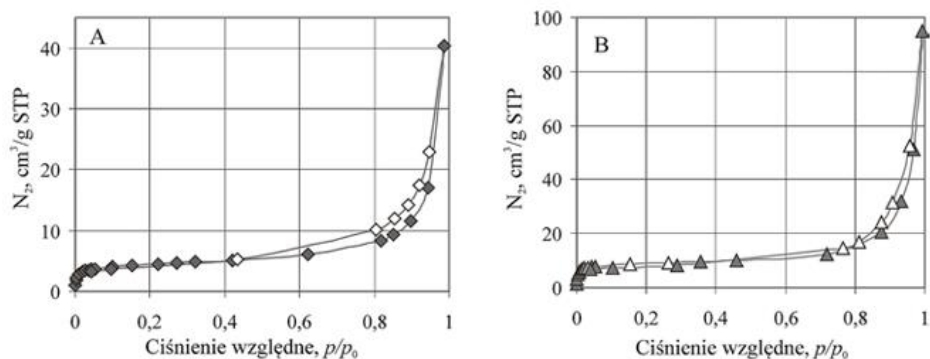
G- getyt,

F- fekdspat (skalenie) [1].

M- montmorylonit

Na dyfraktogramie opal-A wykazuje szerokie pasmo przy wartościach kąta 2θ od 20° do 30° . Zauważamy tu również ostre piki pochodzące od opalu-CT (20.5°), kwarcu (26.5°) oraz kaolinitu (24.7°). Widać, że złoża Borownica zawiera więcej kaolinu, gdyż ma intensywniejsze piki przy 12° , 25° i 35.8° . Refleksy pochodzące od kwarcu są liczniejsze na dyfraktogramie A [1].

Do obliczenia podstawowych parametrów struktury, takich jak powierzchnia właściwa, średnica porów, objętość porów wykorzystuje się badania niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Metoda BET (Brunauera, Emmetta i Tellera) stosowana jest do określenia powierzchni właściwej natomiast metoda BJH (Barreta, Joynera, Halendy) do scharakteryzowania objętości porów. Na podstawie rys. 4 widać, iż mamy tutaj do czynienia z izotermą typu IV (charakterystyczna dla porowatych adsorbentów) oraz pętlą histerezy H3 (charakterystyczna dla porów szczelinowych). Izoterma typu IV w obszarze niższych ciśnień na przebieg prawie równoległy do osi ciśnień. Jest to związane z ograniczoną ilością warstw adsorpcyjnych ze względu na wielkość porów. Pętla histerezy wskazuje na obecność mezoporów oraz na występowanie zjawiska kondensacji kapilarnej. Porównując oba złoża zauważamy, iż objętość mikroporów jest dwa razy większa w przypadku diatomitu pochodzącego z Borownicy. Wskazuje to na wyższą zawartość minerałów ilastych w próbce. W obu przypadkach przy początkowym niskim stężeniu następuje gwałtowna adsorpcja. Związane jest to z obecnością mikroporów o małej objętości.



Rysunek 4. Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu próbek diatomitów ze złoża Jawornik Ruski (A) oraz Borownica (B)

Źródło: [1]

Parametry struktury dla obu złóż przedstawia tabela nr 2.

Tabela 2. Parametry struktury porowatej diatomitów

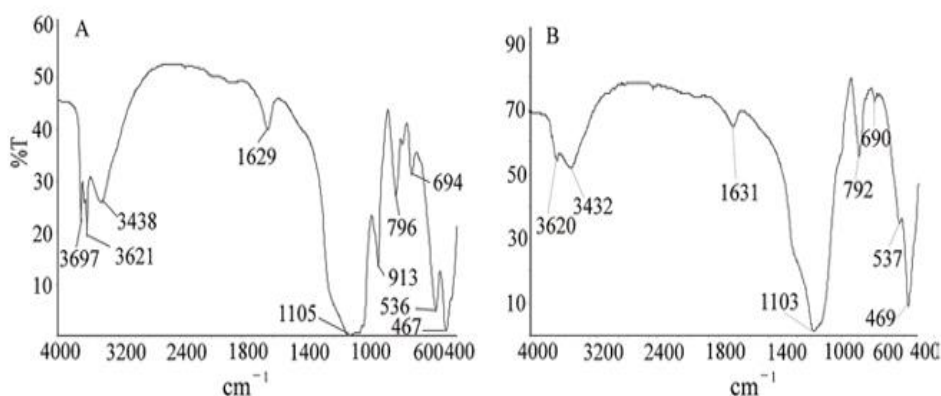
Próbka	Powierzchnia [m ² /g]		Objętość porów [cm ³ /g]			D _{BJH} [nm]
	S _{BET}	S _{BJH}	V _{total}	V _{mezoporyBJH}	V _{mikroporyBJH}	
Borownica	29.1	17.5	0.136	0.138	0.006	31
Jawornik Ruski	14.7	8.5	0.063	0.058	0.003	27

Źródło: [1]

Badając widma IR można określić rodzaje wiązań strukturalnych obecnych w diatomicie. Na podstawie rys. 5 widzimy intensywne pasma przy wartościach drgań:

- 3697 cm⁻¹, drganie grup izolowanych Si-OH, występuje tylko w próbce diatomitu z Borownicy,
- 3621; 3620 cm⁻¹, drgania izolowanych grup Si-OH,
- 3438; 3432 cm⁻¹, drgania zewnętrznych grup Si-OH,
- 1631; 1629 cm⁻¹, drgania cząsteczek wody w krzemionce,

- 1105; 1103 cm^{-1} , drgania wiązań siloksanowych Si-O-Si,
- 913 cm^{-1} , drgania wiązań siloksanowych Si-O-Si, występuje tylko w próbce diatomitu z Borownicy,
- 796; 792 cm^{-1} , drgania symetryczne rozciągające zewnętrznych wiązań Si-O,
- 694; 690 cm^{-1} , drgania wewnętrzne wiązań Si-O-Si, symetryczne rozciągające Si-O,
- 536; 537 cm^{-1} , drgania symetryczne rozciągające zewnętrznych wiązań Si-O,
- 469; 467 cm^{-1} , drgania charakterystyczne dla wiązań Si-O.



Rysunek 5. Widma FTIR próbek diatomitów ze złoża Borownica (A) i Jawornik Ruski (B)

Źródło: [1]

3. Właściwości diatomitu

Diatomit podobnie jak kreda jest miękki, kruchy, ziemisty, drobnoziarnisty, zwykle jasnego koloru. Istnieje ponad 10 000 gatunków wymarłych i żyjących okrzemek, z których niektóre mogą żyć w lodzie i gorących źródłach, a także bagnach lub nawet na wilgotnej korze.

Jednak największe skupiska można znaleźć w nasłonecznionych wodach, które są stale wzbogacane w odpowiednie składniki odżywcze i rozpuszczoną krzemionkę. Żywe komórki pojawiają się w postaci brązowych filmów na dnie strumienia. Rozległe zakwity okrzemek w wodach przybrzeżnych powodują powstawanie zanieczyszczeń i wytworzenie warunków beztlenowych. Niektóre gatunki mogą również wytwarzać kwas domoikowy, który w przypadku spożycia przez zwierzęta może powodować ich śmierć [9].

Z upływem czasu, zwiększając ciepło, amorficzna krzemionka (opal-A) ulega stopniowej transformacji do bezwodnej krzemionki (nieuporządkowana forma trydymitu i krystobalitu, dalej opal-CT) a na koniec do kwarcu. Transformacja ta powoduje zmniejszenie porowatości oraz zwiększenie gęstości i twardości minerału [2].

W pewnych przypadkach glina może być poddana obróbce chemicznej lub modyfikacji struktury porów. Aby nadać ciału stałemu pewne właściwości a przede wszystkim zwiększyć jego zdolność adsorpcji możemy go poddać działaniu kwasu. Krzemionka jest materiałem obojętnym stąd też wymaga stosowania silnych alkaliów takich jak NaOH i HF. Wówczas powstaje rozpuszczalny produkt SiO_2^{3-} lub SiF_2^{6-} . Dlatego też trawienie płytek w produkcji półprzewodników przeprowadza się zwykle z wykorzystaniem NaOH lub HF [10].

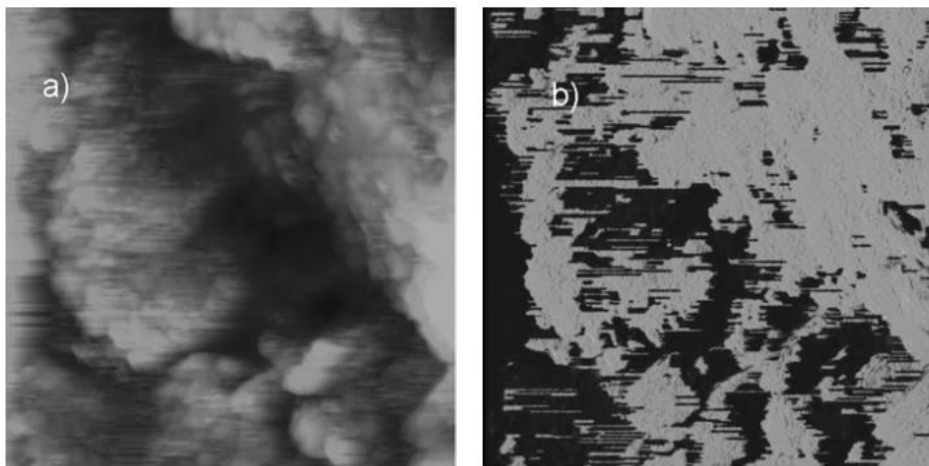
Ocenę laboratoryjną potencjalnego złoża ziemi okrzemkowej przeprowadza się stosując różne techniki mineralogiczne i chemiczne. Wstępna analizy mineralogiczna prowadzona jest przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej, która pozwala na identyfikację zanieczyszczeń obecnych w badanym materiale. Wskaźnik czystości ziemi okrzemkowej określany jest na podstawie całkowitej zawartości krzemionki, od której

odejmowany jest wkład minerałów ilastych i kwarcu. Na etapie wstępnej analizy mogą być również identyfikowane mikroelementy zawarte w próbce. Wielkość, kształt i struktura komórek okrzemek badane są za pomocą optycznej lub elektronowej mikroskopii skaningowej [11].

Na podstawie analizy IR (spektroskopia w podczerwieni) oraz DTA (różnicowa analiza termiczna) stwierdzono, iż amorficzny dwutlenek krzemu jest głównym składnikiem ziemi okrzemkowej. Woda adsorbuje się na powierzchni ziemi okrzemkowej, uwodnione kationy dwuwartościowe uwalniane są już w temperaturze 110-180 °C, natomiast nieznaczne ilości wody dopiero w temperaturze 800 °C. Na podstawie TG (termograwimetria) i analizy otrzymanych krzywych można określić prawie ilościowo zawartość węglanów i krzemionki w próbce ziemi okrzemkowej. Spektroskopia IR jest użyteczna do badania powierzchniowych grup hydroksylowych. Trudno jednak jest wyróżnić rodzaje tych grup, ponieważ częstotliwości drgań izolowanych grup oraz tych wiążących są analogiczne. Z drugiej strony diatomit adsorbuje wodę, tym samym szczyt wiążących grup hydroksylowych pokrywa się z szerokim pikiem pochodzącym od zaadsorbowanej wody. IR jest skuteczne w przypadku analizy grup hydroksylowych na powierzchni syntetycznej krzemionki [10].

Zdjęcia małych cząsteczek diatomitu pokazane mogą być przy użyciu AFM (mikroskopia sił atomowych). Na zdjęciu rys. 6a zauważamy, iż minerał ma strukturę gąbki z dużą ilością małych porów. Na rys. 6b można dostrzec wyraźne zróżnicowanie składu faz próbki. Jaśniejsze obszary na obrazach stanowi tlenek krzemu z kolei obszary przyciemnione tlenek glinu i żelazo. Na rys. 7 wykonanym przy większym powiększeniu wyraźnie widoczne są heksagonalne struktury

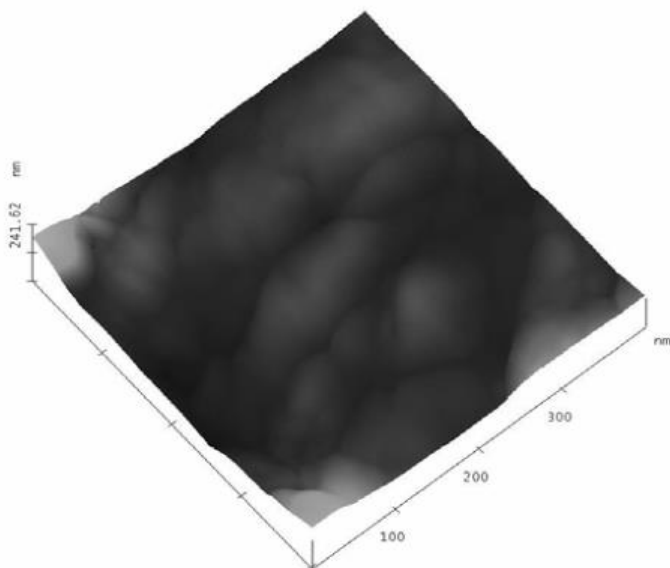
komórek. Przeciętna średnica pojedynczej komórki wynosi 60 nm. Komórki ułożone są blisko siebie tworząc strukturę tarasową.



Rysunek 6. Obrazy AFM nieogrzewanego diatomitu

- a) topografia
- b) struktura fazowa

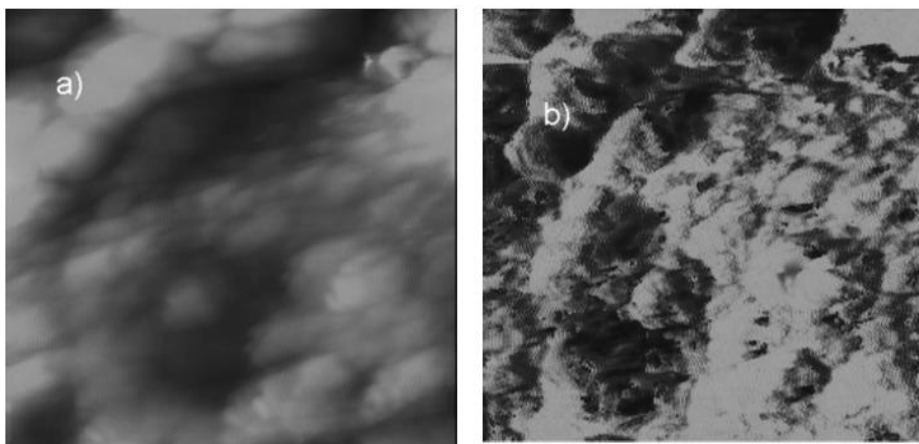
Źródło: [12]



Rysunek 7. Topografia powierzchni nieogrzewanego diatomitu- AFM 3D

Źródło: [12]

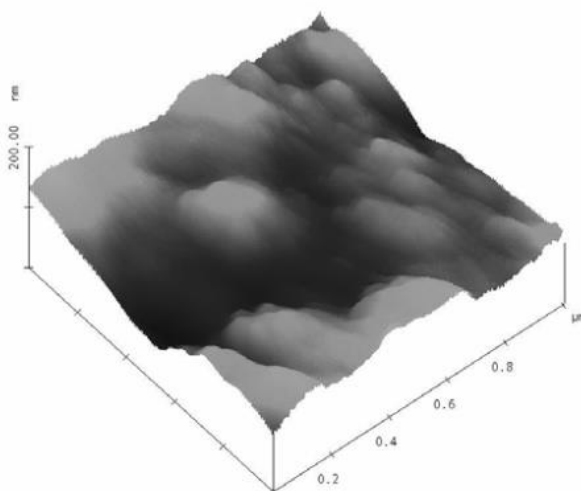
Po obróbce mechanicznej trwającej 5 godzin topografia diatomitu zmienia się. Heksagonalne struktury nie są już widoczne. Upakowanie staje się gęstsze (rys. 8 i 9). Struktura diatomitu ulega częściowemu zniszczeniu, a średnica porów maleje.



Rysunek 8. Obrazy AFM ogrzewanego przez 5 godzin diatomitu

- a) topografia
- b) struktura fazowa

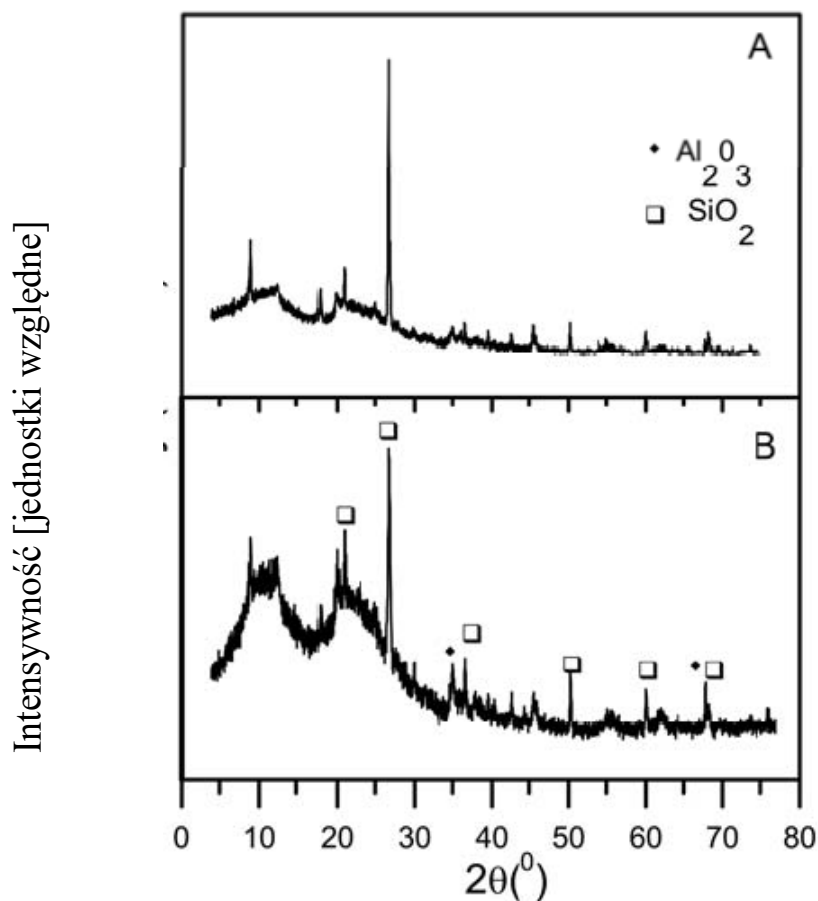
Źródło: [12]



Rysunek 9. Topografia powierzchni ogrzewanego diatomitu- AFM 3D

Źródło: [12]

Może to sugerować, iż skład chemiczny podczas frezowania zmienił się. Jednak na podstawie XRD (rys. 10) nie zauważamy nowych faz w próbce. Można więc stwierdzić, iż zmiany wynikają z morfizacji. Wnioskując, obróbka mechaniczna diatomitu nadaje minerałowi lepsze zdolności sorpcyjne.

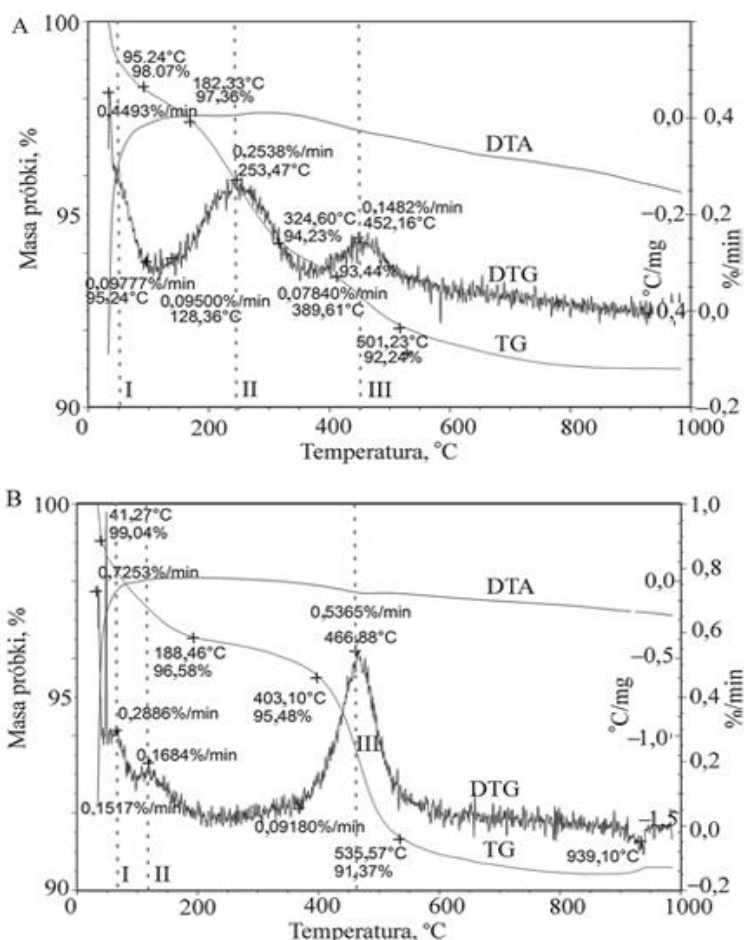


Rysunek 10. Analiza XRD (dyfrakcja rentgenowska) nieogrzewanego (A) i mielonego przez 5 godzin (B) diatomitu

Źródło: [12]

Na podstawie krzywych TG (rys. 11) możemy określić stabilność termiczną próbek diatomitu. Mogą mieć one różny przebieg ze względu na różną transformację krzemionki i odmienną zawartość minerałów.

W obu przypadkach można wyróżnić trzy fazy utraty masy wraz ze wzrostem temperatury. W przypadku próbki z Jawornika ogólna utrata masy wyniosła 9%, przy czym największa i tym samym najintensywniejszy pik DTG zaobserwowano w drugiej fazie. Próbka z Borownicy ma zbliżoną utratę masy bo 9.5 %, różnice są w intensywnościach i położeniu pików. Charakteryzuje się aktywniejszą powierzchnią ze względu na intensywniejszy proces dehydroksylacji [1].

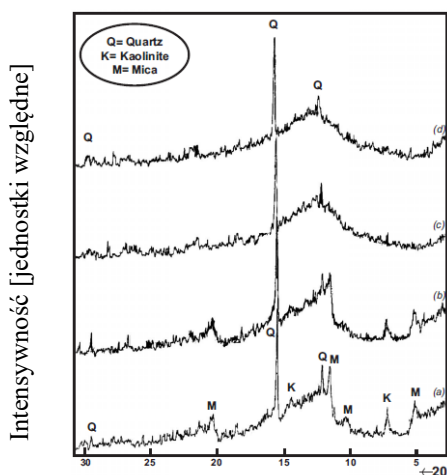


Rysunek 11. Termograwimetryczne krzywe (TG/DTG/DTA) próbek diatomitów ze złoża Jawornik Ruski (A) i Borownica (B)

Źródło: [1]

Badanie surowych diatomitów może odbywać się w różnych warunkach. W zależności od tych warunków minerał może mieć odmienny skład, budowę. Udowodniono to poddając 4 różne próbki badaniom fizykochemicznym. Pierwszą próbkę stanowił naturalny diatomit, druga była traktowana 0.5 M HCl, przemywana wodą destylowaną i suszona w piecu w temperaturze 110 ° C przez 5 godzin. Trzecia poddana została kalcynacji w temperaturze 900 °C, a czwarta traktowana 0.5 M HCl i kalcynowana w temperaturze 900 °C.

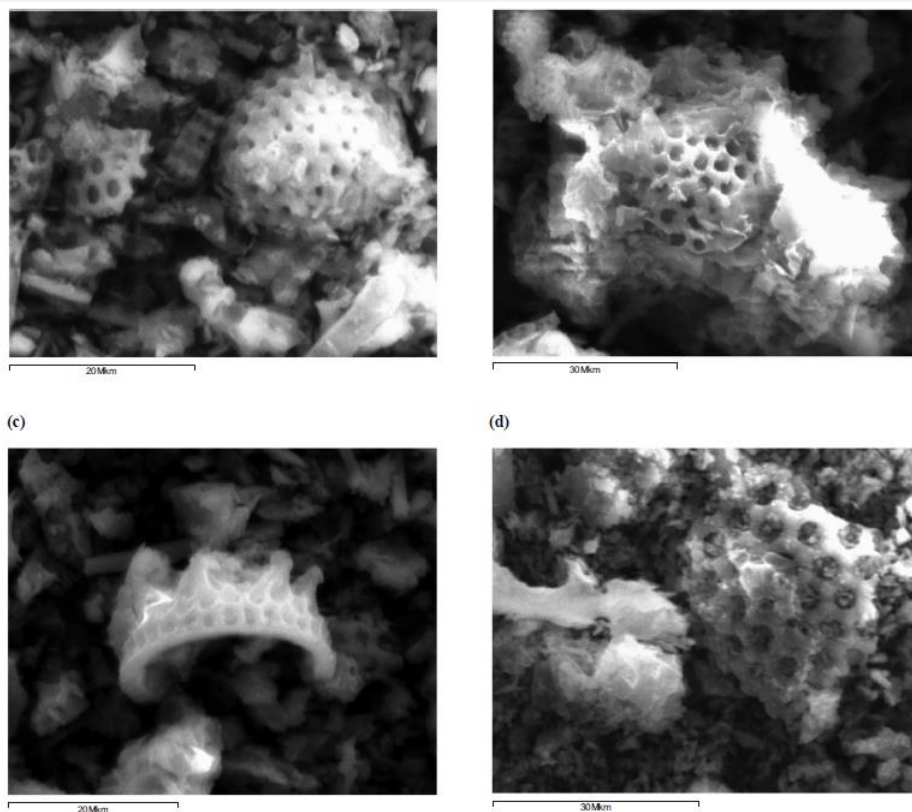
Za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej możemy zidentyfikować fazy krystaliczne. Analiza wykazała, że przy zastosowaniu HCl znikają piki pochodzące od kaolinu i miki (rys. 12). Prażenie powoduje, że część krzemionki jest przekształcana w krystobalit. Dochodzi do kurczenia się i twardnienia diatomitu, pojedyncze drobne cząsteczki redukują się, z kolei tworzą się skupiska lub aglomeraty cząstek (rys. 133). Kalcynowanie powoduje również, że diatomit z białego przekształca się w różowy za sprawą utlenienia żelaza [13].



Rysunek 12. Dyfraktogramy próbek diatomitu badanych w różnych warunkach

a) D, b) D-HCl, c) D-900, d) D-900-HCl

Źródło: [13]



Rysunek 13. Obrazy SEM próbek diatomitu a) D, b) D-HCl, c) D-900, d) D-900-HCl
Źródło: [13]

Poprzez ługowanie kwasem może usunąć zanieczyszczenia żelaza i niektóre gliny z surowców ziemi okrzemkowej, tym samym zwiększając zawartość krzemionki. Obróbka cieplna w 900°C nie wpływa na zawartość krzemionki. W mineralie powoduje jednak zanik wklęsłych i wypukłych powierzchni. Względne zdolności adsorpcji jonów ołowiu na badanych próbkach ziemi okrzemkowej charakteryzuje następująca sekwencja:

$\text{D} > \text{D-HCl} > \text{D-900} > \text{D-900-HCl}$ [3].

Istnieje kilka metod modyfikowania właściwości powierzchni ziemi okrzemkowej, które czynią minerał bardziej atrakcyjnym i dają

więcej możliwości wykorzystania. Oczyszczanie diatomitu w HCl oraz kalcynacja zostały zastosowane dla diatomitu wykorzystywanego jako filtra. W takich procesach zanik grup OH ma szkodliwy wpływ na powierzchnię. Modyfikowanie diatomitu poprzez traktowanie NaOH i osadzaniem tlenku magnezu ma na celu poprawę zdolności adsorpcyjnych złożeń. Pozwala na usunięcie metali ciężkich, takich jak Pb^{2+} , Cu^{2+} i Cd^{2+} ze ścieków. Zmodyfikowany diatomit ma powierzchnię właściwą 80 m^2 . Modyfikowanie wapnem oraz siarczanem glinu jest używane do usuwania fosforu ze ścieków. Badając również wpływ stężenia FeCl, NaOH i temperatury na sam proces powstawania minerału stwierdzono, iż podczas mieszania i ogrzewania tylko częściowo powierzchnia SiO_2 ulega rozpuszczeniu. Podczas gdy większość powierzchni ziemi okrzemkowej zostaje zachowana. Stopień krystaliczności zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia FeCl, natomiast powierzchnia właściwa BET maleje z rosnącym stężeniem FeCl. Wysoka temperatura wypalania powoduje przesunięcie energii w widmie P-Si [3].

Diatomit można modyfikować używając także chlorek manganu przy zastosowaniu metod hydrotermalnych. Powoduje to zmianę powierzchni, porowatości co ilustruje tabela 3. Dochodzi do zwiększenia efektywności sorpcji, dzięki dużemu ujemnemu ładunkowi powierzchni modyfikowanej.

Tabela 3. Porównanie właściwości naturalnego i modyfikowanego chlorkiem manganu diatomitu

Właściwość	Diatomit	
	Naturalny	Modyfikowany
Powierzchnia [m^2/g]	60	33
Wielkość cząsteczek [μm]	10	12

Źródło: [13]

4. Wnioski

1. Diatomit jest minerałem powszechnie dostępnym stąd też jego szerokie zastosowanie (filtr, wypełniacz, częsty dodatek do produktów malarskich, medium do dostarczania pestycydów i nawozów sztucznych, źródło cegieł izolacyjnych, zamiennik cementu, wykorzystywany do usuwania barwników).
2. Zbudowany jest w 60-95% z amorficznej krzemionki. Makropory obecne w strukturze ułatwiają proces dyfuzji oraz zwiększają transfer masy.
3. Jest minerałem kruchym, ziemistym, drobnoziarnisty o niskiej gęstości, niskiej przewodności cieplnej, wysokiej temperaturze topnienia, chemicznie obojętny.
4. Ze względu na dużą powierzchnię właściwą oraz strukturę może być wykorzystywany do adsorpcji metali ciężkich z wód, adsorpcji związków organicznych w ochronie środowiska.
5. Niskie koszty produkcji powodują, iż minerał ten może stanowić alternatywę dla węgla aktywnych.
6. Łatwość modyfikowania powierzchni diatomitu nowymi grupami funkcyjnymi daje nowe możliwości wykorzystania minerału.

Literatura:

1. M. Sprynskyy: „Heterogeniczność strukturalna oraz właściwości adsorpcyjne adsorbentów naturalnych”, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 2012.
2. E. F. Stoermer, J. P. Smol, “The Diatoms: Applications for the Environmental and Earth Sciences”, Cambridge University Press, United Kingdom, 2004.

3. H. E. G. M. M. Bakr, *Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications*, 2 (3), Asian Journal of Materials Science, 2010, str. 121.
4. S. S. Ibrahim, A. Q. Selim, *Heat treatment of natural diatomite*, 48 (2), Physicochem. Probl. Miner. Process., 2012, str. 413.
5. H. Koster, Diatomite in Animal Feeds.
6. J. Whitehouse, “Industrial mineral opportunities in New South Wales”, Geological Survey of New South Wales, 2007.
- A. Chaisena, K. Rangsiwatananon, *Effects of thermal and acid treatments on some physico-chemical properties of lampang diatomite*, 11, Suranaree J. Sci. Technol., 2004, str. 289.
7. M. Sprynskyy, Autoreferat- “Heterogeniczność strukturalna oraz właściwości adsorpcyjne adsorbentów naturalnych”, Toruń, 2013.
8. T. P. Dolly, *Diatomite*, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 2003, 23.1.
9. W. T. Tsai, C. W. Lai, K. J. Hsien, *Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etchin*, 297, Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 749.
10. 11, <http://www.gse.gov.et/phocadownload/PromotionDocs/Ditomite%20In%20Ethiopia.pdf>
11. S. Nenadovic1a, M. Nenadovic, R. Kovacevic, L. Matovica, B. Matovica, Z. Jovanovic, J. G. Novakovic, *Influence of Diatomite Microstructure on its Adsorption Capacity for Pb(II)*, 41, Science of Sintering, 2009, str. 309.
12. H. Mohamedbahr1, M. Burkitbaev, *Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk/Kazakhstan*, 3, The Open Mineralogy Journal, 2009, str. 12.

13. P. Pookmanee, P. Thippraphan, S. Phanichphant, *Manganese Chloride Modification of Natural Diatomite by Using Hydrothermal method*, 24 (2), Journal of the Microscopy Society of Thailand, 2010, str. 99.

lic. Marcin Andrzej Kruszewski¹⁾, dr Monika Naumowicz
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny
Zakład Elektrochemii
ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok
¹⁾kaligula9@gmail.com

Zanieczyszczenia środowiska – zdrowie człowieka i pszczoł

Enviromental pollution - human and bees health

Słowa kluczowe: *olów, CCD, miód, pszczoły, zanieczyszczenia środowiska*

Keywords: *lead, CCD, honey, bees, environment pollution*

Streszczenie: Zanieczyszczenia środowiska mają wpływ nie tylko na zdrowie człowieka, ale także na kondycję pszczoł. Metale ciężkie przedostając się ze środowiska zostają włączone do łańcucha troficznego. Pierwiastki te mają działanie kancerogenne. Pszczoły narażone są na zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi, jak również na choroby pasożytnicze takie jak warroza czy nosemoza. Zanieczyszczenia metalami ciężkimi mogą również przedostawać się do produktów pszczelich takich jak miód, pyłek czy pierzga. Zagrożeniem dla pszczoł jest także choroba zwana masowym ginięciem pszczoł. Jest to choroba o nieznannej etiologii. Niebezpieczeństwo stanowi też modernizacja rolnictwa i coraz większa liczba oprysków toksycznych dla owadów. Niewłaściwe stosowanie oprysków oraz niedotrzymywanie terminów karencji przyczynia się do zatrucia rodzin pszczelich.

1. Wstęp

W dzisiejszych czasach znacznie większą uwagę przywiązuje się do ekologii i ochrony środowiska. W ostatnich latach coraz więcej mówi się na temat ochrony i zdrowia pszczoł. Pszczoły należą do naturalnych zapylaczy. Dzięki nim możliwe są zbiory wielu owoców, dlatego odgrywają one wyjątkową rolę w gospodarce całego świata. Zyski pochodzące z zapylania kwiatów przez pszczoły wielokrotnie

przewyższają zyski pszczelarzy. W dobie bumy na produkty ekologiczne nie można zapominać o produktach pszczelich takich jak miód, mleczko pszczele, pyłek, pierzga, jad pszczeli, propolis czy mniej znany homogenat czerwii trutowego. Dobroczynne działanie produktów pszczelich znane jest od starożytności. W chwili obecnej panuje coraz większe zainteresowanie pszczelarstwem, które przeżywa swego rodzaju renesans. Pszczelarstwo przestaje być domeną „starszych panów”, coraz więcej młodych ludzi interesuje się właśnie pszczołami. Pszczelarstwo nie jest jednak prostą gałęzią rolnictwa. Praca przy pszczołach wymaga wielu wyrzeczeń, nauki i cierpliwości.

1.1. Rodzina pszczela

Rodzina pszczela składa się z reguły z jednej matki, pszczół robotnic oraz różnej liczby trutni (liczba ta uzależniona jest od pory roku). Czas rozwoju owadów jest różny (Tabela 1).

Tabela 1. Cykl rozwojowy pszczół w dniach

stadium rozwojowe	matka	robotnica	truteń
jajeczko	3	3	3
larwa	5	6	7
poczwarka	8	12	14
ogółem	16	21	24

Źródło: J. Kalinowski. abc pszczelarza. Państwowe wydawnictwo rolnicze i leśne, Warszawa 1985r. str. 38

Matka pszczela po locie godowym, w trakcie którego dochodzi do zapłodnienia, jest zdolna do składania jajek w komórkach. Odpowiedzialna jest również za liczebność rodziny pszczelej. Matka pszczela w czasie swojego życia wykonuje zazwyczaj tylko jeden lot

godowy. Prawidłowo wykształcona matka pszczoła ma masę około 200 mg przed unasiennieniem, porusza się płynnie po plastrze nie ciągnąc za sobą odwłoku. Matki składają dziennie od 2000 do 2500 jajeczek. Wyróżnia się również matki niezapłodnione, które z różnych powodów nie mogły wylecieć na lot godowy i uległy strutowieniu. Matki strutowiałe zdolne są do składania jedynie jajeczek nie zapłodnionych, z których tylko trutnie mogą się wygrzyźć. Młode pszczoły zabezpieczone są w komórce woskowym wieczkiem, które muszą odgryźć (po całkowitym uformowaniu się) żeby opuścić komórkę.

Trutnie odpowiedzialne są za unasiennienie matki pszczelej. Trutnie rozwijają się z zapłodnionych jajeczek lub nie zapłodnionych – zjawisko partenogenezy. Komórki pszczele i trutowe różnią się wielkością (rys. 1). Trutnie haploidalne pochodzą od matek nieunasiennionych, strutowiałych lub z jajek składanych przez pszczoły robotnice. Diploidalne osobniki rozwijają się z jajek złożonych przez matki unasiennione. Trutnie dziedziczą jedynie cechy z linii żeńskiej co jest wykorzystywane przez pszczelarzy w pracy hodowlanej.

Robotnice są do siebie bardzo podobne. W rodzinie pszczelej istnieje jednak ścisły podział obowiązków pomiędzy robotnicami. Młode pszczoły zazwyczaj odpowiedzialne są za czyszczenie komórek przed zaczerwieniem, a w późniejszym okresie życia za karmienie larw, zbieranie nektaru i pyłku. Pszczoły stare odpowiedzialne są za czyszczenie i obronę ula. W przypadku wystąpienia obfitego wydzielania nektaru przez rośliny mogą następować zmiany w podziale ról i już kilkudniowe pszczoły mogą wylatywać w poszukiwaniu nektaru [1].



Rysunek 1. Plaster: a) z lewej strony komórki pszczele, b) z prawej większe komórki trutowe

Źródło: Opracowanie własne

2. Produkty pszczele

Produkty pszczele to nie tylko znany wszystkim miód, ale także: propolis, pyłek, pierzga pszczela, homogenat czerwii, воск oraz mleczko pszczele. Wszystkie te produkty mają ogromne znaczenie dla zdrowia człowieka.

2.1. Apiterapia

Apiterapia jest metodą profilaktyki i leczenia wykorzystującą produkty pszczele. Produkty te mają szeroki wpływ na organizm człowieka. Miód, mleczko pszczele, propolis, jad pszczeli, pyłek, pierzga, воск czy mało znany homogenat czerwii mają działanie: bakteriostatyczne, cytostatyczne, regeneracyjne, wzmacniające,

detoksykacyjne, stymulujące metabolizm oraz hormonopodobne. Pozytywne cechy powodują, że wszystkie te produkty są od wieków stosowane jako naturalne leki. Również w dzisiejszych czasach stosowane są jako uzupełnienie terapii nowoczesnymi lekami [2].

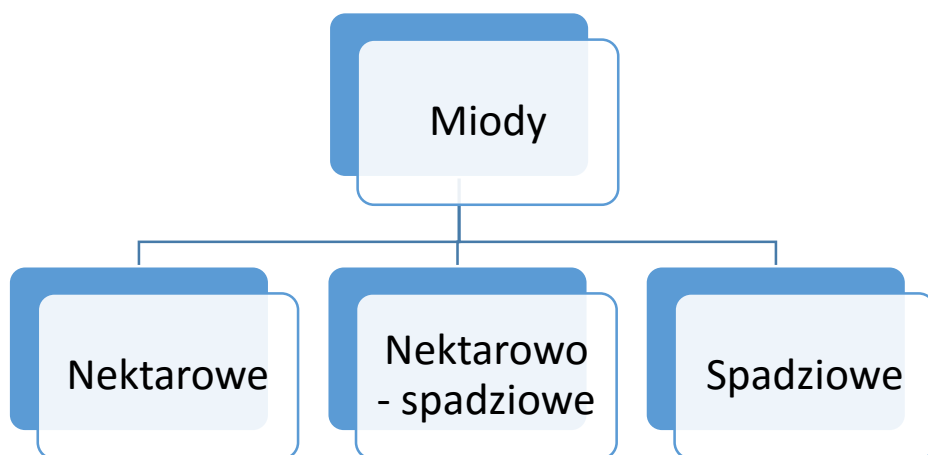
2.2. Miód

Miód jest nieocenionym produktem pszczelim - ma właściwości antyseptyczne, obniża ciśnienie krwi, działa uspokajająco i wzmacniająco. Miód był i nadal jest obiektem zainteresowań wielu badaczy. Z chemicznego punktu widzenia miód jest mieszaniną wielu cukrów, aminokwasów, enzymów, substancji lotnych, kwasów tłuszczowych, lipidów oraz psychoaktywnych alkaloidów. W wyniku analiz chemicznych wykryto ponad 350 różnych substancji chemicznych. Miód ma dwa prekursory: są nimi nektar oraz spadź (rys. 2). Nektar jest słodką wydzieliną mającą na celu wabienie owadów, które dokonują zapylenia kwiatów. Wytwarzany jest w gruczołach roślinnych zwanych nektarnikami. Z chemicznego punktu widzenia stanowi wodny roztwór cukrów - głównie glukozy i fruktozy. W skład nektaru wchodzi również barwniki, sole mineralne oraz olejki eteryczne. Wydzielanie nektaru przez rośliny uzależnione jest od warunków pogodowych, pory dnia czy gatunku rośliny.

Spadź jest wydzieliną wytwarzaną przez owady żerujące na roślinach, np. mszyce. Wyróżnia się dwa rodzaje spadzi: spadź iglastą i liściastą. Spadź iglasta pojawia się głównie w drugiej połowie lata na drzewach iglastych. Spadź liściasta pochodzi z drzew liściastych, występuje w maju i czerwcu. Pszczoły pobierając nektar bądź spadź, przed złożeniem do komórki, nasycają go enzymami. Enzymy

pochodzące z organizmu pszczoły powodują przekształcenia złożonych wielocukrów na cukry prostsze. W trakcie przerabiania nektaru na miód dodawane są także składniki mleczka pszczelego przez pszczoły.

Istnieje również szereg metod fałszowania miodu poprzez podawanie pszczołom syropów cukrowych w celu otrzymania miodu. Takie „zafałszowane” miody mają znacznie obniżone właściwości prozdrowotne [3].



Rysunek 2. Podział miodów ze względu na prekursory

Źródło: Isidorow W. A.: *Alchemia pszczół pszczoły i produkty pszczele oczami chemika*. Gospodarstwo Pasieczne „Sądecki Bartnik” Stróże 2013r. str. 131

W chwili obecnej pojawiają się na sklepowych półkach miody opatrzone napisem „Mieszanka miodów pochodząca z krajów Unii Europejskiej i spoza Unii Europejskiej”. Miody takie najczęściej są miodami pochodzącymi z Chin i Indii i mieszane są z europejskimi miodami. Kolejną sposobnością do fałszowania miodu jest jego filtrowanie mające na celu usunięcie z miodu pyłku kwiatowego, dzięki czemu niemożliwe staje się określenie z jakiej rośliny pochodzi miód. Dlatego warto wybierać miody pochodzące od sprawdzonych

sprzedawców lub kupować je od pszczelarza prowadzącego sprzedaż bezpośrednią [4].



Rysunek 3. Plaster z miodem przed zasklepieniem

Źródło: Opracowanie własne

2.3. Pyłek

Pyłek zbierany jest przez pszczoły z pręcików kwiatowych. Pszczoły na tylnych odnóżach mają wykształcone specjalne organy, zwane koszyczkami, przystosowane do zbierania pyłku. Pyłek w postaci obnóży pyłkowych (rys. 4) (drobnych granulek „zdejętych z koszyczków”) składany jest w komórkach plastrów. Pszczelarze do zbierania pyłku wykorzystują specjalne urządzenia zwane poławiaczami pyłku. Zbieraczki (pszczoły wylatujące z ula w poszukiwaniu nektaru, pyłku lub propolisu) przechodząc przez takie urządzenie tracą część obnóży, należy jednak prowadzić racjonalne zbieranie pyłku, aby nie doprowadzić do osłabienia kondycji rodziny pszczelej. Zebrany pyłek zawiera dużo wilgoci, dlatego należy go starannie wysuszyć. Pyłek stanowi jedyne

źródło azotu dla pszczoł: aminokwasów i peptydów. Pyłek kwiatowy zawiera również cenne mikro- i makroelementy. Pyłek w ulu ulega przekształceniu do pierzgi, która może być przechowywana przez znacznie dłuższy czas nie tracąc cennych właściwości [3].



Rysunek 4. Pyłek pochodzący z różnych kwiatów ma różne kolory – zapalka jako odniesienie do wielkości

Źródło: Opracowanie własne

2.4. Pierzga

Pierzga to nic innego jak pyłek zebrany przez pszczoły i zakonserwowany (rys. 5). Pyłek zwilżany jest śliną owada zawierającą enzymy odpowiedzialne za rozkład cukrów. Pyłek pod wpływem enzymów traci zdolność do kiełkowania. W trakcie przetwarzania pyłku na pierzgę, dodawane są również mikroorganizmy zawarte w ślinie pszczoł. Mikroorganizmy te powodują pęcznienie pyłku, pękanie a także jego fermentację. Zawarta w pyłku woda, a także temperatura panująca w ulu, przyczyniają się do tego procesu. W wyniku fermentacji powstaje

kwask mlekowy i następuje obniżenie odczynu do około 4. Kwask mlekowy jest świetnym konserwantem - z tego powodu możliwe jest przechowywanie pierzgi przez dłuższy czas. Jak wykazały badania, pierzga jest także świetnym antyoksydantem zmniejszającym ilość szkodliwych wolnych rodników w organizmie [3].



Rysunek 5. Pierzga pszczela w plastrze

Źródło: opracowanie własne

2.5. Propolis – kit pszczeli

Propolis (rys. 6), zwany kitem pszczelim, jest wydzieliną żywiczną niektórych drzew, zbieraną przez pszczoły. Balsamy żywiczne, nazywane eksudatem, zbierane są z pączków takich drzew jak topola czy wierzba. Zebrany w odpowiednim momencie eksudat mieszany jest ze śliną pszczoły i następnie wykorzystywany w ulu. Już starożytni zauważyli antyseptyczne właściwości propolisu odnajdując w dziuplach zakonserwowane szczątki zwierząt takich jak myszy czy jaszczurki.

Pszczoły nie mając możliwości wyniesienia na zewnątrz tak dużego zwierzęcia pokrywały szczątki propolisem, który zapobiegał rozkładowi. Również ściany dziupli, będących pierwowzorem dzisiejszych uli, były pokryte cienką warstwą propolisu co zapobiegało rozwojowi grzybów oraz przenikaniu wody. Człowiek wykorzystuje propolis w postaci leków, maści czy alkoholowych roztworów mających działanie wzmacniające. Propolis ze względu na bardzo dużą zawartość lotnych związków organicznych ma niezwykle intensywną, charakterystyczną, przyjemną woń [3].



Rysunek 6. Świeżo zebrany propolis

Źródło: Opracowanie własne

2.6. Mleczko pszczele

Mleczko pszczele jest wydzieliną gruczołów gardzielowych robotnic. Pszczoły wykorzystują je do karmienia czerwii pszczół robotnic i trutni do czwartego dnia życia. Matki pszczele karmione są mleczkiem przez całe stadium larwalne oraz w okresie czerwienia. Mleczko jest

białą substancją o konsystencji śmietany. Mleczko pszczele ma kwaskowaty, lekko cierpki smak, jego odczyn waha się od 3,4 do 4,3. Produkt ten jest dobrze rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, w wodzie tworzy zawiesinę. Mleczko pszczele uzyskuje się poprzez odciąganie go z 3-4 dniowych mateczników (rys. 7).



Rysunek 7. Mleczko pobierane jest z mateczników

Źródło: Opracowanie własne

Zawartość mleczka stanowią głównie białka, węglowodany, tłuszcze i inne związki organiczne. Białko zawiera aż 29 aminokwasów, w tym egzogenne dla człowieka. W mleczku znajdują się również enzymy takie jak: proteiny, fosfatazy, amylaza, inwertaza, cholinesteraza. W produkcie tym zawarte są też niewielkie ilości hormonów – estradiolu, progesteronu i testosteronu. Cechą

charakterystyczną jest występowanie kwasu 10-hydroksy-2-decynowego. Mleczko pszczele jest również cennym źródłem makro- i mikroelementów, wykryto w nim 22 biopierwiastki oraz witaminy. Mleczko pszczele wykazuje szerokie działanie biologiczne. Wodna zawiesina o stężeniu 20 mg/ml wykazuje działanie bakteriostatyczne, natomiast stężenie 100 mg/ml ma działanie bakteriobójcze. Szczególnie wrażliwe na działanie mleczka pszczelego są bakterie gronkowca złocistego, pałeczek jelitowych, drożdżaki, pleśnie a także pierwotniaki. Mleczko pszczele ma także duże znaczenie dla zdrowia człowieka. Stosowanie mleczka pszczelego poprawia kondycję psychiczną i fizyczną, łagodzi problemy z bezsennością, polecane jest również sportowcom jako naturalny środek dopingujący [3].

2.7. Jad pszczeli

Jad pszczeli składa się z dwóch frakcji: jadu właściwego i feromonów. Zadaniem feromonów jest poinformowanie innych pszczoł o niebezpieczeństwie. Jad właściwy w swoim składzie zawiera białka, z których część stanowią białka odpowiedzialne za reakcje uczuleniowe np. fosfolipaza A2, mellityna, hialuronidaza. Jak wykazały badania in vitro jad pszczeli ma właściwości przeciwwirusowe, hamuje rozwój wirusa HIV. Jad pszczeli ma również pozytywne działanie w chorobach reumatoidalnych [5].

2.8. Homogenat czerwii

Homogenat czerwii to specjalnie przygotowane larwy pszczoł i trutni. W Europie ciągle jest nie docenianym produktem ze względu na entomofobię (lęk przed owadami). Homogenat zawiera liczne

witaminy. W wyniku analiz chemicznych wykazano bardzo dużą zawartość fosforu, który jest niezbędny do syntezy: DNA (kwasu deoksyrybonukleinowego), RNA (kwasu rybonukleinowego), ATP (adenozynotrójfosforanu) czy fosfolipidów. Wielu pszczelarzy uważa czerw trutowy za odpad i nie wie jak wykorzystać ten cenny, ale nie doceniany produkt [2].

2.9. Wosk pszczeli

Wosk pszczeli (rys. 8) wytwarzają młode pszczoły woszczarki. Pszczoły w wieku 8-15 dni mają aktywny gruczoł woskowy i są zdolne do produkcji wosku. Do produkcji wosku, czyli jego „wypacania”, owady potrzebują wysokiej temperatury, a także dobrego odżywiania miodem oraz pyłkiem. Wosk używany jest przez pszczoły do budowy plastrów, każdy plaster składa się z sześciokątnych komórek. Plaster o powierzchni 1 dm^3 ma masę zaledwie 8 gramów, może natomiast pomieścić aż 300 gramów miodu. Skład chemiczny wosku to głównie wyższe kwasy tłuszczowe: kwas palmitynowy, melisowy, a także alkohole i proste kwasy organiczne. Żółty kolor wosk zawdzięcza barwnikowi chryzynie. Wosk pszczeli, podobnie jak inne produkty pszczele, znalazł zastosowanie w leczeniu wielu schorzeń: kataru siennego, reumatyzmu, skaleczeń, czyraków, a także jako dodatek do kosmetyków np. w pomadkach ochronnych [6].



Rysunek 8. Krążek wytopionego wosku pszczelego

Źródło: opracowanie własne

3. Zmiany w środowisku i ich wpływ na pszczoły i ludzi

Zanieczyszczenia środowiska mogą być pochodzenia naturalnego oraz antropogenicznego. Zanieczyszczenia naturalne wynikają z budowy geologicznej gleby i zawartości w niej szkodliwych pierwiastków. Zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego wynikają z działalności człowieka oraz jej wpływu na środowisko naturalne. Szkodliwość metali ciężkich i innych zanieczyszczeń ma szczególne znaczenie ze względu na przenikanie substancji szkodliwych do łańcucha troficznego, którego ostatnim ogniwem jest człowiek. Metale ciężkie dostają się do organizmu człowieka głównie drogą pokarmową. Ich negatywny wpływ może ujawnić się dopiero po wielu latach. Toksyczność metali zależy głównie od tego w jakiej postaci dostają się do organizmu człowieka, ich rozpuszczalności w lipidach, czasu ekspozycji czy odporności. Do najbardziej toksycznych metali należą

ołów, kadm i rtęć. Działanie kancerogenne tych metali objawia się gdy stężenie metali osiągnie odpowiednie stężenie progowe [7].

3.1. Pszczoły jako indykator zanieczyszczeń środowiska

Zanieczyszczenia metalami ciężkimi są poważnym problemem. Poszukuje się skutecznych sposobów monitoringu zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia związkami ołowiu, kadmu, manganu czy chromu mogą zostać włączone do łańcucha troficznego. Metale ciężkie mogą przedostawać się też do produktów pszczelich co ma wpływ na zdrowie nie tylko pszczoł, ale również ludzi. Jak wykazały badania, metale ciężkie mogą w nieznacznym stopniu przedostawać się do miodu, pyłku, propolisu i wosku. Pyłek jest najbardziej użytecznym materiałem do analizy zmian stężenia metali ciężkich w środowisku. Wynika to z dużych zmian stężeń metali w nim zawartych [8].

Na terenach o zwiększonej ekspozycji na zanieczyszczenia potwierdzono wzrost stężenia metali ciężkich w organizmach martwych pszczoł. Powyższe doniesienia mogą oznaczać, że pszczoły potrafią zapobiegać przedostawaniu się zanieczyszczeń do pokarmu, kumulując zanieczyszczenia w swoim organizmie. Wysokie stężenia metali ciężkich w środowisku, w największym stopniu wpływają na zawartość ołowiu w mleczku pszczelim [9].

Pszczoły narażone na zanieczyszczenie metalami ciężkimi mają zaburzone odczyny obronne. Wzrost stężenia metali ciężkich w hemolimfie powoduje spadek aktywności bakteriolitycznej oraz spadek hemocytów aktywnych w procesie fagocytozy. Powyższe czynniki powodują osłabienie kondycji rodziny pszczelej, przez co przebieg

zakażenia roztocami *Varroa* czy zakażeniami bakteryjnymi jest cięższy [10].

3.2. Rośliny genetycznie modyfikowane i ich wpływ na rodziny pszczele

Organizmy genetycznie modyfikowane to rośliny i zwierzęta, w których genomie człowiek dokonał zmian. Zmiany te mają na celu poprawę wydajności plonowania, odporności na szkodniki, choroby czy opryski. Człowiek na swoje potrzeby najczęściej modyfikuje: kukurydzę, rzepak, soję, pomidory, buraki, ziemniaki a nawet sałatę (rys. 9). Zmiany w kodzie genetycznym mogą polegać na zmianie aktywności genu występującego w organizmie, wprowadzeniu kopii własnych genów czy wprowadzeniu genu z innego gatunku. Bardzo dużo badań poświęcono badaniom szkodliwości takich modyfikacji genetycznych. W chwili obecnej brak jest dowodów świadczących na korzyść lub niekorzyść organizmów genetycznie modyfikowanych. Pojawiają się natomiast wiadomości o szkodliwości roślin genetycznie modyfikowanych na organizmy pszczoł. W Stanach Zjednoczonych doniesiono, że rzepak poddany modyfikacji genetycznej spowodował wyginięcie dwóch trzecich populacji motyli i połowy pszczoł na jednej z farm. Wprowadzając nowe rośliny, trzeba to robić odpowiedzialnie i w oparciu o rzetelne badania naukowe potwierdzające ich bezpieczeństwo dla ludzi i zwierząt [11].



Rysunek 9. Pszczoły na rzepaku

Źródło: Opracowanie własne

3.3. Środki ochrony roślin a pszczoły

W dobie intensywnego rolnictwa coraz więcej stosuje się środków ochrony roślin. Nie pozostaje to bez wpływu na środowisko naturalne, w tym także pszczoły. Niewłaściwie stosowane opryski mogą doprowadzić do wyginięcia wielu pożytecznych owadów. Szczególny wpływ na organizm pszczoł mają insektycydy. Wykazano obecność niektórych środków ochrony roślin w płynie gutacyjnym długo po zastosowaniu środka, a także po upływie okresu karencji. Środki chemiczne mogą powodować zarówno zaburzenia uczenia się pszczoł, przez co może dochodzić do ich błędzenia i utraty, jak i uszkodzenia płodności matek i trutni. Stosowanie „chemii” może być przyczyną masowego ginięcia pszczoł [12].

3.4. Warroza wróg pszczół

Warroza jest chorobą pszczół wywoływaną przez roztocza *Varroa destructor* (rys. 10). Roztocza te wywołują groźną i inwazyjną chorobę - żerując na pszczołach, głównie czerwiu, odżywiają się hemolimfą. *Varroa* rozwija się pod zasklepem komórek, co utrudnia ich zwalczanie. Rozwój roztoczy jest bardzo szybki - od momentu złożenia jaja do wykształcenia dorosłego osobnika trwa 6-8 dni. Nieleczona rodzina pszczela porażona warrozą ginie w ciągu 2-3 lat, samowyleczenie jest niemożliwe.



Rysunek 10. Wkładka do badania osypu warrozy, brązowe punkty na białym tle to martwe roztocza

Źródło: Opracowanie własne

Warrozę w Polsce po raz pierwszy wykryto w roku 1980. Pszczelarze prowadzą ciągłą walkę z tym pasożytem, jednak do tej pory

nie udało się znaleźć odpowiedniego środka niszczącego roztocza i nie szkodzącego pszczołom. Obserwację i diagnostykę choroby prowadzi się w oparciu o czerw trutowy. Czerw trutowy jest „chętniej wybierany” przez *Varroa destructor* niż czerw pszczeli. Pszczelarze usuwając czerw trutowy z ramek pracy w naturalny sposób zmniejszają populację roztoczy. Istnieje również szereg środków chemicznych służących do zwalczania tej groźnej choroby. Najlepsze efekty zwalczania warrozy uzyskuje się w okresie bezczerwiowym, czyli późnym latem i wczesną jesienią [13].

3.5. CCD jako nowe wyzwanie pszczelarstwa

CCD (*ang.* Colony Collapse Disorder) – zespół masowego ginięcia pszczoł, jest zespołem chorób pszczoły miodnej. Po raz pierwszy choroba ta została zdiagnozowana i opisana w 2006 roku w USA. Już w następnym roku na zachodnim wybrzeżu Stanów Zjednoczonych zginęło 60 %, a na wschodnim wybrzeżu aż 70 % rodzin pszczelich. Objawem tego zespołu chorób jest ginięcie większości owadów - w ulu pozostaje jedynie matka, czerw, niewielka liczba pszczoł i zapasy pokarmu. W rodzinach dotkniętych CCD obserwuje się wiele organizmów chorobotwórczych, jednak są to ilości zbyt małe aby mogły powodować tak katastrofalne skutki. W Polsce ta groźna choroba jest również obecna. Największe straty ponoszą pszczelarze mający od 20 do 50 uli, mniejsze - pszczelarze z większą ilością rodzin pszczelich. Na podstawie obserwacji ustalono, że większość rodzin zginęła z powodu warrozy i innych chorób. Ze względu na to iż w ostatnich latach zimy są coraz cieplejsze, pszczoły decydują się na wychów czerwiiu również zimą. Zimowe czerwienie utrudnia walkę z warrozą, co przyczynia się

do rozwoju tej choroby. Jako kolejną przyczynę CCD podaje się zatrucia pszczoł pestycydami, zwłaszcza neonikotynoidami. Do zamierania pszczoł dochodziło głównie w maju kiedy wysiewano nasiona zaprawiane tymi preparatami [14].

Nagle osłabienie rodzin pszczelich może być także spowodowane substancjami obecnymi w cukrze używanym do karmienia zimowego pszczoł. Buraki cukrowe, których nasiona były zaprawiane insektycydami z grupy chloronikotyli zawierają pestycydy. Niewielkie dawki rzędu ppm/kg nie są szkodliwe dla ludzi i są dopuszczalne. Jednak dawki o wiele mniejsze rzędu ppb są już bardzo szkodliwe dla pszczoł powodując upośledzenie pamięci pszczoł i ich błędzenie [15].

4. Wnioski

1. Pszczoły są głównymi zapylaczami, dzięki którym możliwe są zbiory wielu plonów.
2. Pszczoły wytwarzają wiele cennych produktów.
3. Miód jest doskonałym źródłem łatwo przyswajalnych węglowodanów, białek, makro- i mikroelementów.
4. Pyłek zawiera zarówno makro- jak i mikroelementy.
5. Pierzga pszczela jest źródłem naturalnych antyoksydantów.
6. Propolis ma właściwości bakteriostatyczne oraz działa wzmacniająco na organizm.
7. Mleczko pszczele może być stosowane jako naturalny środek dopingujący.
8. Jad pszczeli stosowany jest w chorobach reumatoidalnych.
9. Homogenat czerwii zawiera łatwo przyswajalne białko.

10. Wosk pszczeli stosowany jest do wyrobu świec czy do produkcji pomadek ochronnych.
11. Apiterapia to metoda profilaktyki i wspomagania leczenia produktami pszczelimi.
12. Pyłek pszczeli z terenów zanieczyszczonych metalami ciężkimi może być stosowany jako indykator zanieczyszczeń.
13. Pszczoły są wrażliwe na zanieczyszczenia metalami ciężkimi oraz pestycydy.
14. Warroza i CCD są poważnym zagrożeniem dla pszczół.
15. Metale ciężkie kumulują się w organizmie człowieka, mają działanie kancerogenne.

Literatura:

1. Kalinowski J.: *abc pszczelarza*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1985, str. 7-14, str. 32-39.
2. www.apiterapia.net, [dostęp: 07.02.2016r.].
3. Isidorow W. A.: *Alchemia pszczół pszczoły i produkty pszczele oczami chemika*. Gospodarstwo Pasieczne „Sądecki Bartnik”, Stróże, 2013, str. 39-135, str. 145-153.
4. biznes.newsweek.pl/polski-miod-po-chinsku,73161,1,1.html, [dostęp: 05.02.2016r.]

5. Pałgan K., Bartuzi Z.: *Właściwości biologiczne jadu pszczoł*, Alergia Astma Immunologia, nr 14, 2009, str. 17-19.
6. www.apiterapia.net/wosk/wosk.html, [dostęp: 08.02.2016r.].
7. Ociepa-Kubicka A., Ociepa E.: *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi*, Inżynieria i Ochrona środowiska, tom 15, nr 2, 2012, str. 169-180.
8. Conti M. E., Botre F.: *Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination*, Environmental Monitoring and Assessment, nr 69, 2001, str. 267-282.
9. Leita L., Muhlbachova G., Cesco S., Barbattini R., Mondini C.: *Investigation of the use of honey bees and honey bee products to assess heavy metals contamination*, Environmental Monitoring and Assessment, nr 43, 1996, str. 1-9.
10. Buczek K., Chełmiński M., Kauko L.: *Immunotoksyczne i immunosupresyjne działanie środowiska na organizm pszczoły miodnej (Apis mellifera L.)*, Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin-Polonia Sectio DD, Vol. LXIII, 2008, str. 21-26.
11. Lipiński Z.: *Rośliny modyfikowane genetycznie (GMO) a pszczoły*, Pszczelarstwo, nr 9, 2009, str. 3-7.
12. Lipiński Z.: *Pestycydy a pszczoły*, Pszczelarstwo, nr 8, 2009, str. 8-9.
13. Ostrowska W.: *Gospodarka pasieczna*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1985, str. 408-411.
14. Topolska G., Gajda A.: *Czy zespół masowego ginięcia rodzin pszczelich (CCD) jest w Polsce obecny?*, Pszczelarstwo, nr 1, 2009, str. 2-3.
15. Wilde J.: *Inne przyczyny masowego ginięcia pszczoł*, Pszczelarstwo, nr 4, 2009, str. 2-4

mgr inż. Joanna Smyk¹⁾, dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok
¹⁾j.smyk@doktoranci.pb.edu.pl

Biologiczne usuwanie azotu ze ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Białymstoku

*Biological nitrogen removal from wastewater
for example sewage treatment plant in Białystok*

Słowa kluczowe: usuwanie azotu ze ścieków, nityfikacja, denityfikacja, oczyszczalnie ścieków

Keywords: removal of nitrogen from wastewater, nitrification, denitrification, wastewater treatment plants

Streszczenie: W artykule przedstawiono skuteczność usuwania azotu (rozpatrując różne jego formy, w tym azot amonowy, azotanowy (V) i ogólny) ze ścieków w procesach biologicznych w oczyszczalni ścieków w Białymstoku. Dokonano również oznaczeń BZT₅, ChZT oraz fosforu ogólnego. Badano próbki ścieków surowych, z komory predenitryfikacji, komory defosfatacji, komory denitryfikacji w miejscu dawkowania zewnętrznego źródła węgla - Brenntaplus VP1, komory denitryfikacji w pewnej odległości od miejsca dawkowania zewnętrznego źródłem węgla oraz próbki ścieków oczyszczonych. W ściekach oczyszczonych odnotowano stężenie azotanów wynoszące 4,6 mgN/dm³, w przypadku azotu amonowego odnotowano 100% skuteczność usuwania. Niskie stężenie azotanów (V) w ściekach oczyszczonych zostało uzyskane dzięki dawkowaniu zewnętrznego źródła węgla.

1. Wstęp

Azot jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. W ściekach komunalnych azot bierze się głównie z procesów związanych z procesami życiowymi człowieka, głównie w postaci mocznika, będącego produktem metabolizmu białka pochodzącego z pokarmu spożywanego przez człowieka. Ilość azotu ogólnego w ściekach miejskich waha się najczęściej w granicach 20-60 gN/m³. Azot w formie mineralnej występuje zwykle w ilościach nie przekraczających 0,5 g/m³. Z reguły stężenie azotynów i azotanów w ściekach dopływających do oczyszczalni jest małe lub nie występuje w ogóle. Podwyższone wartości azotanów (III) i azotanów (V) w surowych ściekach komunalnych świadczą o zrzucie ścieków przemysłowych do miejskich systemów kanalizacyjnych [1, 3].

Obecność związków azotowych w ściekach wprowadzanych do odbiornika niesie za sobą szereg niebezpieczeństw. Utlenianie azotu wskutek procesów mikrobiologicznych powoduje zakłócenie równowagi w środowisku wodnym, wywołując deficyt tlenowy, co w skrajnym wypadku prowadzi do śnięcia ryb. Kolejnym zagrożeniem życia organizmów wodnych jest znajdujący się w ściekach amoniak (NH₃), który jest silną trucizną. Udział amoniaku w ściekach jest dość niski, ponieważ równowaga chemiczna odwracalnej reakcji przemiany jonu amonowego do amoniaku ($\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$) w normalnych warunkach pH przesunięta jest w lewo. Tylko w warunkach pH powyżej 8,5 amoniak zaczyna stanowić znaczący udział w całkowitej ilości związków amonowych [1, 3]. Zwiększona ilość azotu i fosforu w naturalnym środowisku wodnym powoduje wystąpienie zjawiska eutrofizacji, które

związane jest z nadmiernym rozwojem glonów (tzw. „zakwitem glonów”) oraz wyższych form życia roślinnego.

Oprócz tego zatrucie wód powierzchniowych azotem oznacza, iż przestają one być użyteczne jako źródło wody do celów pitnych, powodując problemy z wodą ujmowaną i uzdatnianą do celów spożywczych. Związki azotu reagują z chlorem używanym do dezynfekcji, powodując powstanie związków pochodnych amin mających właściwości rakotwórcze. Występowanie azotanów w wodzie przeznaczonej do spożycia jest bardzo niebezpieczne i szkodliwe dla zdrowia. Wprowadzenie znacznych ilości do organizmu człowieka może być przyczyną methemoglobinemii. Jest to choroba, której skutkiem jest utrata zdolności hemoglobiny do transportu tlenu, w szczególności u dzieci i niemowląt. Istnieją również doniesienia mówiące, iż azotyny i azotany sprzyjają rozwojowi chorób nowotworowych. Wszystkie wyżej wymienione argumenty przemawiają za koniecznością usuwania związków azotu ze ścieków przed wprowadzeniem ich do odbiornika jest szczególnie ważne [1, 3].

2. Procesy usuwania związków azotu ze ścieków

Procesy biologicznego usuwania azotu ze ścieków przebiega w etapowo. Przemiana związków azotu zawartych w ściekach ma miejsce już podczas ich dopływu na oczyszczalnię. W pierwszej kolejności zostają przekształcone organiczne związki azotu do amoniaku i soli amonowych (często już w sieci kanalizacyjnej). Dzieje się tak za sprawą procesu amonifikacji, czyli rozkładu azotu organicznego do amoniaku (jonu amonowego NH_4^+). Proces ten nie wymaga udziału tlenu i przebiega zarówno w warunkach tlenowych jak

i beztlenowych. Stosując pełne biologiczne oczyszczanie możemy uzyskać niemalże całkowitą amonifikację azotu organicznego [1, 4].

Kolejnym etapem jest dwustopniowy proces nitryfikacji, gdzie w warunkach tlenowych zachodzą procesy utleniania organicznych związków węgla (BZT₅) do substratów mineralnych, a związki amonowe (NH₄⁺-N) są utleniane do azotynów (NO₂⁻-N) i azotanów (NO₃⁻-N). Pierwszy etap nitryfikacji odbywa się przy udziale takich bakterii jak: Nitrosomonas, Nitrosobulus, Nitrosospira, Nitrosovibrio, które te utleniają azot amonowy do azotu azotanowego. W drugim etapie bakterie Nitrobacter, Nitrococcus i Nitrospina utleniają azotyny do azotanów. Szybkość drugiego etapu procesu nitryfikacji jest znacznie większa niż etapu pierwszego. W praktyce oznacza to, że ilość azotanów (III) w ściekach oczyszczonych przy prawidłowym przebiegu procesu powinna być znikoma. [1, 3, 5]

Przebieg procesu nitryfikacji uzależniony jest od wielu czynników. Jednym z najistotniejszych parametrów jest temperatura. Intensywność nitryfikacji wzrasta wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od 5 do 30°C, jednakże optimum przebiegania procesu określa przy temperaturze 20-25°C. W temperaturach od 30 do 35°C szybkość nitryfikacji jest stała, natomiast od 35 do 40°C zaczyna zmniejszać się do zera. Dodatkowo istotnym jest aby temperatura ścieków nie zmieniała się gwałtownie, ponieważ nitryfikacyjne są wrażliwe na nagłe zmiany temperatury, powodując znaczne obniżenie ich aktywności, a tym samym szybkości prowadzenia procesu [1, 2, 5].

Innym czynnikiem warunkujący prawidłowość przebiegu nitryfikacji jest stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach. Aby proces utleniania przebiegał bez zakłóceń, minimalne stężenie tlenu

w środowisku powinno wynosić około $1\text{--}2\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Zwiększenie stężenia tlenu rozpuszczonego w ściekach może przyczynić się do pełniejszego przebiegu procesu nitryfikacji, jednakże może prowadzić do zaburzenia procesu denitryfikacji, kiedy to ścieki są recyrkulowane do komory anoksydacyjnej. Ilość tlenu w komorze osadu czynnego powinna więc być ustalana w sposób doświadczalny w oparciu o zastosowany system napowietrzania oraz technologię oczyszczania ścieków. [2, 6, 7].

Proces nitryfikacji zależy również od pH. Optymalny zakres dla przebiegu procesu wynosi $7,5\text{--}8,5$, jednak mikroorganizmy osadu czynnego mają dużą zdolność do adaptacji. Negatywnie na proces wpływają wahania odczynu powodując spowolnienie prowadzenia procesu [1, 2, 5]

Proces nitryfikacji w oczyszczalni z osadem czynnym może być spowolniony poprzez wprowadzenie do ścieków wielu różnych substancji, na które bakterie nitryfikacyjne są wrażliwe. Istnieje wiele związków organicznych i nieorganicznych związków mających ujemne działanie na bakterie nitryfikujące. Niektóre związki organiczne jak związki siarki, pochodne aniliny, fenole czy cyjanki wskazują szczególnie silne właściwości inhibitujące. Wzmocniony efekt spowolnienia procesu nitryfikacji będzie spowodowany oddziaływaniem kilku substancji inhibitujących równocześnie [1, 3, 5].

Kolejnym i ostatnim etapem usuwania azotu ze ścieków jest denitryfikacja. Proces ten polega na redukcji azotanów (V) przy udziale mikroorganizmów do azotu cząsteczkowego, gazowego N_2 . Do denitryfikantów właściwych należą bakterie z rodzajów: *Bacillus*, *Pseudomonas* *tutzeri*, *Ps. Aeruginosa*, *Ps celcis*, *Achromobacter denitryficans*. Azot w postaci gazowej uwalniany jest ze ścieków

do atmosfery. W czasie denitryfikacji azotany utleniają związki organiczne, co oznacza, że proces denitryfikacji powinien być utożsamiany z częściowym usuwaniem substancji organicznych [8, 9].

Denitryfikacja podobnie jak nitryfikacja będzie przebiegała prawidłowo przy zapewnieniu odpowiednich warunków. Do procesu denitryfikacji konieczne jest zapewnienie odpowiedniej ilości węgla organicznego. Brak dostępności biodegradowalnego źródła węgla spowoduje, że denitryfikacja nie będzie zachodziła lub proces będzie zachodził zbyt wolno, aby spełnić wymagania stawiane przez polskie prawo. Do oceny efektywności procesu denitryfikacji może być wykorzystany iloraz C/N, określony zależnościami: BZT_5/N lub $ChZT/N$ w ściekach [2, 8].

Kolejnym czynnikiem wpływającym na proces denitryfikacji jest temperatura ścieków. Denitryfikacja przebiega najszybciej w temperaturze 20°C. Niskie temperatury ścieków z zakresu 5-8°C skutecznie obniżają prędkość procesu, osiągając 20% szybkości osiąganych w temperaturze 20°C [1, 2, 8].

Istnieje zależność procesu denitryfikacji od pH, podobnie jak w przypadku temperatury. Optymalny odczyn zawiera się w zakresie od 6,7 do 7,5. Proces ten ulega szybkiemu zahamowaniu, jeśli odczyn obniży się do wartości poniżej 6,0 lub jego wartość przekroczy 8,0 [2, 5, 8].

Denitryfikacja przebiega najsprawniej gdy stężenie tlenu rozpuszczonego nie przekracza 0,5 mgO₂/dm³. Wyższe stężenie tlenu inhibituje proces, ponieważ w takich warunkach źródłem tlenu dla bakterii staje się tlen rozpuszczony, a nie tlen zawarty w azotanach [1, 2, 8].

Korzystny wpływ na denitryfikację ma niskie stężenie NH_4^+ . Zbyt duża ilość azotu amonowego może zmniejszyć efektywność denitryfikacji. Jest to związane z preferencją bakterii jako źródła azotu amonowego przed azotynowym. Przy dużych stężeniach NH_4^+ , powstający w wyniku zachodzących przemian amoniak jest toksyczny dla mikroorganizmów [8].

3. Teren i metodyka badań

3.1. Teren badań

Obiektem badań była oczyszczalnia ścieków w Białymstoku. Przyjmuje ona ścieki z ponad trzystutysięcznej aglomeracji, a jej średnia przepustowość wynosi około 70 000 m³/d. Do oczyszczalni docierają ścieki bytowe i przemysłowe z miasta Białegostoku i z terenów przyległych, leżących w dorzeczu rzek Supraśl i Narew. Obszar, z którego dopływają ścieki, charakteryzuje się niskim stopniem uprzemysłowienia. Głównym źródłem zanieczyszczeń trafiających do kanalizacji są ścieki z terenu Białegostoku.

Część biologiczną oczyszczalni stanowi między innymi komora defosfatacji, która podobnie jak komora predenitryfikacji pełniła pierwotnie funkcję osadników wstępnych. Panują tu warunki beztlenowe, gdzie mikroorganizmy osadu czynnego pobierają łatwo przyswajalne związki organiczne jednocześnie uwalniając zakumulowane ortofosforany. W tym miejscu wraz z odciekami dostarczane są lotne kwasy tłuszczowe wytworzone podczas zagęszczania osadów wstępnych w zagęszczaczach grawitacyjnych. Pozwala to na zwiększenie efektywności procesu defosfatacji.

Komora osadu czynnego podzielona jest na dwa główne baseny. W jednym z nich napowietrzanie jest prowadzone za pomocą dyfuzorów, natomiast w drugim poprzez aeratory. Każdy z nich składa się z czterech komór osadu czynnego, z kolei każda komora podzielona jest na sześć części. Elementem wspólnym dwóch głównych basenów jest kanał recyrkulacji gdzie dawkowane jest zewnętrzne źródło węgla.

Pierwszym elementem komory jest strefa denitryfikacji. Recyrkulacja wewnętrzna (z ostatniej strefy nityfikacji do strefy denitryfikacji) wynosi od 300 do 700%. Kolejną komorą jest tzw. strefa przejściowa, gdzie prowadzony jest przemienne proces denitryfikacji przy włączonym aeratorze prowadzony z procesem nityfikacji poprzez jego wyłączenie napowietrzania [10, 11].

3.2. Metodyka badań

Badania prowadzono w październiku 2015 roku. Próbkę ścieków (3 serie) były pobierane bezpośrednio z komór biologicznych. W celu uśrednienia próbek z każdego punktu pobierano około 2 dm³ ścieków. Próbkę pobierano ręcznie w następującej kolejności: ścieki surowe, z komory predenitryfikacji, komory defosfatacji, komory denitryfikacji w miejscu dawkowania zewnętrznego źródła węgla - Brenntaplus VP1, komory denitryfikacji w pewnej odległości od miejsca dawkowania zewnętrznego źródłem węgla oraz ścieki oczyszczone.

Pobrane próbki ścieków zaraz po pobraniu poddawano filtracji próżniowej. W filtracie każdorazowo oznaczano zgodnie z obowiązującą metodyką [12, 13]:

- ChZT_{Cr} - metodą dwuchromianową PN-74/C-04578.03,
- BZT₅ - metodą manometryczną systemem OxiTop Standard,

- N-NH₄ - metodą spektrofotometryczną wg: PN-ISO 7150-1:2002,
- N-NO₃ - metodą spektrofotometryczną wg: PN-82/C-04576/08,
- Nog. - metodą spektrofotometryczną wg: PN-EN ISO 6878:2006,
- Pog. - metodą spektrofotometryczną wg: PN-EN ISO 6878:2006.

4. Wyniki badań i interpretacja wyników

Wyniki uśrednionych wartości zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych i surowych umieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Uśrednione wartości zanieczyszczeń w ściekach surowych i oczyszczonych

	ścieki surowe	ścieki oczyszczone
ChZT [mgO ₂ / dm ³]	488	87
BZT ₅ [mgO ₂ / dm ³]	240	10
Azot ogólny [mgN/ dm ³]	118	9,4
Azotany [mgN/ dm ³]	2,6	4,6
Azot amonowy [mgN/ dm ³]	70,8	0,0
Fosfor ogólny [mgP/ dm ³]	8,7	0,7
Odczyn	8,5	7,9

Źródło: Opracowanie własne

W ściekach surowych ilość substancji organicznych wyrażonych w BZT₅ wyniosła 240 mgO₂/dm³ natomiast w ChZT 488 mgO₂/dm³. Uzyskano efekt usunięcia substancji organicznych określonych jako BZT₅ w 96%, natomiast dla ChZT w 82%. Odnotowano stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych równe 8,7 mgP/dm³. Skuteczność usuwania fosforu ze ścieków wyniosła 92%. Stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych wynosi 118 mgN/dm³, azotu amonowego - 70,8

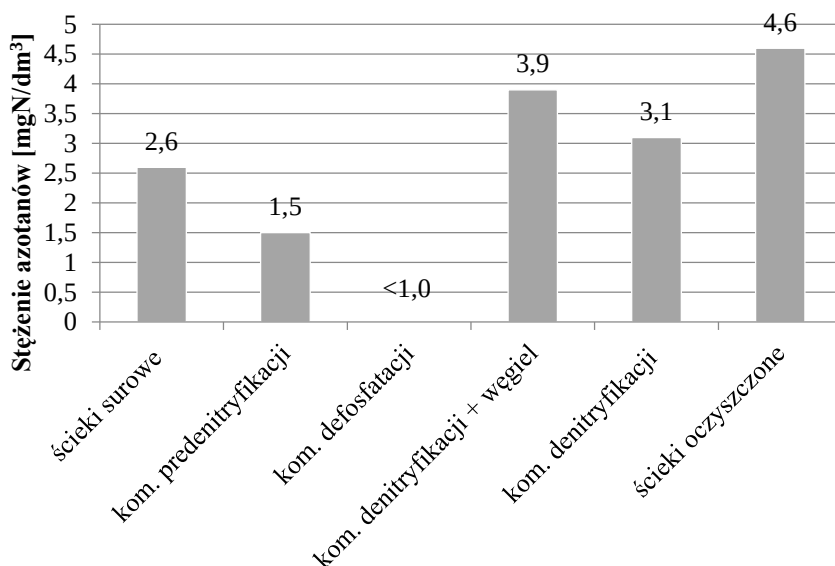
mgN/dm³, azotanów 2,6 mgN/dm³. Rozkład stężeń form azotu wzdłuż oczyszczalni ścieków przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Rozkład stężeń form azotu wzdłuż oczyszczalni ścieków

	N-NO ₃ [mgN/ dm ³]	N-NH ₄ [mgN/ dm ³]	N _{og} [mgN/ dm ³]
ścieki surowe	2,6	70,8	118
kom. predenitryfikacji	1,5	9,3	18
kom. defosfatacji	<1,0	23,8	32
kom. denitryfikacji + węgiel	3,9	2,7	14
kom. denitryfikacji	3,1	1,4	13
ścieki oczyszczone	4,6	0	9,4

Źródło: Opracowanie własne

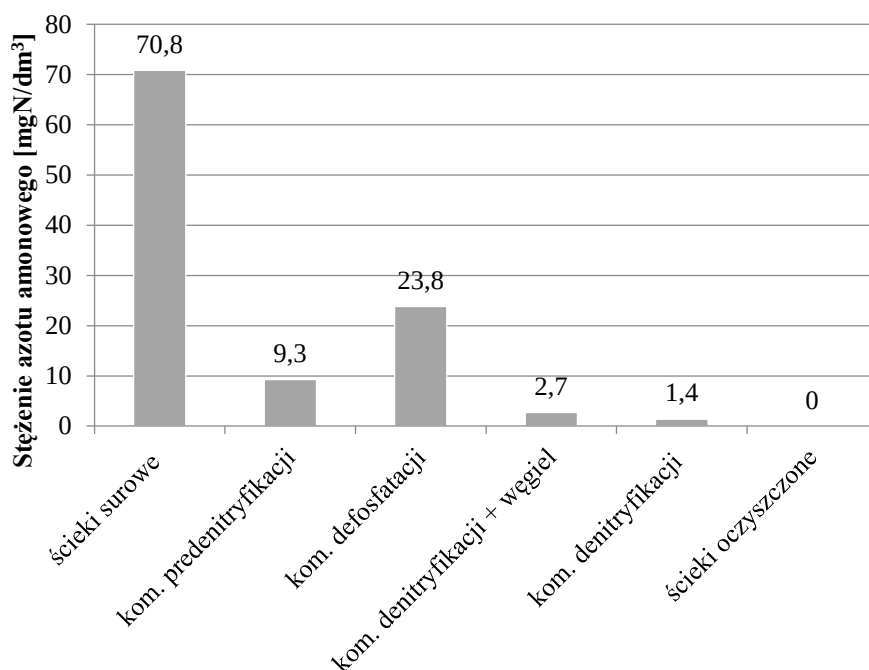
Na rysunku 1. przedstawiono stężenie azotanów w poszczególnych punktach poboru próbek. W ściekach surowych odnotowano stężenie azotanów wynoszące 2,6 mgN/dm³. W komorze predenitryfikacji stężenie azotanów maleje do 1,5 mgN/dm³. Najniższą ilość azotanów wynoszącą poniżej 1,0 mgN/dm³ odnotowano w komorze defosfatacji. W komorze denitryfikacji w miejscu dawkowania zewnętrznego źródła węgla zauważono nagły skok stężenia azotanów do 3,9 mgN/dm³. W dalszej części komory denitryfikacji ilość azotanów maleje o 0,8 mgN/dm³. W ściekach oczyszczonych stężenie azotanów jest wyższe w stosunku do stężenia w ściekach dopływających na oczyszczalnię o 2 mgN/dm³ osiągając stężenie 4,6 mgN/dm³ przed wylotem do odbiornika.



Rysunek 1. Stężenie azotanów w poszczególnych punktach poboru próbek

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunku 2. przedstawiono stężenie azotu amonowego w poszczególnych punktach poboru próbek. W ściekach surowych odnotowano stężenie azotu amonowego wynoszące aż $70,8 \text{ mgN/dm}^3$ - jest to najwyższa odnotowana ilość azotu amonowego ze wszystkich punktów pomiarowych. W komorze predenitryfikacji stężenie obniżyło się do $9,3 \text{ mgN/dm}^3$, natomiast w komorze defosfatacji ilość wzrosła o $14,5 \text{ mgN/dm}^3$. W komorze denitryfikacji w miejscu dawkowania zewnętrznego źródła węgla zauważono obniżenie stężenia azotu amonowego do $2,7 \text{ mgN/dm}^3$. W dalszej części komory denitryfikacji ilość azotu amonowego maleje osiągając stężenie $1,4 \text{ mgN/dm}^3$. W ściekach oczyszczonych nie odnotowano azotu amonowego.



Rysunek 2. Stężenie azotu amonowego w poszczególnych punktach poboru próbek

Źródło: Opracowanie własne

W komorze predenitryfikacji zaobserwowano obniżenie stężenia azotu ogólnego o 76,3%, azotu amonowego o 86,9% oraz azotanów (V) o 42,3%. Związki organiczne między komorą predenitryfikacji a defosfatacji uległy pobraniu przez mikroorganizmy i umożliwiły przemianę związków azotu, dzięki czemu stężenie azotanów (V) w ściekach uległo obniżeniu. W przypadku azotu amonowego nastąpił wzrost stężenia o 14,5 mgN/dm³ ze względu na niesprzyjające warunki prowadzenia nitryfikacji.

Zanim ścieki trafią do komory denitryfikacji, przechodzą proces nitryfikacji stąd widoczne jest obniżenie stężenia azotu amonowego między ściekami po tym procesie (23,8 mgN/dm³) a ściekami w komorze

denitryfikacji ($2,7 \text{ mgN/dm}^3$). Jest to również powód podwyższonej zawartości azotanów (V)

W komorze denitryfikacji, ponieważ ścieki bogate w ten związek są recyrkulowane z komory nityfikacji. W pewnej odległości od miejsca dawkowania węgla można zauważyć zachodzący proces denitryfikacji - obniżenie stężenia azotanów (V) o $0,8 \text{ mgN/dm}^3$. Prawdopodobnie bez dawkowania węgla stężenia byłyby dużo wyższe.

O skuteczności procesu usuwania azotu świadczą niskie stężenia w ściekach oczyszczonych. Spadek stężenia azotu amonowego do zera świadczy o efektywnym procesie nityfikacji. Zawartość azotu ogólnego ($9,4 \text{ mgN/dm}^3$) w ściekach oczyszczonych mieści się w normach ustanowionych przez polskie prawo w sprawie składu ścieków oczyszczonych [14]. Niskie stężenie azotanów (V) w ściekach oczyszczonych ($4,6 \text{ mgN/dm}^3$) jest efektem właściwie dobranych parametrów prowadzenia procesu denitryfikacji jak również dzięki dawkowaniu zewnętrznego źródła węgla. Przepływ ścieków przez część biologiczną oczyszczalni spowodował w niewielkim stopniu wzrost stężenia azotanów (V) w ściekach oczyszczonych, jednakże utrzymują się na niskim poziomie i nie ma potrzeby zwiększania dawki zewnętrznego źródła węgla co z kolei spowodowało by zwiększenie kosztów oczyszczalni ścieków.

5. Wnioski

1. Usuwanie związków azotu ze ścieków jest niezbędne w celu uniknięcia problemów z tytułu wprowadzenia ich do odbiornika.

2. Usuwanie związków azotu w oczyszczalni ścieków w Białymstoku jest prowadzone w komorach osadu czynnego gdzie zachodzą procesy nitryfikacji i denitryfikacji.
3. W ściekach oczyszczonych odnotowano stężenie azotanów wynoszące $4,6 \text{ mgN/dm}^3$, w przypadku azotu amonowego odnotowano 100% skuteczność usuwania tej formy azotu.
4. Niskie stężenie azotanów (V) w ściekach oczyszczonych zostało uzyskane dzięki dawkowaniu zewnętrznego źródła węgla.
5. Usuwanie zanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków w Białymstoku przebiega prawidłowo i jest zgodne z wymaganiami stawianymi przez polskie prawo.

Literatura:

1. Kalinowska E., Bonar G., Duma J.: *Zasady i praktyka oczyszczania ścieków*. Wyd. LEMTECH Konsulting, Kraków, 2005.
2. Henze M.: *Oczyszczanie ścieków: procesy biologiczne i chemiczne*. Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2000.
3. Klaczyński, E.: *Oczyszczalnia ścieków – biologiczne usuwanie azotu. Wodociągi - Kanalizacja*, 2013, nr 1, str. 24-25.
4. Partka J.: *Intensyfikacja procesu denitryfikacji poprzez dozowanie preparatu Brenntapplus VP1 – kolejne doświadczenia eksploatacyjne*. Materiały Konferencyjne II Seminarium Naukowo-Technicznego z cyklu biologiczne usuwanie związków biogennych. Optymalizacja usuwania azotu – doświadczenia krajowe i zagraniczne. Rozdział 9, Warszawa, 5-6 listopada, 2008.
5. Miksch K., Sikora J.: *Biotechnologia ścieków*. PWN, Warszawa, 2010.

6. Dinçer K., Kargi F.: *Effects of operating parameters on performances of nitrification and denitrification processes*. Bioprocess Engineering, 2000, nr 23 str. 75-80.
7. Raszka A.: *Bakterie nitryfikacyjne – fakty i mity*. Materiały Konferencyjne II Seminarium Naukowo–Technicznego z cyklu biologiczne usuwanie związków biogenych. Optymalizacja usuwania azotu – doświadczenia krajowe i zagraniczne. Rozdział 15, Warszawa, 5-6 listopada 2008.
8. Sadecka, Z., Mazurkiewicz, M.: *Warunki procesu denitryfikacji na przykładzie oczyszczalni w Kostrzynie nad Odrą*. Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska / Uniwersytet Zielonogórski, 2011, Nr 142 (22), str. 35-43.
9. Sadecka Z.: *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Wyd. Seidel-Przywecki Sp.. z o.o. Wydanie I. Warszawa. 2010.
10. Simson G.: *Intensyfikacja procesu denitryfikacji w Oczyszczalni ścieków w Białymstoku poprzez dozowanie preparatu Brenntaplus VPI jako zewnętrznego źródła węgla organicznego – doświadczenia eksploatacyjne (część 2)*. Forum Eksploatatora, 2009, nr 6, str. 49-52.
11. Simson G.: *Pierwsze doświadczenia – test technologiczny z zastosowaniem preparatu Brenntaplus VPI jako zewnętrzne źródło węgla organicznego do intensyfikacji procesu denitryfikacji w Białostockiej Oczyszczalni Ścieków*. Forum Eksploatatora, 2008, nr 6, str. 24-26.
12. Ignatowicz K., Kozłowski D.: *Intensyfikacja procesu denitryfikacji przy zastosowaniu preparatu Brenntaplus VPI jako zewnętrznego źródła węgla*. Rocznik Ochrona Środowiska, 2015, Tom 17, str. 25-50.

13. Kozłowski D.: *Intensyfikacja procesu denitryfikacji przy zastosowaniu preparatu Brenntaplus VP1*. Inżynieria Środowiska Młodym Okiem, 2012, nr 1, str. 89-92.
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. (Dz.U. 2014 poz. 1800).

mgr inż. Milena Kosiorek¹⁾
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa
Katedra Chemii Środowiska
ul. Michała Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn
¹⁾milenakosiorek@onet.pl

Szkodliwość ołowiu, kadmu i rtęci w żywieniu ludzi i zwierząt

*The importance of lead, cadmium and mercury in the diet
of humans and animals*

Słowa kluczowe: ołów, kadm, rtęć, zwierzęta, ludzie, gleba, żywienie

Keywords: lead, cadmium, mercury, animals, people, soil, nutrition

Streszczenie: Znaczenie mikroelementów jest bardzo istotne dla gospodarki żywieniowej roślin, zwierząt oraz człowieka. Istnieją również takie mikroelementy, które mogą spowodować szkodliwe skutki dla organizmów żywych. Toksyczność mikroelementów z znacznym stopniem zależy od stopnia skażenia, rodzaju organizmu narażonego, jego wieku, drogi wprowadzenia metali do organizmu, a także mechanizmu oddziaływania z pozostałymi metalami. Dzięki ich rozpoznaniu możliwe jest zmniejszenie szkodliwych skutków zdrowotnych, poprzez zastosowanie odpowiedniej metody ich usuwania. Ołów, kadm i rtęć pełnią istotną rolę w gospodarce żywieniowej żywych organizmów. Ich wchłanianie do organizmu ludzkiego i zwierzęcego następuje drogą oddechową, pokarmową oraz poprzez kontakt skórny. Najczęściej ulegają one akumulacji w takich organach jak: nerki, wątroba, płuca oraz mózg. Przekroczenie ich dopuszczalnej zawartości w żywym organizmie doprowadza jednak do pojawienia się wielu chorób, które często stają się powodem śmierci. Zbyt wysoka dawka ołowiu, kadmu i rtęci w żywym organizmie staje się najczęściej przyczyną zaburzeń pracy enzymów, procesów metabolicznych oraz neurologicznych. Metale te istotnie przyczyniają się także do powstania nowotworów oraz zmian genetycznych.

1. Wstęp

Pierwiastki śladowe są nieodłącznym elementem każdego ekosystemu [1, 2]. Wraz z rozwojem cywilizacji, zawartość metali ciężkich w środowisku glebowym, wodnym oraz powietrznym uległa istotnemu wzrostowi. Do głównych źródeł ich emisji zaliczane są spalarnie zakładów przemysłowych i odpadów, elektrociepłownie, działalność sektora mieszkaniowego i produkcyjnego, a także transport drogowy [3].

Masa właściwa metali ciężkich jest większa od $4,5 \text{ g/cm}^3$. Podczas reakcji chemicznych metale wykazują duże powinowactwo do oddawania elektronów, dzięki czemu dochodzi do powstania kationów. Pozostając w stanie stałym, bądź ciekłym odznaczają się bardzo dobrą przewodnością, zarówno cieplną jak i elektryczną oraz mają charakterystyczny kolor i połysk. Temperatura topnienia oraz wrzenia metali ciężkich jest bardzo wysoka. Pary metali są najczęściej jednoatomowe. Odznaczają się ciągliwością, kowalnością oraz właściwościami redukującymi [4, 5, 6].

Większość metali występująca w środowisku jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania każdego żywego organizmu, jednakże istnieją również takie które wykazują właściwości toksyczne. Na poziom toksyczności metalu w największym stopniu wpływa wielkość jego dawki wprowadzonej do organizmu. Zarówno zbyt mała, jak i zbyt wysoka dawka może skutkować pojawieniem się różnych chorób, w ostateczności doprowadzających do śmierci [3, 4]. Do metali odznaczających się bardzo wysokim stopniem potencjalnego zagrożenia zalicza się: kadm, ołów, rtęć, miedź i cynk; wysokim stopniem potencjalnego zagrożenia: żelazo, mangan i molibden; średnim stopniem potencjalnego zagrożenia: kobalt

i nikiel oraz niskim stopniem potencjalnego zagrożenia: cyrkon oraz stront [4]. Wśród metali ciężkich zaliczanych do tak zwanej trójki metali śmierci, zaliczany jest ołów, kadm oraz rtęć. Metale te wnikają do organizmu drogą oddechową, pokarmową oraz poprzez skórę. Po ich wniknięciu do organizmu ulegają akumulacji w różnych narządach [7]. Na wielkość akumulacji wpływa wiele czynników. Do głównych z nich należy: sposób wchłaniania, rodzaj diety, wielkość wchłoniętej dawki oraz szybkość jej usuwania z organizmu. Negatywne skutki chorobowe, wynikające z nagromadzenia się ołowiu, kadmu oraz rtęci w narządach żywych organizmów mogą ujawnić się nawet po kilkunastu latach od momentu ich wchłonięcia. Pierwsze objawy chorobowe są jednak najczęściej obserwowane zaraz po ich wprowadzeniu do organizmu [1].

Ze względu na zwiększający się z roku na rok stan zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi, utrzymanie dopuszczalnej zawartości metali w organizmie roślinnym, zwierzęcym oraz ludzkim przynosi wiele trudności [8]. W związku z powyższym, powinno się poświęcać coraz więcej uwagi nad opracowaniem nowych technik badawczych, które pozwoliłyby dokładnie określić stan zanieczyszczenia żywności, wody oraz powietrza. Istotne znaczenie pod tym względem, przypisywane jest analizom zawartości metali ciężkich występujących w roślinach oraz zwierzętach, które stanowią pierwsze ogniwo w łańcuchu pokarmowym. Działania te mogłyby istotnie wpłynąć nie tylko na podniesienie jakości spożywanego pokarmu ale również na znaczną poprawę stanu zdrowia człowieka [3].

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie występowania szkodliwych skutków działania ołowiu, kadmu oraz rtęci na organizm ludzki i zwierzęcy. Dodatkowo zostaną, również przedstawione główne

źródła zanieczyszczenia środowiska tymi metalami oraz sposoby ich wchłaniania do organizmu.

2. Szkodliwość ołowiu dla ludzi i zwierząt

Jednym z pierwiastków należących do szeroko rozpowszechnionych w środowisku glebowym, wodnym oraz powietrznym jest ołów. Głównym źródłem jego emisji jest transport drogowy, a także działalność przemysłowa (np. drukarnie, fabryki farb ołowianych i akumulatorów, zakłady obróbki rud ołowiu) [3, 4, 5]. Zanieczyszczenie środowiska ołowiem może również nastąpić w wyniku nieprawidłowo stosowanych pestycydów oraz nawozów (w szczególności nawozów fosforowych) [9].

Wchłanianie ołowiu przez człowieka następuje drogą oddechową, pokarmową oraz poprzez skórę [4, 5]. Około 50 % ołowiu unoszącego się w powietrzu może zostać wchłonięte poprzez drogi oddechowe, natomiast wraz z pokarmem do organizmu ludzkiego dostaje się go jedynie 10 % [5]. Istotny wpływ na intensywność wchłaniania ołowiu drogą pokarmową ma rodzaj stosowanej diety. Przykładem jest dieta posiadająca duże zawartości tłuszczu oraz białek, kwasu askorbinowego, cytrynowego lub witaminy D, które to znacznie przyspieszają wchłanianie omawianego pierwiastka z pokarmu [1]. W przypadku wniknięcia ołowiu poprzez skórę zostaje on transportowany drogą krwionośną do narządów, gdzie ulega akumulacji. Najwięcej ołowiu jest gromadzone w kościach, wątrobie oraz nerkach, jak również w zębach i paznokciach [10].

W wyniku nadmiernego nagromadzenia ołowiu w organizmie ludzkim może dojść do pojawienia się szkodliwych skutków

zdrowotnych. Do pierwszych oznak zatrucia ołowiem zaliczane są takie objawy jak: zmęczenie, znużenie, występowanie szarej obwódki wokół zębów, jak również porażenie mięśni. Znaczne zawartości ołowiu unoszącego się w powietrzu doprowadzają natomiast do pojawienia się ołowicy [4, 11]. Przekroczenie dopuszczalnej zawartości ołowiu w organizmie człowieka doprowadza do zaburzeń związanych z metabolizmem żelaza, powoduje anemię, a także doprowadza do zahamowania aktywności pracy enzymów [10]. Dodatkowo staje się on również przyczyną zaburzeń równowagi działania systemu nerwowego, doprowadzających do nieodwracalnych uszkodzeń mózgu, gdzie przy wysokich stężeniach ołowiu u dzieci zaobserwowano, między innymi takie objawy jak: zanik pamięci, agresja czy też trudności w nauce [12, 13, 14, 15, 16]. Toksyczność ołowiu przejawia się najczęściej u osób młodych, gdzie nie została w pełni wytworzona bariera krew-mózg [4]. Szkodliwość tego metalu przejawia się także u osób starszych. Przykładem są znacząco pomniejszone nerki, w których dochodzi do zmniejszenia tempa przepływu krwi oraz do zagęszczania i rozcieńczania moczu [7]. Zbyt wysoka zawartość ołowiu w organizmie człowieka przyczynia się do zaburzeń w funkcjonowaniu oraz budowie błon komórkowych, w szczególności jeśli chodzi o błony erytrocytów [17]. Krwinki czerwone odznaczają się bardzo wysokim powinowactwem do występującego ołowiu w krwioobiegu, a także dość istotną wrażliwością na występowanie uszkodzeń oksydacyjnych. Jony ołowiu posiadają tendencję do peroksydacji lipidów błonowych, co może stać się przyczyną zaburzeń integralności, funkcjonowania oraz przepuszczalności błon biologicznych [18, 19, 20, 21]. Zanieczyszczenie organizmu ołowiem staje się również przyczyną większego

prawdopodobieństwa pojawienia się nadciśnienia tętniczego, niedokrwienia serca, czy też udaru mózgu. W niektórych przypadkach może stać się przyczyną śmierci [5]. Wysokie zawartości ołowiu w organizmie człowieka wpływają również embriotoksycznie, czego wynikiem jest istotny spadek liczebności oraz wielkości płodów, a także wzrost śmiertelności noworodków [4]. Zbyt wysokie dawki ołowiu występujące w organizmie człowieka stają się także przyczyną chorób nowotworowych [10].

Podobnie jak u ludzi wchłanianie ołowiu przez zwierzęta odbywa się drogą oddechową, pokarmową oraz poprzez skórę [9]. Zwierzęta mogą pobierać ołów nie tylko z zielonką, ale również i z glebą, jaka dostaje się wraz z pokarmem do ich organizmów [9]. Najczęstszą przyczyną jest zabrudzona trawa, zbiór roślin z korzeniami lub kiszonki. Owce, w przeciągu jednego dnia zjadają z trawą nawet 300 g gleby, natomiast kury zaledwie 3 g. Podobny problem dotyczy również kóz, koni oraz bydła, które to razem z paszą oraz wodą konsumują znaczące ilości gleby [1]. Po wchłonięciu ołowiu do organizmu zwierzęcego ulega on akumulacji w nerkach oraz wątrobie [22]. Jego znaczne zawartości są gromadzone również w mięśniach [23]. Znaczne zawartości ołowiu zostały stwierdzone w najdłuższym mięśniu grzbietu oraz dwugłowym mięśniu uda, zarówno u kóz jak i owiec pochodzących z okolic Rzeszowa [23]. Istotne zawartości ołowiu zostały także odnotowane w mięśniach kur pochodzących z województwa lubuskiego [24].

Przekroczenie dopuszczalnej zawartości ołowiu w organizmie zwierzęcym, podobnie jak u człowieka, przynosi szkodliwe skutki zdrowotne. Do głównych objawów zalicza się zmiany anatomopatologiczne jakie występują w narządach zewnętrznych oraz

w tkankach, a także w układzie wydalniczym, kostnym oraz naczyniowym [25]. Zbyt wysoka zawartość ołowiu w organizmie zwierząt prowadzi również do pojawienia się anemii oraz zahamowania procesów wzrostowych. Ołów wykazuje działanie rakotwórcze, które przejawia się występowaniem zarówno łagodnych jak i złośliwych nowotworów. Najczęstszym miejscem ich występowania są nerki [4]. Ołów wpływa również na powstawanie guzów gruczołów, służących wydzielaniu wewnętrznemu oraz gruczołów płuc. Poza działaniem rakotwórczym ołów wykazuje również działanie mutagenne. Potwierdzają to między innymi badania wykonane na myszach, gdzie po dostarczeniu ołowiu do ich organizmu została uszkodzona budowa leukocytów. Pojedyncza jak i złożona ekspozycja ołowiu występującego w małych dawkach u szczurów pobudza peroksydację lipidów oraz wpływa na obniżenie ilości lipidów występujących w formie utlenionej [26]. Występowanie ołowiu w powietrzu wpływa również na ilość ołowiu znajdującą się w mleku krów. Na terenie przemysłowym Górnego Śląska zawartość ołowiu występującego w mleku krowim występowała na poziomie 0,042 mg/kg. Mleko krów, które znajdowały się na terenie Dolnego Śląska (uznanego za teren czystszy od Górnego Śląska), zawierało go prawie o połowę mniej [27]. Ołów wpływa toksycznie na aktywność enzymów, a także na właściwości białek w komórce. Efektem jest destabilizacja przebiegu procesów metabolicznych (metabolizm anaboliczny oraz energetyczny). Dodatkowo ołów wpływa na tworzenie wolnych rodników tlenowych. W dużej mierze przyczynia się także do powstania stresu oksydacyjnego, czego wynikiem są liczne uszkodzenia wewnątrzkomórkowe oraz powstanie wielu dysfunkcji [28, 29].

3. Szkodliwość kadmu dla ludzi i zwierząt

Szerokie zastosowanie kadmu w procesach technologicznych wykorzystywanych w przemyśle oraz rolnictwie, doprowadziło do jego wysokich akumulacji w środowisku. Emisja kadmu następuje najczęściej podczas wytwarzania stabilizatorów tworzyw sztucznych, barwników, czy też prętów kadmowych. Poza tym, zostaje on również uwalniany podczas produkcji sztucznych ogni, farb fluorescencyjnych oraz baterii niklowych alkalicznych. Istotne źródło zanieczyszczenia środowiska kadmem zostało stwierdzone, także w wyniku nieprawidłowo stosowanych nawozów mineralnych (w szczególności superfosfatów). Nawozy te mogą być zanieczyszczone kadmem od 10 do nawet 100 mg/kg [30]. Znaczne ilości kadmu uwalniane są również ze ściekami pochodzącymi z zakładów produkcyjnych, hut metali oraz ze spalarni węgla [32].

Do organizmu człowieka kadm najczęściej dostaje się drogą pokarmową i oddechową. [31, 32]. Przyjmuje się, że wydajność wchłaniania kadmu przez przewód pokarmowy wynosi od 4 do 6 %, natomiast przez płuca wynosi ona od 5 do 20 %. Duże ilości kadmu gromadzone są w wątrobie oraz nerkach, gdzie wiązane są z metalotioneliną [30, 10]. Stwierdzono, że od 40 do nawet 80 % kadmu zajmowane jest przez pulę ustrojową. Stwierdzono, że zawartość kadmu w organizmie człowieka zwiększa się wraz z wiekiem. Czas połowicznego rozpadu kadmu w organizmie człowieka mieści się w granicach od około 20 do 30 lat [4].

Jednym z objawów wynikających z nadmiernej akumulacji kadmu w nerkach jest zbyt częste wydalenie niskocząsteczkowych białek w moczu [30]. Nagromadzenie kadmu w nerkach doprowadza również

do zwiększenia prawdopodobieństwa wystąpienia kamicy nerkowej. Czynność nerek zostaje osłabiona, przez co zmniejsza się szybkość procesu przesączania kłębuszkowego [4]. Nadmiar kadmu powoduje również pojawienie się choroby nadciśnieniowej, sercowo-naczyniowej oraz zaburzeń w metabolizmie witaminy D i wapnia. Przekroczenie dopuszczalnej dawki kadmu w organizmie człowieka doprowadza również do wystąpienia kruchości oraz łamliwości kości [33]. Ostre zatrucia organizmu ludzkiego są rzadko spotykane, jednakże w przypadku ich wystąpienia dochodzi do ogólnego osłabienia organizmu, wysokiej temperatury ciała oraz problemów z oddychaniem. Poza tym, może również dojść do pojawienia się obrzęków pęcherzyków płucnych oraz zapalenia błony śluzowej gardła i nosa, czy też niewydolności oddechowej, która najczęściej prowadzi do zgonu [4]. Do najbardziej typowych chorób charakterystycznych dla przekroczeń zawartości kadmu w płucach zaliczana jest rozedma płuc, zwłóknienia oraz choroba obturacyjna przewlekła [34]. Zalicza się do nich również obrzęk pęcherzyków płucnych, zapalenie błony śluzowej gardła i nosa, a także pojawienie się niewydolności oddechowej [4]. Zdecydowanie częściej dochodzi do zatruc, które ujawniają się po długim czasie od momentu wchłonięcia kadmu do organizmu [30, 32]. Pojawienie się zatruc ostrych, jak i przewlekłych będących wynikiem nagromadzenia wysokich zawartości kadmu w organizmie człowieka potwierdzają również badania [10]. Wysokie zawartości kadmu w organizmie doprowadzają także do powstania nowotworów, które najczęściej umiejscawiają się w płucach. Kadm wykazuje również duże powinowactwo do grup tiolowych, jakie występują w enzymach oraz innych białkach. Powinowactwo to jest również stwierdzone w zastępowaniu cynku, które zawierają ten

mikroelement w budowie danego enzymu, czego wynikiem jest zaburzenie ich pracy. Zbyt wysokie zawartości kadmu w organizmie człowieka doprowadzają również do powstania chorób krążenia [4, 10]. Kadm wykazuje także działanie mutagenne oraz genotoksyczne, zaś w wyniku przewlekłego oddziaływania wpływa na zmiany w układzie immunologicznym [30]. Zbyt wysokie zawartości kadmu w organizmie człowieka istotnie wpływają na układ wydalniczy. Poza tym, kadm posiada właściwości embriotoksyczne, które przejawiają się jako niedokrwistość niedobarwliwa, czy też zwyrodnieniami mięśnia sercowego. Działanie embriotoksyczne kadmu uwidacznia się również we przedwczesnym porodach, gdzie narodzone dzieci wykazują niską wagę, bądź też mają zaburzenia węchowe [4].

Wysokie zawartości kadmu występującego w środowisku powodują również występowanie szkodliwych skutków zdrowotnych u zwierząt [34]. Do organizmu zwierzęcia kadm wprowadzany jest zarówno z wdychanym powietrzem, pożywieniem jak i wodą [9]. Toksyczność działania kadmu jest uzależniona w głównej mierze od gatunku zwierzęcia, dawki oraz związku kadmu, a także od czasu w jakim dane zwierzę było narażone na ten czynnik [34]. Wpływ na toksyczność kadmu ma również wiek, płeć, a także stan fizjologiczny zwierzęcia [35]. Kadm w organizmie zwierzęcym w największym stopniu gromadzi się w nerkach oraz wątrobie, gdzie jego udział osiąga nawet 70 % [9, 35]. W wyniku wchłonięcia kadmu wraz z powietrzem, bądź przez przewód pokarmowy dochodzi do tworzenia kompleksów z białkami, skąd jest transportowany a następnie deponowany głównie do nerek i wątroby. Wysokie zawartości kadmu są również odnotowywane w mięsie, nerkach oraz wątrobie koni [36]. W wyniku przeprowadzonych statystyk

zawartość omawianego pierwiastka w nerkach i wątrobie koni, pochodzących z województw znajdujących się na południu Polski była znacznie wyższa, niż w organach zwierząt pochodzących z pozostałych województw. Znaczne zawartości kadmu akumulują się również w kościach, jelitach oraz jądrach zwierząt [35]. Największym narażeniem na toksyczność kadmu odznacza się bydło, owce i dzikie zwierzęta. Głównym powodem wpływającym na wysoki stopień narażenia tych zwierząt jest dominujący udział pasz w ich pożywieniu. Należą do nich w szczególności siano, kiszonki lub trawa. Trzoda chlewna wraz z drobiem nie są tak wysokim stopniem narażone na toksyczność kadmu, ze względu na duży udział ziarna zbóż w ich pożywieniu. Ziarno zbóż odznacza się znacznie mniejszą tendencją do kumulacji kadmu od wyżej wymienionego pożywienia dzikich zwierząt, owiec oraz bydła [9].

Do najbardziej typowych objawów wynikających z występowania wysokich zawartości kadmu w organizmach zwierzęcych są zaburzenia pracy nerek. Kadm doprowadza do przemian w kanalikach nerkowych, doprowadzając do białkomoczu, aminoacydurii, glukozurii oraz zmian histopatologicznych [34]. Kadm ma wpływ na znaczne zmniejszenie potencjału tkanki krwiotwórczej nerki główowej jednego z powszechnie występujących gatunków ryb jakim jest karp. Poza tym jest on również odpowiedzialny za powstanie nieodwracalnych uszkodzeń wątroby czy też płuc [37]. Przy ostrych zatruciach kadmem w największym stopniu zostaje narażona wątroba, natomiast przy zatruciach przewlekłych – nerki [9]. Zbyt wysoka dawka kadmu w organizmie zwierzęcym staje się przyczyną osteoporozy oraz anemii [9, 35]. Poza tym, zostało również stwierdzone zaburzenie równowagi między zawartością występującego w organizmie wapnia i fosforu,

co tym samym wpływa na nieprawidłową pracę nerek. Nadmierna zawartość kadmu w organizmie zwierząt może spowodować uszkodzenia receptorów węchowych w ostateczności doprowadzając do całkowitej utraty węchu. Kadm działa toksycznie również na mózg [26]. Po podaniu małych dawek kadmu przy ekspozycji pojedynczej oraz złożonej dochodzi do pobudzenia peroksydacji lipidów, a także do istotnej aktywacji wybranych mechanizmów układu antyoksydacyjnego, doprowadzających do utlenienia form lipidowych.

4. Szkodliwość rtęci dla ludzi i zwierząt

Do metali zaliczanych do tak zwanych metali śmierci, poza wyżej omówionym ołowiem i kadmem, zaliczana jest również rtęć [38, 39]. W środowisku przyrodniczym występuje zarówno w stanie metalicznym, jak również w postaci połączeń z innymi związkami [40]. Największe zagrożenie rtęcią dla środowiska stwarza amalgamat, który jest wykorzystywany w stomatologii, zaś największe zagrożenie zawodowe jest spowodowane oparami tego pierwiastka, które wydobywają się w miejscach produkcji chloru. Rtęć była wykorzystywana do produkcji farb, kosmetyków, leków, luster, barometrów, lamp rtęciowych, świetlówek oraz termometrów. Istotne zawartości rtęci są również wykorzystywane w górnictwie oraz hutnictwie [41]. Wysokie emisje rtęci odnotowuje się podczas wydobywania oraz przerobu rud cynobrowych oraz podczas wytwarzania ługu metodą elektrolityczną [42]. Rtęć jest również wykorzystywana do produkcji środków ochrony roślin. Znaczne ilości rtęci wykorzystuje się w przemyśle drzewnym oraz papierniczym [38]. Głównym źródłem narażenia na toksyczność rtęci metalicznej są wypełnienia amalgamatowe oraz powietrzne, natomiast rtęci występującej

w formie związków nieorganicznych - głównie żywność i woda, zaś metylortęci – owoce morza oraz ryby [43]. Występowanie wysokich zawartości rtęci w środowisku jest również skutkiem składowania oraz spalania odpadów komunalnych [44], a także spalania węgla i ropy naftowej [36].

Najczęstszą drogą wchłaniania rtęci do organizmu człowieka jest droga oddechowa, pokarmowa oraz poprzez skórę [37]. Wchłanianie rtęci drogą oddechową zachodzi najrzadziej, gdyż sole tego pierwiastka występujące w temperaturze pokojowej nie posiadają właściwości lotnych. Największym stopniem narażenia zatrucia rtęcią występującą w stanie gazowym obciążeni są pracownicy zakładów, w których stosowana jest rtęć w procesie produkcyjnym. Rtęć najczęściej akumuluje się w nerkach, wątrobie oraz płucach [41]. Stopień wchłaniania metylortęci w przewodzie pokarmowym wynosi 95 %, rtęci nieorganicznej 7 %, zaś rtęci atomowej niespełna 0,01 %. Przez płuca może zostać wchłonięte około 80 % par rtęci atomowej [43].

Występowanie rtęci w organizmie człowieka wywołuje szkodliwe skutki zdrowotne. Wchłonięcie rtęci drogą pokarmową doprowadza do pojawienia się bólu w klatce piersiowej, zapalenia przewodu pokarmowego, zapalenia śluzówek, zapaleń skórnych oraz przebarwień występujących na paznokciach. W przypadku wystąpienia zatruc przewlekłych tym metalem dochodzi do znacznego uszkodzenia nerek, które najczęściej przejawia się poliurią lub białkomoczem [45, 46, 47]. Rtęć po dostaniu się do organizmu szkodliwie wpływa również na układ nerwowy oraz układ sercowo-naczyniowy [41]. W przypadku zatruc ostrych uszkodzeniu ulega natomiast ośrodkowy układ nerwowy, dochodzi do pojawienia się zapalenia oskrzeli i oskrzelików oraz

do śródmiąższowego zapalenia płuc. W następnej kolejności dochodzi do wystąpienia krwotocznego zapalenia jelit, odwodnienia organizmu, niewydolności krążenia oraz pojawienia się zapalenia błony śluzowej jamy ustnej. W przypadku zatruc przewlekłych omawianym pierwiastkiem, do pierwszych objawów zalicza się drżenie ciała, zapalenie dziąseł, któremu towarzyszy pojawienie się rąbka w kolorze niebieskofioletowym, a także odczucie metalicznego smaku w ustach. Poza tym mogą również wystąpić biegunki, zamiany skórne oraz znaczne uszkodzenia błon śluzowych. Często spotykane są zaburzenia umysłowe przejawiające się halucynacjami, delirium lub myślami samobójczymi. Zbyt wysoka dawka rtęci w organizmie człowieka wpływa również na osłabienie ostrości wzroku, częstymi bólami głowy czy też wystąpieniem białkomoczu. Rtęć wpływa również na pojawienie się niezdolności ruchów, anemii, a nawet uszkodzenie słuchu. U mężczyzn rtęć wpływa na zmniejszenie ruchliwości plemników, natomiast w przypadku kobiet przyczynia się do wystąpienia zaburzeń menstruacyjnych, problemów z zajściem w ciążę, a także na pojawienie się zmian neuropatologicznych zarówno u płodów jak i noworodków [45]. Rtęć powoduje problemy w aktywności czynników, które wpływają na stopień krzepliwości krwi. Rtęć ma również wpływ na zmiany w strukturze fibryny, która w znacznym stopniu przyczynia się do tworzenia ognisk przerzutowych podczas chorób nowotworowych [48].

Toksyczne oddziaływanie rtęci zostało również stwierdzone w przypadku zwierząt. Największe ilości tego metalu do organizmu zwierzęcego wprowadzane są drogą pokarmową. Po wnikięciu rtęci do organizmu pierwiastek ten ma zdolność do przenikania przez wszystkie bariery wewnątrz - ustrojowe. Wielkość akumulacji rtęci w głównej

mierze jest uzależniona od rodzaju spożywanego przez dane zwierzę pokarmu. Omawiany metal odznacza się dużym powinowactwem do kumulowania się w nerkach, wątrobie oraz mózgu [10, 49].

Obecność rtęci w układzie nerwowym zwierząt może istotnie przyczynić się do zaburzeń wzrokowych oraz ruchowych. Poza tym, rtęć wpływa również na orientację przestrzenną ptaków [50]. Toksyczność rtęci jest uzależniona od wieku danego zwierzęcia oraz od rodzaju spożywanej diety [51]. Znaczne zawartości rtęci znajdują się w mące rybniej istotnie różniącej się od pozostałych pasz znajdujących się na rynku [52]. Poza tym, stwierdza się duże powinowactwo do kumulacji rtęci w mięsie oraz mleku [53]. Badania statystyczne wykazują, że nerki koni pochodzące z południa naszego kraju posiadały prawie 8 razy więcej rtęci, niż w ich wątrobie. Poza tym wartości te również znacząco odbiegały od zawartości rtęci występujących w tych samych organach koni pochodzących z pozostałych województw, gdzie potencjalne zanieczyszczenie środowiska rtęcią było znacznie mniejsze [53]. Rtęć w organizmie zwierzęcym oddziałuje nefrotoksycznie oraz neurotoksycznie. Dodatkowo posiada właściwości alergizujące oraz mutagenne. Po wprowadzeniu rtęci do organizmu zwierzęcego zostaje zaburzona praca układu nerwowego oraz mięśniowego. Rtęć wykazuje wysokie powinowactwo w stosunku do grup sulfhydrylowych, aminowych i karboksylowych, a także aminokwasów, co skutkuje zablokowaniem funkcji biochemicznych tych związków. Działanie enzymów i białek również zostaje zaburzone [51].

5. Wnioski

1. Zanieczyszczenie środowiska ołowiem, kadmem i rtęcią ma pochodzenie naturalne jak i antropogeniczne.
2. Ołów, kadm oraz rtęć wykazują wysoki stopień toksyczności w stosunku do organizmu ludzkiego jak i zwierzęcego.
3. Wchłanianie ołowiu, kadmu i rtęci do organizmu ludzkiego i zwierzęcego następuje drogą oddechową, pokarmową oraz poprzez skórę.
4. Omawiane metale wykazują wysokie powinowactwo do kumulacji w takich organach jak: nerki, wątroba, płuca oraz mózg, przez co wywołują zaburzenia w prawidłowym funkcjonowaniu organizmów żywych.

Literatura:

1. Staniak S.: *Źródła i poziom zawartości ołowiu w żywności*, Polish Journal of Agronomy, nr 19, 2014, str. 36-45.
2. Staszowska A., Skąlecki P., Florek M., Litwińczuk A.: *Wpływ gatunku i środowiska życia ryb na zawartość ołowiu oraz oszacowanie jego pobrania z tkanki mięśniowej*, Żywność-Nauka-Technologia-Jakość, nr 6(91), 2013, str. 60-68.
3. Kondej D.: *Metale ciężkie-korzyści i zagrożenia dla zdrowia i środowiska*, Bezpieczeństwo Pracy, nr 2, 2007, str. 25-27.
4. Ociepa-Kubicka A., Ociepa A.: *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 15 nr 2, 2012, str. 169-180.

5. Krzywy I., Krzywy E., Pastuszek-Gabinowska M., Brodkiewicz A.: *Ółów – czy jest się czego obawiać*, Annales Academiae Medicae Stetinensis, nr 56(2), 2010, str. 118-128.
6. Żurek G.: *Rośliny alternatywne w fitoekstrakcji metali ciężkich z obszarów skażonych*, Problemy Inżynierii Rolniczej, nr 3, 2009, str. 83-89.
7. Wilk A., Kalisińska E., Różański J., Łanocha N.: *Kadm, ołów i rtęć w nerkach człowieka*, Medycyna Środowiskowa, nr 16(1), 2013, str. 75-81.
8. Kaszubkiewicz J., Kawałko D.: *Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach i roślinach na terenie powiatu Jeleniogórskiego*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 40, 2009, str. 177-189.
9. Węglarzy K.: *Metale ciężkie – źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko*, Wiadomości Zootechniczne, nr R. XLV, 2007, str. 31-38.
10. Lityński T., Jurkowska H.: *Żyzność gleby i odżywanie się roślin*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1982, str. 1-643.
11. Dobrakowski M., Kiełtucki J., Wyparło-Wszelaki M.: *Wpływ przewlekłego zatrucia ołowiem na zmiany patofizjologiczne w układzie pokarmowym oraz interakcje ołowiu z wybranymi mikroelementami*, Medycyna Środowiskowa, nr 16(3), 2013, str. 42-46.
12. Durska G.: *Stężenie ołowiu I kadmu w organizmie kobiet rodzących i noworodków oraz ocena ich wpływu na rozwój fizyczny dziecka*, Annales Academiae Medicae Stetinensis, nr 47, 2001, str. 49–60.
13. Bellinger D., Leviton A., Allred E., Rabinowitz M.: *Pre- and postnatal lead exposure and behavior problems in school -aged children*, Environmental Research, nr 66 (1), 1994, str. 12–30.

14. Dietrich K. N., Succop P. A., Bornschein R. L., Krafft K. M., Berger O., Hammond P. B. et al: *Lead exposure and neurobehavioral development in later infancy*, Environmental Health Perspectives, nr 89, 1990, str. 13–19.
15. Schwartz B. S., Stewart W. F.: *Different associations of blood lead, meso 2,3-dimercaptosuccinic acid (DMSA)-chelatable lead, and tibial lead levels with blood pressure in 543 former organolead manufacturing workers*, Archives of & Environmental Health, nr 55 (2), 2000, str. 85–92.
16. Szkup-Jabłońska M., Karakiewicz B., Grochanas E., Jurczak A., Zaremba-Pechmann L., Rotter I., Nowak-Starz G., Samochowiec J.: *Wpływ poziomu ołowiu we krwi na powstawanie utrudnień w funkcjonowaniu społecznym dzieci z zaburzeniami zachowania*, Psychiatria Polska, t. XLV nr 5, 2011, str. 713-722.
17. Chlebda E., Antonowicz-Juchniewicz J., Andrzejak R.: *Wpływ ekspozycji zawodowej na ołów i arsen na stężenie karotenoidów w surowicy u pracowników huty miedzi*, Medycyna Pracy, nr 55(5), 2004, str. 389-401.
18. Gurer H., Ercal N.: *Can antioxidants be beneficial in the treatment of lead poisoning ?* Free Radical Biology Medicine, nr 29, 2000, str. 927–945.
19. Hsu P. C., Guo Y. L.: *Antioxidant nutrients and lead toxicity*. Toxicology, nr 180, 2002, str. 33–44.
20. Stohs S.J., Bagchi D.: *Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions*. Free Radical Biology Medicine, nr 18, 1995, str. 321–336.
21. Skoczyńska A.: *Peroksydacja lipidów w toksycznym działaniu ołowiu i kadmu*. Medycyna Pracy, 48, 1997, str. 197–203.

22. Labudda M.: *Hepatoksyczność ołowiu – wybrane aspekty patobiochemii*, Medycyna Pracy, nr 64(4), 2013, str. 565-568.
23. Krupa J., Kogut B.: *Zawartość kadmu i ołowiu w mięśniach, wątrobie i nerkach kóz i owiec z okolic Rzeszowa*, Żywność Nauka Technologia Jakość, nr 1(22), 2000, str. 109-115.
24. Kołodziej P.: *Skażenie metalami toksycznymi żywności pochodzenia zwierzęcego*, Gospodarka Mięsna, nr 3, 1997, str. 54-55.
25. Duma P., Pawlos M., Rudy M.: *Zawartość metali ciężkich w wybranych produktach spożywczych województwa podkarpackiego*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, nr XLI 1, 2012, str. 94-100.
26. Kaczmarek-Wdowiak B., Andrzejak R., Skoczyńska A., Młynek V.: *Wpływ przewlekłego zatrucia ołowiem i kadmem na peroksydację lipidów w mózgach szczurów*, Medycyna Pracy, nr 55(5), 2004, str. 403-410.
27. Bakula S., Pietrzak-Fiećko R., Tońska E., Gałkowska M., Miciński J.: *Porównanie zawartości kadmu i ołowiu w mleku różnych gatunków zwierząt*, Nauki Inżynierskie i Technologie, nr 3(10), 2013, str. 9-17.
28. Kaczor M. B.: *Zmiany zachodzące w organizmie płazów pod wpływem jonów ołowiu*, Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów, nr 5(2), 2012, str. 41-55.
29. Siwek M.: *Rośliny w skażonym metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Część II. Mechanizmy dotoksykacji i strategie przystosowania roślin do wysokich stężeń metali ciężkich*, Wiadomości Botaniczne, nr 52(3-4), str. 7-23.
30. Czeczot H., Skrzycki M.: *Kadm – pierwiastek całkowicie zbędny dla organizmu*, Postępy Higieny Medycyny Doświadczalnej, nr 64, 2010, str. 38-49.

31. Czeczot H., Majewska M.: *Kadm – zagrożenia i skutki zdrowotne*, Toksykologia, t.66 nr 4, 2010, str. 243-250.
32. Krzywy I., Krzywy E., Peregud-Pogorzelski J., Łuksza K., Brodkiewicz A.: *Kadm – czy jest się czego obawiać*, Annales Academiae Medicae Stetinensis, nr 57(3), 2011, str. 49-63.
33. Maciołek H., Zielińska A., Domarecki T.: *Oddziaływanie geobiologiczno-chemiczne kadmu i ołowiu na środowisko przyrodnicze*, JEcoHealth, nr 17(2), 2013, str. 63-71.
34. Jakubowski M.: *Kadm i jego związki nieorganiczne – w przeliczeniu na Cd. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego*, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, nr 2(72), 2012, str. 111-146.
35. Bonda E., Włostowski T., Krasowska A.: *Metabolizm i toksyczność kadmu u człowieka i zwierząt*, Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych, t 56 nr1-2, 2007, str. 87-97.
36. Żebrowska-Rasz H.: *Chemiczne skażenia zwierząt i żywności pochodzenia zwierzęcego*, Biuro Studiów i Ekspertyz, Kancelaria Sejmu Biuro Studiów i Ekspertyz, Wydział Analiz Ekonomicznych i Społecznych, nr 47, 1992, str. 1-19.
37. Kondera E.: *Wpływ kadmu i miedzi na aktywność krwiotwórczą nerki głowowej karpia*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 48, 2011, str. 143-150.
38. Kłys M.: *Z rtęcią (i...) przez stulecia*, Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii, nr LX, 2010, str. 298-307.
39. Kopeć M., Gondek K.: *Zawartość rtęci w roślinach górskiego użytku zielonego (czarny Potok) po 40 latach zróżnicowanego nawożenia mineralnego*, Inżynieria Ekologiczna, nr 21, 2009, str. 7-14.

40. Król A., Krasieńska A., Kukulska-Zajac E.: *Rtęć w środowisku – najnowsze wytyczne związane z gospodarowaniem zasobami rtęci*, Chemik, nr 68(11), 2014, str. 973-978.
41. Cyran M.: *Wpływ środowiskowego narażenia na rtęć na funkcjonowanie organizmu człowieka*, Medycyna Środowiskowa, vol. 16 nr 3, 2013, str. 55-58.
42. Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M.: *Pary rtęci i jej związki nieorganiczne*, Podstawy i Metody oceny Środowiska Pracy, nr 3(65), 2010, str. 85-149.
43. Brodzka R., Trzcinka-Ochocka M.: *Rtęć we włosach – wskaźnik narażenia środowiskowego*, Medycyna Pracy, nr 60(4), 2009, str. 303-314.
44. Florencka N., Wojtanowicz P.: *Pionowy rozkład zawartości rtęci w wybranych profilach glebowych w rejonie Alwernii*, Inżynieria Środowiska, t. 11 z. 2, 2006, str. 161-169.
45. Lisowski P.: *Rtęć w tkankach i narządach krzyżówki (Anas platyrhynchos L.) oraz lisa (Vulpes vulpes L.) pochodzących z okolic Szczecina*, Rozprawa doktorska, Akademia Podlaska Wydział Przyrodniczy, 2009, str. 1-109.
46. Langauer-Lewowicka H., Zajac-Nędza M.: *Rtęć*. [w] Choroby zawodowe, Wydawnictwo PZWL, Warszawa, 2001.
47. Langauer-Lewowicka H., Zajac-Nędza M.: *Zmiany w układzie nerwowym w przewlekłym zawodowym zatruciu rtęcią metaliczną*, Neurologia i Neurochirurgia Polska, nr 5, 1997, str. 905-913.
48. Pawlicka H., Michalska M., Kozakiewicz M., Michalski Ł., Arkuszewski P.: *Ocena wybranych parametrów krzepnięcia krwi*

- u szczurów po ich ekspozycji na rtęć uwolnioną z amalgamantów*, Czasopismo Stomatologiczne, nr LX 3, 2007, str. 156-161.
49. Szumiło E., Fila G., Szubska M., Meissner W., Bełdowska M., Falkowska L.: *Rtęć w mewach srebrzystych (Larus argentatus) zimujących nad Zatoką Gdańską*. Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2010, str. 109-114.
50. Kalisińska E., Dziubak K.: *Rtęć u gągoła Bucephala Clangula z Zalewu Szczecińskiego*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 31, 2007, str. 404–409.
51. Albińska J., Góralski J., Szynkowska M. I., Leśniewska E., Paryjczak T.: *Rtęć w tuszach zwierząt łownych pochodzących z terenu województwa łódzkiego*, Ochrona Środowiska, t. 13, 2011, str. 525-540.
52. Panasiuk D., Pacyna J. M., Głodek A., Pacyna E. G., Sebsta L., Rutkowski T.: *Analiza kosztów i korzyści dla zdrowia ludzkiego i środowiska związanych z redukcją emisji rtęci w Polsce. Etap I. Szacowanie kosztów zanieczyszczenia rtęcią dla scenariusza status-quo*, Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej na zamówienie Ministra Środowiska, Katowice, 2009, str. 1-73.
53. Duma P., Pawlos M., Rudy M.: *Zawartość metali ciężkich w wybranych produktach spożywczych województwa podkarpackiego*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, nr XLV, 2012, str. 94-100.

mgr inż. Milena Kosiorek¹⁾
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Kształtowania
Środowiska i Rolnictwa
Katedra Chemii Środowiska
ul. Michała Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn
¹⁾milenakosiorek@onet.pl

Znaczenie cynku, miedzi, molibdenu i manganu w uprawie roślin

*The importance of zinc, copper, molybdenum and manganese
in crop production*

Słowa kluczowe: *cynk, , miedź, molibden, mangan, gleba, rośliny uprawne, ochrona
zdrowia, człowiek*

Keywords: *zinc, copper, molybdenum, manganese, soil, crops plant, protection of
health, human*

Streszczenie: Znaczenie cynku w uprawie roślin jest w głównej mierze związane z jego niezbędnością podczas zachodzenia reakcji enzymatycznych. Jego istotne znaczenie jest również przypisywane podczas reakcji fosforowych oraz syntezy auksyn jakie zachodzą w roślinie. Jednym z czynników mających wpływ na niedobór tego mikroelementu w roślinie ma intensywność oświetlenia, gdyż przy jego niedostatecznej ilości występuje jego niedobór. Kolejnym z omawianych pierwiastków jest miedź, która pełni istotne funkcje fizjologiczne w roślinie. Obecność miedzi jest niezbędna w składzie enzymów oraz syntezie białek. Jednym z objawów niedoboru miedzi jest chloroza oraz utrata wigoru rośliny. Poza cynkiem oraz miedzią równie istotne znaczenie dla rozwoju roślin uprawnych jest przypisywane molibdenowi, w szczególności pod względem redukcji zawartości azotanów czy też azotu występującego w formie elementarnej. Molibden jest niezbędny dla roślin również pod względem syntezy kwasu askorbinowego. Intensywność fotosyntezy przy obecności molibdenu jest znacznie większa. Przy niedoborze tego pierwiastka zaczynają pojawiać się przebarwienia oraz zmiana kształtu blaszki liści. Ostatnim z omawianych mikrośladników jest mangan,

który pełni wiele funkcji metabolicznych oraz enzymatycznych w roślinie. Pełni on również istotną rolę pod względem oddychania, jak również podczas redukcji żelaza dwuwartościowego do żelaza trójwartościowego. Najczęściej niedobór manganu przejawia się jako pojawienie się przebarwień na liściach.

1. Wstęp

Każdemu człowiekowi do prawidłowego rozwoju niezbędne jest około pięćdziesięciu różnego rodzaju składników pokarmowych. Zapewnienie odpowiedniej ich zawartości w organizmie człowieka pozwala kształtować przebieg metabolizmu, co w znacznym stopniu wpływa nie tylko na zwiększenie aktywności umysłowej ale również i fizycznej. Prawidłowe odżywienie organizmu zapewnia również wzrost odporności jego układu immunologicznego, zmniejsza ryzyko występowania szkodliwych skutków zdrowotnych w podeszłym wieku, a także ma wpływ na wartość ciśnienia tętniczego. Odpowiedni dobór diety wpływa również na wzmocnienie kości, zębów, włosów i skóry oraz na zachowanie prawidłowej równowagi kwasowo-zasadowej i gospodarki wodno-elektrolitowej [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

Stan zdrowotny ludzi na przestrzeni czasu uległ znacznemu pogorszeniu. Pogorszenie zdrowia dotyczy w głównej mierze zbyt niskiej zawartości mikroelementów znajdujących się w dostępnym pożywieniu. Z diety opartej na zbieractwie i myślictwie zmieniono ją na dietę w której przeważają ziarna zbóż o dużej zawartości węglowodanów oraz zbyt niskiej zawartość składników pokarmowych. Zmiany te doprowadziły jednak do zwiększenia zachorowalności ludzi [1].

Zapewnienie prawidłowego poziomu składników odżywczych w diecie człowieka jest obecnie bardzo trudne do uzyskania [5]. Problem ten dotyczy głównie dostosowania rodzaju zabiegów polowych dla danej

rośliny uprawnej oraz warunków glebowych [1, 9]. Jednym ze sposobów mającym wpływ na zrównoważenie diety człowieka w składniki odżywcze jest odpowiedni dobór spożywanych produktów [5, 7]. Kolejnym sposobem jest natomiast dodatek do produktu spożywczego odpowiedniego składnika, który wpływa na podniesienie jego wartości pokarmowej. Uzupełnienie składników pokarmowych w diecie człowieka jest również możliwe dzięki przyjmowaniu ich w postaci tabletek, proszków czy też syropów [1].

Poza wcześniej wymienionymi sposobami uzupełniającymi zawartość składników pokarmowych w diecie człowieka, największą uwagę poświęca się zabiegom mającym wpływ na zwiększenie ich zawartości w roślinie stanowiącej podstawowy składnik żywienia organizmów żywych [10]. Wzrost zawartości składników odżywczych w roślinie w największym stopniu jest uzależniony od postępu biologicznego oraz rodzaju techniki biotechnologicznej. Odpowiedni dobór uprawy roślinnej do stanowiska glebowego, prawidłowo zastosowany rodzaj płodozmianu, jak również dobranie wielkości i rodzaju zastosowanego nawożenia zarówno makro- oraz mikroelementami wpływa na zachowanie wysokiej jakości roślin pod względem zawartości składników odżywczych [1, 11, 12]. Prawidłowe zachowanie poziomu makro- oraz mikroelementów w tkankach roślinnych wpływa natomiast na prawidłowy przebieg procesów wzrostowych, enzymatycznych, metabolicznych, wzrost zawartości witamin, białek oraz tłuszczu [1]. W konsekwencji ma to również istotny wpływ na wielkość uzyskanego plonu [11].

Ze względu na istotne znaczenie mikroelementów w diecie człowieka, których istotnym źródłem są produkty roślinne celem

niniejszej pracy jest przedstawienie roli wybranych mikroelementów takich jak cynk, miedź, molibden oraz mangan w rozwoju roślin uprawnych. Dodatkowo zostaną również omówione czynniki jakie mają wpływ na zwiększenie ich przyswajalności z gleby przez roślinę oraz charakterystyczne objawy chorobowe występujące przy ich niedoborze.

2. Znaczenie cynku w uprawie roślin

Wśród wielu mikroelementów odgrywających szczególne znaczenie dla rozwoju roślin uprawnych zaliczany jest cynk. Pierwiastek charakteryzuje się dużą ruchliwością w roślinie. Odznacza się on również dużą podatnością do akumulacji w liściach oraz łodydze danej rośliny uprawnej [13]. Z uwagi na pełnienie funkcji metabolicznych [14], cynk jest istotnym elementem budowy kompleksów ligandowych azotu, siarki i tlenu, dzięki czemu jest odpowiedzialny za utrzymanie funkcji strukturotwórczych oraz katalitycznych. Szczególne znaczenie cynku jest również przypisywane pod względem pełnienia przez niego funkcji enzymatycznych w roślinie [13, 15, 16]. Głównym zadaniem cynku jest stworzenie wiązań chelatowych znajdujących się między enzymem, a substratem oraz niezbędność udziału podczas produkcji białek, węglowodanów i fosforanów. Obecnie istnieje wiele enzymów bez których obecność cynku w ich budowie nie pozwoliłaby na pełnienie wielu ważnych funkcji w procesie wzrostowym roślin. Przykładem takich enzymów jest dehydrogenaza alkoholowa, polimerazy DNA czy też dysmutaza ponadtlenkowa [13, 17]. Istotną funkcję jaką spełnia cynk w rozwoju roślin jest jego niezbędność podczas tworzenia tryptofanu. Dzięki jego obecności w tkankach roślinnych możliwa jest synteza regulatorów wzrostu [18] oraz jest odpowiednio ukształtowana

gospodarka węglanowo - azotowa [13]. Poza wyżej wymienionymi funkcjami cynku jakie pełni w roślinie, jest on również odpowiedzialny za gospodarkę hormonalną. W dużej mierze odgrywa on ważną rolę podczas procesu fotosyntezy czy też oddychania. W wyniku jego obecności w roślinie zachodzi proces syntezy cukrów oraz w sposób prawidłowy zostaje wykorzystana zawartość azotu w nich znajdująca się. Obecność cynku w roślinie wpływa również na zwiększenie ich odporności pod względem występowania stresu, w szczególności temperaturowych [19].

W glebie cynk występuje w formie tlenku cynkowego, siarczku lub siarczanu cynkowego, czy też w postaci związków organicznych [15, 20]. Najczęstszą formą pobierania tego pierwiastka z gleby przez rośliny jest kation dwuwartościowy, natomiast przez liście również wcześniej wspomniana forma cynku lub też jego postać chelatowa. Na pobór cynku z gleby przez rośliny wpływa wiele czynników. Do głównych z nich należy zasobność omawianego pierwiastka jaką posiada gleba, jej odczyn, stopień uwilgotnienia gleby oraz zawartość występującej w niej substancji organicznej [13, 16]. Na wzrost przyswajalności cynku przez rośliny ma zmniejszenie odczynu gleby. Przy zasadowym odczynie gleby zawierającą wysoką zawartość jonów fosforowych w glebie dochodzi do jego unieruchomienia [14, 19, 20]. Optymalnym zakresem pH sprzyjającym zwiększeniu poboru tego metalu z gleby jest 5,5-7,0, zaś przy większej zawartości substancji organicznej występującej w glebie może stać się przyczyną jego uwstecznienia [20]. Na wielkość poboru cynku z gleby przez roślinę ma istotne znaczenie jej gatunek. Przykładem takiego zróżnicowania w poborze tego pierwiastka są liście dyni oraz zielonka łubinu. Liście dyni mogą gromadzić ponad 360 mg/kg, zaś

zielonka łubinu ponad 50 mg/kg [15]. Poza gatunkiem rośliny, również jej stadium rozwojowe oraz inne pierwiastki występujące w glebie mogą mieć wpływ na pobór tego metalu [21]. Największym stopniem wrażliwości na występowanie zbyt wysokich dawek cynku w glebie zalicza się, takie rośliny jak: kukurydza, pszenica, czy też jęczmień; średnim stopniem: lucernę, sałatę i groch, szpinak i pomidor, natomiast do najbardziej wrażliwych zalicza się ziemniaki, fasolę czy też koniczynę [22]. Prawidłowe zachowanie równowagi cynkowo - azotowej, magnezowej oraz miedziowej w roślinie może wpłynąć na optymalny pobór tego pierwiastka z gleby [13].

Zapewnienie odpowiedniej zawartości cynku w roślinie jest bardzo trudne. Największe zagrożenie dla rozwoju rośliny stwarza jego zbyt wysoka koncentracja, natomiast w przypadku jego zbyt małych zawartości może on wywierać duży wpływ na funkcjonowanie danego organizmu roślinnego [15, 17, 18]. Pierwsze objawy chorobowe będące wynikiem niedoboru cynku w roślinie pojawiają się na młodych liściach. Najczęściej objawy te dotyczą spowolnienia procesów wzrostowych liścia, co również ma wpływ na tworzenie znacznie krótszych międzywęźli w pędach nadziemnych rośliny. Zbyt niski poziom cynku w roślinie doprowadza również do spowolnienia procesu kiełkowania nasion oraz procesów wzrostowych rośliny [21]. Poza spowolnieniem procesu rozwojowego liści dochodzi również do zaburzenia rozwoju kwiatów owoców, czy też do skorkowacenia miąższu. Dostatecznie niedobór omawianego pierwiastka powoduje pojawienie się chlorozy przyjmującej charakter punktowy. Pojawienie się chlorozy na liściach nie jest jednak bezpośrednim wynikiem zbyt niskiej zawartości cynku w roślinie. Głównym powodem jest niedobór azotu, żelaza

i magnezu, które mają znaczący wpływ na zawartość występującego w roślinie cynku [20]. Poza tym, niedobór występującego w roślinie cynku staje się również przyczyną pojawienia się białych oraz szarych plam na nasionach, oraz wpływa na opóźnienie terminu wyrzucania zarówno wiech, jak i okresu kwitnienia [13]. W zależności od gatunku danej rośliny uprawnej szkodliwy wpływ niedoboru cynku przejawia się różnorodnie. Spośród wielu roślin odznaczających się dużą wrażliwością na występowanie niedoboru cynku zaliczana jest pszenica [16].

3. Znaczenie miedzi w uprawie roślin

Do prawidłowego wzrostu roślin uprawnych poza cynkiem równie istotne znaczenie jest przypisywane miedzi [15]. Pierwiastek najczęściej gromadzi się w korzeniach oraz podobnie jak w przypadku cynku w liściach [15]. Szczególne znaczenie miedzi w procesie rozwojowym roślin jest przypisywane z uwagi na jego zdolność do utleniania kationu miedzi dwuwartościowej do kationu miedzi jednowartościowej. Drugą istotną zaletą tego mikroelementu jest jego nieodzowny udział w transporcie elektronów, a także w metabolizmie oddechowym rośliny. Dzięki obecności miedzi w tkankach roślinnych, takie procesy fizjologiczne roślin jak transport wody, czy też wzrost odporności na stres biotyczny przebiegają prawidłowo. Miedź wpływa również na zapoczątkowanie produkcji pyłku oraz wydłużenie jego żywotności [13]. Miedź jest również niezbędnym elementem budowy enzymów oraz białek, które są odpowiedzialne za procesy generatywne roślin, fotosyntezę, przemiany związków azotowych, węglanowych, a także za oddychanie [15, 23, 24]. Poza tym, miedź uczestniczy w syntezie witamin [25] oraz jest niezbędna do aktywacji między innymi takich enzymów

jak: oksydaza katecholowa, askorbinowa, p-dwufenolowa, dysmutaza nadtlenkowa, flawoproteidy, plastocyjaniny. Dodatkowo miedź bierze udział w podczas metabolizmu błon komórkowych, dzięki czemu zwiększa ich przepuszczalność oraz reguluje gospodarkę wodną. Szczególne znaczenie miedzi przypisywane jest z uwagi na regulację procesu związanego z syntezą DNA i RNA, przez co jest możliwe zapoczątkowanie reprodukcji nasion [24, 25]. Odpowiednia zawartość miedzi w roślinie ma duży wpływ na wielkość pozyskanego plonu z danej uprawy [26]. Duży wpływ miedzi na wielkość plonu jest szczególnie zauważalny po zastosowaniu nawożenia gleby tym pierwiastkiem. Poza wzrostem plonu po zastosowaniu nawożenia miedzią ilość wytwarzanych tłuszczów w roślinie istotnie zwiększa się [27].

Na pobór miedzi z gleby przez rośliny wpływa wiele czynników. Głównym z nich jest odczyn gleby oraz jej właściwości fizyko-chemiczne [28]. W miarę zmniejszania pH gleby dochodzi do znacznie słabszego wiązania miedzi przez roślinę [15]. Istotny wpływ na pobór miedzi z gleby przez roślinę ma jej gatunek oraz zależności jakie zachodzą pomiędzy rośliną, a znajdującymi się w glebie drobnoustrojami [28]. Zwiększenie dostępności miedzi na przykładzie rzepaku jarego wpływa również zawartość materii organicznej znajdującej się w glebie. Wraz ze wzrostem zawartości materii organicznej szczególnie w glebach ciężkich dochodzi do wiązania miedzi, przez co staje się ona mniej dostępna dla roślin [27]. Duże znaczenie jakie może mieć wpływ na zwiększenie pobierania miedzi z gleby jest przypisywane zawartości innych metali jakie znajdują się w niej znajdują. Dotyczy ono głównie zawartości występującego w glebie żelaza, cynku oraz azotu. Wraz ze zmniejszeniem zawartości żelaza i cynku dochodzi do zwiększenia poboru miedzi przez

roślinę [13]. Podobną tendencję spadkową obserwuje się w przypadku zbyt wysokiej zawartości azotu w glebie. Dodatnią korelację pomiędzy miedzią, a cynkiem stwierdzili również w swoich badaniach [29]. Na pobór miedzi przez roślinę mają dodatkowo wpływ warunki wodno-powietrzne panujące w glebie. Im mniej jest natleniona gleba, tym dostępność miedzi dla roślin staje się coraz mniejsza [13]. Poza wyżej wspomnianym rzepakiem miedź jest bardzo ważnym mikroelementem procesie rozwojowym również dla zbóż jak i dla buraka cukrowego [30].

Ze względu na specyficzną właściwość miedzi jaką jest jej działanie fungistyczne, zmniejszenie jej zawartości w roślinie powoduje zwiększenie podatności na czynniki chorobotwórcze [30]. Wraz ze zmniejszeniem zawartości miedzi w roślinie dochodzi do zmniejszenia jej odporności na występowanie niskich temperatur. Jednym z pierwszych oznak niedoboru miedzi u zbóż jest skręcanie się liści, następnym zaś bielenie kłosów inaczej zwane chorobą nowin. Niedobór miedzi powoduje również zakłócenia w procesie tworzenia pyłku oraz doprowadza do powstawania bocznych kłosów płonnych [31]. Niedobór miedzi jest przyczyną wzrostu zawartości wapnia w korzeniach żyta [23]. Wysoką wrażliwość na niedobory miedzi u zbóż stwierdza również w swoich badaniach [32]. Odwrotną tendencję stwierdzono w badaniach [33], gdyż przy zawartości 5 mg Cu/kg gleby nie zostały stwierdzone objawy niedoboru tego pierwiastka w owsie i bobiku. Wraz ze zmniejszeniem zawartości miedzi w roślinie zwiększa się natomiast zawartość kadmu, który należy do pierwiastków o dużym stopniu toksyczności dla roślin. Kolejnym objawem niedoboru miedzi w roślinach jest pojawienie się chlorozy, oraz utrata turgoru [34]. Przyczyną więdnienia roślin przy niskiej zawartości miedzi jest spowodowana

niedostateczną syntezą lignin, przez co struktura ścian komórkowych staje się mało stabilna [13]. Zbyt mała zawartość miedzi w roślinie ma również wpływ na pojawienie się zakłóceń w ich procesie kwitnienia, a także doprowadza ona do zajścia zmian w przemianach węgla i azotu [34], co potwierdza w swoich badaniach [24]. Zakłócenie przebiegu poszczególnych etapów rozwojowych roślin doprowadza do ich karłowacenia, zmniejszenia powierzchni liści, czy też zahamowania przyrostu korzeni. Dzięki temu plon roślin nie tylko traci na swojej jakości, ale również ma istotny wpływ na jego wielkość [13].

4. Znaczenie molibdenu w uprawie roślin

W celu utrzymania prawidłowego przebiegu procesów wzrostowych roślin niezbędna jest odpowiednia zawartość molibdenu [35]. Z 12 składników odżywczych, zarówno makro- oraz mikroelementów molibden jest pobierany przez rośliny na samym końcu. W kolejności malejącej na samym początku jest pobierany: potas, azot, wapń, magnez, siarka, fosfor, żelazo, mangan, cynk, bor i miedź [36]. Molibden jest zaliczany do pierwiastków ruchliwych w roślinie [37]. Przez roślinę jest on pobierany z gleby w formie anionu, jednakże w roślinie funkcjonuje w formie kationu. Znajdujący się w roślinie kation molibdenu sześciowartościowego jest niezastąpioną składową budowy enzymów, takich jak metaloenzymy oraz kofaktora molibdeno-petrynowego. Dodatkowo jest on również odpowiedzialny za zapoczątkowanie jego reprodukcji oraz akumulacji w nasionach. Im większe zawartości molibdenu posiadają nasiona, tym wzrost roślin jest przebiega szybciej. Poza tym, pierwiastek ten umożliwia produkcję pyłku, a także przedłuża jego żywotność. Molibden wpływa również na

reduktazę azotanową oraz nitrogenazę. Ma on również istotny wpływ na zmniejszenie występującego nadmiaru siarczanów w roślinie. Do funkcji jaką pełni molibden w roślinie zalicza się również syntezę kwasu moczowego wraz z produkcją rodników tlenowych, będące wynikiem działania stresu na roślinę [13]. Molibden w dużym stopniu wpływa na wielkość plonu, co potwierdza w swoich badaniach [38], gdzie wraz ze zmniejszeniem się zawartości manganu wzrastał plon nasion rzepaku. Omawiany pierwiastek jest również odpowiedzialny za prawidłowy metabolizm roślin, przemiany makropierwiastka jakim jest fosfor, a także syntezę chlorofilu oraz witamin [37]. Molibden jest bardzo ważną składową budowy enzymu jakim jest reduktaza azotanowa, która jest odpowiedzialna za przekształcenie azotanów do amoniaku. Dlatego też stwierdza się, że omawiany pierwiastek ponosi odpowiedzialność za wykorzystanie nawozów, jakie posiadają formę azotanową w białko [39]. Molibden ma również istotny wpływ na zmniejszenie porażenia nasion wywołane chorobami grzybowymi [40]. Korzystny wpływ działania molibdenu na wzrost plonu został stwierdzony w badaniach [41, 42]. Nawożenie fasoli zarówno borem jak i molibdenem spowodowało wzrost plonu o 3 % [41], zaś z badań [42] wynika, że w przypadku nawożenia tej samej rośliny azotem i molibdenem przyrost plonu może wynieść 90 %, a w szczególnych przypadkach nawet 200 %. Odpowiednia zawartość molibdenu w buraku cukrowym doprowadziła natomiast do zwiększenia zawartości cukru [43].

Pobieranie molibdenu z gleby przez roślinę jest uwarunkowane wieloma czynnikami. Dostępność molibdenu z gleby zasadowej dla roślin może nastąpić dopiero w wyniku wystąpienia odpowiednich warunków

pogodowych, takich jak nasłonecznienie, temperatura oraz wilgotność powietrza [36]. Na zwiększenie dostępności molibdenu w glebie wpływa jej typ oraz odczyn [44]. Przykładem terenów odznaczających się znacznym niedoborem molibdenu są gleby piaszczyste o charakterze kwaśnym [45], co znajduje również potwierdzenie w opracowaniu [39, 43]. Niedobór molibdenu w glebach o niskich pH jest spowodowany jego uwstecznieniem do formy niedostępnej przez rośliny [39]. Dodatkowym czynnikiem mającym istotny wpływ na niedobór omawianego metalu w roślinie jest również przyczyną występowania zbyt niskich zawartości substancji organicznej w glebie oraz zbyt wysokich zawartości żelaza [13].

Objawami pojawienia się niedoboru molibdenu w roślinach jest jego przemieszczanie z liści starszych do liści młodszych. Wynikiem takiej reakcji jest pojawienie się pierwszych stanów chorobowych na liściach starszych [37]. Przykładem jednego z objawów chorobowych wynikających z niedoboru molibdenu w roślinie zalicza się zmniejszenie odporności rzepaku na przetrwanie okresów odznaczających się niskimi temperaturami powietrza. Brak odpowiedniego zaopatrzenia roślin w molibden, staje się przyczyną pojawienia licznych przebarwień unerwienia blaszki liściowej, co w konsekwencji wpływa na spowolnienie jej rozwoju. Najczęściej brak zawartości molibdenu w roślinie jest bardzo trudny do wykrycia. Zastosowanie zabiegów zwiększających zawartość manganu w roślinie w zbyt późnym czasie może przynieść mało efektywne wyniki, które wiążą się również ze znacznymi stratami plonu [39]. Szczególną wrażliwością na niedobór molibdenu wykazują rośliny z rodziny *Cruciferae* [38]. Niedobór molibdenu w roślinach staje się również przyczyną zmniejszenia żywotności pyłku, co w konsekwencji

doprowadza do wielu utrudnień związanych z zapyleniem kwiatów oraz zawiązywaniem owoców [46]. Brak odpowiedniej zawartości molibdenu w roślinie może doprowadzić również do pojawienia się plamistości zgorzelowej lub rdzy fasoli [47]. Na przykładzie buraka cukrowego, wynikiem zbyt małej zawartości molibdenu jest zatrzymanie syntezy reduktazy azotanowej, która z kolei staje się przyczyną zahamowania procesu redukcji azotanów. Następnie dochodzi do ograniczenia procesu syntezy cukru oraz zbyt dużego nagromadzenia związków azotowych [43].

5. Znaczenie manganu w uprawie roślin

Poza wyżej wymienionymi pierwiastkami dla zachowania prawidłowego przebiegu procesów wzrostowych roślin uprawnych niezbędna jest również odpowiednia zawartość manganu [48, 49]. Przez rośliny jest on pobierany w postaci kationu dwuwartościowego. W roślinie największe jego zawartości kumulują się chloroplastach w zielonych częściach rośliny [50]. Do podstawowych funkcji jaką pełni mangan w roślinie zalicza się aktywację enzymów. W niektórych enzymach może on nawet zastępować magnez. Najczęściej zjawisko to ma miejsce w momencie występowania zbyt niskich zawartości magnezu w tkankach roślinnych dla polimerazy RNA, a także dla wybranych enzymów jakie są niezbędne podczas procesu fosforylacji. Dodatkową funkcję jaką pełni mangan w roślinie jest jego niezbędność w budowie grupy prostetycznej. Mangan posiada również właściwość pozwalającą na zmianę stopnia utlenienia manganu trójwartościowego do manganu dwuwartościowego. Mangan ma również istotny wpływ na syntezę chlorofilu oraz metabolizm azotowy. Bierze on również udział

w kontrolowaniu pracy oraz aktywacji hormonów roślinnych, a także może on zapobiec wzrostowi korzeni bocznych [13]. Mangan wpływa na regulację zawartość żelaza, cynku i miedzi w owocach. Odpowiednia zawartość manganu wpływa także, na prawidłowy pobór przez roślinę, takich pierwiastków jak: wapń, potas, magnez, cynk, żelazo oraz miedź [51]. Mangan ponosi również odpowiedzialność za transport elektronów podczas przebiegu procesów metabolicznych, uczestniczy w przemianach związków ATP, koniecznych do zainicjowania asymilacji ditlenku węgla. Istotne znaczenie manganu przypisuje się ze względu na jego udział w procesach oksydo-redukcyjnych oraz ze względu na wiązanie wolnego azotu [52]. Wpływ manganu na procesy metaboliczne zachodzące w roślinie, aktywację enzymów oraz proces fotosyntezy potwierdza, również [35, 53]. Autorzy Ci stwierdzają również, że mangan wpływa na przemianę węglowodanów, gospodarkę energetyczną oraz biosyntezę kwasów tłuszczowych. Przy obecności miedzi omawiany pierwiastek ma również zdolność do wiązania wolnych rodników.

Dostępność manganu dla roślin jest uzależniona od wielu czynników. W szczególności jest ona uzależniona od gatunku danej rośliny oraz od warunków klimatycznych [54, 50, 55, 56]. Istotnym czynnikiem jest również odczyn gleby oraz poziom aktywności mikroorganizmów glebowych [35, 57, 58]. Przy wysokim pH gleby oraz na glebach lekkich gdzie pH jest $>6,5$ dochodzi do zmiany formy manganu w trudno dostępną dla roślin. Zmniejszenie poboru manganu jest również wstrzymane przy występowaniu zbyt wysokich zawartości materii organicznej znajdującej się w glebie, a także w glebie gdzie poziom nawożenia został istotnie przekroczony. Objawy niedoboru manganu pojawiają się najczęściej w czasie występowania dużej

wilgotności i niskich temperatur oraz w czasie suchym [57]. Pobór manganu z gleby przez roślinę może zostać zaburzony występowaniem zbyt dużych zawartości glinu [51]. Kolejnym czynnikiem ograniczającym dostępność manganu dla roślin jest zbyt niska lub zbyt wysoka temperatura powietrza, niewystarczające ilości wody zawartej w substancji próchnicznej [57].

Niedobór manganu w roślinie powoduje szkodliwy wpływ na wzrost oraz rozwój roślin [51]. Do pierwszych objawów wynikających z niedoboru manganu w roślinie zalicza się obniżenie poziomu zawartości chlorofilu oraz karotenoidów w liściach, co zarazem staje się przyczyną znacznego zmniejszenia aktywności procesu fotosyntezy [52]. Niewystarczająca zawartość manganu w liściach staje się przyczyną ich żółknięcia, przy jednoczesnym pozostawieniu zielonego zabarwienia nerwów [35]. Uzasadnieniem pojawienia się pierwszych symptomów niedoboru manganu w części nadziemnej roślin jest przyczyną intensywnego poboru tego metalu przez roślinę z gleby [56]. Poza pojawieniem się chloroz, pojawiają się również nekrozy [13]. W wyniku niskich zawartości manganu w roślinie dochodzi również do zwiększenia poboru magnezu, co potwierdza [59]. Do roślin szczególnie wrażliwych na niedobór manganu zaliczany jest burak cukrowy [52, 57], ziemniaki [54], kukurydza, bawełna, sorgo, owies, a także pszenica [13]. Przy niedoborze manganu w buraku cukrowym jednym z objawów staje się pojawienie żółtej plamistości lub martwicy tkanek. Charakterystycznym objawem jest również zwijanie się liści. Odporność roślin przy niedoborze manganu istotnie maleje [57].

6. Wnioski

1. Z przeglądu literatury wynika, że zawartość mikroelementów jest niezbędna do zachowania prawidłowego rozwoju człowieka.
2. Zapewnienie odpowiedniej zawartości mikroelementów w diecie człowieka jest bardzo trudne, co jest wynikiem coraz to większego zanieczyszczenia środowiska, w tym roślin, które stanowią podstawowy składnik diety.
3. Wśród wielu mikroelementów szczególne znaczenie dla rozwoju roślin stanowi cynk, miedź, molibden i mangan.
4. Zapewnienie ich prawidłowej zawartości w roślinie poprawia głównie przebieg procesów metabolicznych, enzymatycznych, fotosyntezy oraz procesów wzrostowych w roślinie.
5. Na dostępność omawianych metali z gleby dla roślin ma największy wpływ: odczyn gleby, jej wilgotność, stan napowietrzenia, zawartość substancji organicznej, występowanie innych pierwiastków o działaniu antagonistycznym, a także gatunek gleby oraz rodzaj rośliny uprawnej.

Literatura:

1. Grzebisz W.: *Technologia nawożenia roślin uprawnych – fizjologia plonowania. Tom I Oleiste, okopowe, strączkowe*. Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne Sp. z o. o., Poznań 2011, str. 1-405.
2. Krzysik M., Biernat J., Grajeta H.: *Wpływ wybranych składników odżywczych pożywienia na funkcjonowanie układu odpornościowego. Cz. II. Immunomodulacyjne działanie witamin i pierwiastków śladowych na organizm człowieka*, *Advances in Clinical and Experimental Medicine.*, nr 16 (1), 2007, str. 123-133.

3. Suliburska J.: *Rola składników mineralnych w rozwoju i pewencji nadciśnienia tętniczego*, Forum Zaburzeń Metabolicznych, tom 1 nr 4, 2010, str. 230-235.
4. Ustymowicz-Farbiszewska J., Fiłon J., Górski J., Karczewski J., Świącka J.: *Analiza porównawcza zawartości pierwiastków śladowych w całodziennych racjach pokarmowych uczniów ze szkół policealnych z Białegostoku i Warszawy*, Problemy Higieny i Epidemiologii, nr 95(1), 2014, str. 107-114.
5. Nizioł-Łukaszewska Z., Gawęda M.: *Porównanie składu pierwiastkowego korzeni buraka ćwikłowego (*Beta vulgaris* L.) w zależności od odmiany*, Fragmenta Agronomica, nr 32(2), 2015, str. 79-86.
6. Olędzki R.: *Potencjał antyoksydacyjny owoców i warzyw oraz jego wpływ na zdrowie człowieka*, Nauki Inżynierskie i Technologie, nr 1(4), 2012, str. 44-54.
7. Kumirska J., Gołębiowski M., Paszkiewicz M., Bychowska A.: *Skrypt z ochrony środowiska. Analiza żywności*. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010, str. 1-281.
8. Kuźmierczak M.: *Technologie produkcji cukierniczej. Tom II. Wyroby cukiernicze*. Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne Sp. z o. o., Warszawa 2014, str. 1-248.
9. Włodarczyk R., Geier U.: *Efektywność wykorzystania mikroelementów w zależności od postaci ich podaży w żywieniu świń*, Życie Weterynaryjne, nr 85(7), 2010, str. 594-597.
10. Bartnik G., Bieganowski A., Bzowska-Bakalarz M., Malec J., Nowakowski M., Szymczak-Nowak J.: *Kodeks dobrych praktyk*

- w produkcji buraków cukrowych*, Wydawnictwo Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Lublin, 2008, str. 1-46.
11. Krzysztofik B., Marks N., Baran D.: *Wpływ wybranych czynników na agrotechnicznych na ilościowe cechy plonu bulw ziemniaka*, Inżynieria Rolnicza, nr 5(114), 2009, str. 123-129.
 12. Jaskulska I.: *Zależności plonu i jakości ziarna chlebowej odmiany pszenicy ozimej od wybranych właściwości gleby w różnych stanowiskach w zmianowaniu*. Rozprawy nr 161, Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy, Bydgoszcz, 2013, str. 1-94.
 13. Grzebisz W.: *Nawożenie roślin uprawnych*. Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, 2008, str. 1-428.
 14. Kwiecień M., Filipek T., Domańska J.: *Wpływ wapnowania, nawożenia fosforem oraz toksycznych dawek Cd i Zn na zawartość cynku w kukurydzy (Zea mays L.)*, Annales Universitatis Mariae-Curie Skłodowska Lublin – Polonia, nr LXVII(2), 2012, str. 42-49.
 15. Węglarzy K.: *Metale ciężkie – źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko*, Wiadomości Zootechniczne, nr R. XLV, 2007, str. 31-38.
 16. Gondek K., Gondek A.: *Wpływ nawożenia mineralnego na plonowanie i zawartość wybranych makro- i mikroelementów w pszenicy jarej*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, nr 55(1), 2010, str. 30-36.
 17. Wiechuła D., Doczekalska M., Pis A.: *Ocena fitokumulacji ołowiu i cynku w roślinach leczniczych z terenów pozyskiwania surowców zielarskich w województwie dolnośląskim*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, nr XLVI (1), 2013, str. 96-104.

18. Kozłowska-Strawska J.: *Zmiany w zawartości cynku w roślinach nawożonych różnymi formami siarki*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 40, 2009, str. 254-261.
19. Łaszczyńska-Zakorczmenna J.: *Cynk – w ogóle i w szczególności*, Sad Nowoczesny, nr 2, 2012, str. 54-55.
20. Oleszczak M.: *Bor i cynk jesienią*, Miesięcznik Praktycznego Sadownictwa, nr 9, 2011, str. 56-60.
21. Baran A., Jasiewicz C., Klimek A.: *Reakcja roślin na toksyczną zawartość cynku i kadmu w glebie*, Proceedings of ECOpole, nr 2(2), 2008, str. 417-422.
22. Baran A., Jasiewicz E.: *Toksyczna zawartość cynku i kadmu w glebie dla różnych gatunków roślin*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 40, 2009, str. 157-164.
23. Szatanik-Kloc A., Sokołowska Z., Hajnos M., Alekseeva T., Alekseev A.: *Wpływ pH oraz jonów Cu^{2+} i Zn^{2+} na zawartość wapnia w życie (*Secale cereale* L.)*, Acta Agrophysica, nr 15(1), 2010, str. 177-185.
24. Kubicka H., Jaroń N.: *Działanie jonów miedzi na wzrost siewek linii wsobnych żyta (*Secale cereale* L.)*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 48, 2011, str. 96-103.
25. Kozłowska-Strawska J., Chwil S.: *Wpływ zróżnicowanych warunków glebowych na zawartość miedzi w roślinach uprawnych na terenie Lubelszczyzny*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 54, 2012, str. 150-157.
26. Sadowski J., Kucharski M., Wróbel S., Kalitowska O.: *Wpływ miedzi na rozkład acetochloru w glebie*, Progress in Plant Protection, nr 53(4), 2013, str. 674-676.

27. Sienkiewicz-Cholewa U.: *Znaczenie boru i miedzi w uprawie rzepaku w kraju*, Rośliny Oleiste, nr XXVI, 2005, str. 163-172.
28. Swędrzyńska D., Sawicka A.: *Wpływ miedzi na bakterie z rodzaju Azospirillum występujące w ryzosferze siewek kukurydzy i pszenicy*, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, t. 10 z. 2(30), 2010, str. 167-178.
29. Czech T., Baran A., Wieczorek J.: *Zawartość metali ciężkich w glebach i roślinach z terenu gminy Borzęcin (województwo małopolskie)*, Inżynieria Ekologiczna, nr 37, 2014, str. 89-98.
30. Kazgod.: *Zawieszinowy nawóz dolistny - Foliq Cu miedziowy*, str. 1-2.
31. Adob.: *Zboża*, str. 1-4.
32. Gorlach E., Mazur T.: *Chemia rolna*. Powszechne Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 2002, str.1-348.
33. Szpunar-Krok E., Bobrecka-Jamro Dorota., Tobiasz-Salach R., Kubit P.: *Skład chemiczny ziarna owsa nagoziarnistego i nasion bobiku uprawianych w siewie czystym i mieszankach*, Fragmenta Agronomica, nr 26(2), 2009, str. 152-157.
34. Gruca-Królikowska S., Waclawek W.: *Metale w środowisku. Cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny*, Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia, r. 11 nr 1-2, 2006, str. 41-56.
35. Klama J., Kleiber T.: *Wpływ fertygacji manganem na liczebność mikroflory podłoża oraz plonowanie pomidora uprawianego w wętnie mineralnej*, Nauka-Przyroda-Technologie, t. 4 z. 6, 2010, str. 1-7.
36. Szewczuk C., Sugier D.: *Ogólna charakterystyka i podział nawozów dolistnych oferowanych na polskim rynku*, Annales Universitatis Mariae-Curie Skłodowska Lublin – Polonia, nr LXIV(1), 2009, str. 29-36.

37. Stanisławska-Głubiak E., Kotrzeniowska J.: *Zasady nawożenia mikroelementami roślin uprawnych*, Studia i raporty IUNG-PIB, z. 8, 2007, str. 99-110.
38. Stanisławska-Głubiak E.: *Wpływ dolistnego nawożenia rzepaku ozimego molibdenem na zawartość tego pierwiastka w nasionach*, Annales Universitatis Mariae-Curie Skłodowska Lublin – Polonia, nr LXIII(3), 2008, str. 119-126.
39. Adob.: *Rzepak*, str.1-5.
40. Ćwintal M., Sowa P., Goliasz S.: *Wpływ mikroelementów (B, Mo) i stymulacji laserowej na zawartość siewną nasion koniczyiny czerwonej*, Acta Agrophysica, nr 15(1), 2010, str. 65-76.
41. Janeczek E., Kotecki A., Kozak M.: *Wpływ dolistnego dokarmiania mikroelementami fasoli zwyczajnej na pliny oraz zawartość i nagromadzenie w plonie mikroelementów*, Zeszyty Postępów Nauk Rolniczych, nr 502, 2006, str. 1333-1339.
42. Amane M. I. V., Vielra C., Novais R. F., Arauna G. A. A.: *Nitrogen and molybdenum fertilization of the common bean crop in the "Zone de Mata region, Minas Gerais*, Revista Brasileira de Ciencia do solo, nr 23(3), 1999, str. 643-650.
43. Wróbel S., Nowak W.: *Reakcja buraka cukrowego na nawożenie molibdenem w zależności od formy chemicznej stosowanych nawozów azotowych*, Fragmenta Agronomica, nr 27(4), 2010, str. 169-179.
44. Dominik A., Schönthaler J.: *Integrowana ochrona roślin w gospodarstwie. Poradnik praktyczny zasady ogólne*. Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie Oddział w Radomiu, Radom, 2012, str. 1-70.

45. Brennan R. F.,: *Residual value of molybdenum for wheat production on naturally acidic soils of Western Australia*, Australian Journal of Experimental Agriculture, nr 46(10) 2006, str. 1333–1339.
46. Oleszczak M.: *Mikroelementy o makro znaczeniu*, Hasło Ogrodnicze, nr 6, 2012, str. 67-70.
47. Głowacka A.: *Wpływ dolistnego nawożenia mikroelementami i środków ochrony roślin na plonowanie fasoli zwyczajnej (Phaseolus vulgaris L.)*, Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, nr 248, 2008, str. 97-104.
48. Jędrzejczak A.: *Żelazo i mangan w żywności*, Roczniki PZH, nr 55, 2004, str. 13-20.
49. Grześkowiak A.: *Vademecum nawożenia, czyli zbiór podstawowych, praktycznych informacji o nawożeniu*. Grypa Azoty, Grypa Azoty Zakłady Azotowe, Grypa Azoty Zakłady Chemiczne, Tanów, Kędzierzyn, Police, 2013, str. 1-121.
50. Koniecznyński P., Wesołowski M.: *Ocena zawartości manganu i miedzi w liściach wybranych roślin leczniczych i otrzymanych z nich ekstraktach wodnych*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, nr 3, 2008, str. 338-342.
51. Kleiber T., Szablewski T., Stuper-Szablewska K., Cegielska-Radziejewska R.: *Określenie zależności pomiędzy zawartością manganu w pożywce a stężeniem pierwiastków śladowych w owocach pomidora (Lycopersicon esculentum Mill L.)*, Żywność-Nauka-Technologie-Jakość, nr 6(97), 2014, str. 81-91.
52. Ciećko Z., Grzegorzewski K., Żołnowski A., Najmowicz T.: *Oddziaływanie nawożenia mineralnego na plonowanie i zawartość cukru w korzeniach oraz zawartość chlorofilu*

- w liściach buraka cukrowego, Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, nr 234, 2004, str. 137-143.
53. Romanowicz A., Krzepiło A.: *Porównanie aktywności katalazy w różnych organach maliny powtarzającej Rubus idaeus L. odmiany Polana oraz w glebie pod jej uprawą oznaczanej metodą wolumetryczną*, Polish Journal of Agronomy, nr 15, 2013, str. 49-53.
 54. Zarzecka K.: *Zawartość żelaza i manganu w bulwach ziemniaka w zależności od sposobów zwalczania chwastów*, Acta Scientiarum Polonorum, Agricultura, nr 3(1), 2004, str. 165-173.
 55. Wierzbicka A., Trawczyński C.: *Wpływ nawadniania i mikroorganizmów glebowych na zawartość makro i mikroelementów w bulwach ziemniaków ekologicznych*. Fragmenta Agronomica, nr 28(4), 2011, str. 139-148.
 56. Badora A., Kozłowska-Strawska J.: *Wybrane wskaźniki jakości roślin uprawnych*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 48, 2011, str. 439-452.
 57. Żurawska M.: *Przy planowaniu nawożenia buraków nie wolno zapominać o mikroelementach*, Burak Cukrowy, nr 2, 2014, str. 18-21.
 58. Koncewicz-Baran M., Gondek K., Korol J.: *Wpływ stosowania osadu ściekowego przekształconego biologicznie i termicznie na zawartość manganu w roślinach i glebie*, Inżynieria Ekologiczna, nr 37, 2014, str. 17-30.
 59. Dział Doradczy Kazgod.: *Magnez – ważny składnik „diety” roślin i diety ludzi*, Sad Nowoczesny, 2014, str. 47-50.

Aleksandra Golonko¹⁾, dr hab. Renata Świsłocka,
prof. zw. dr hab. Włodzimierz Lewandowski
Politechnika Białostocka
ul. Wiejska 45 E, 15-351 Białystok
¹⁾olau.95@gmail.com

**Analiza właściwości antyutleniających
hydroksypochodnych kwasu cynamonowego i ich soli
z wybranymi litowcami. Potencjalne zastosowanie
badanych związków w biotechnologii i inżynierii
środowiska**

*Analysis of antioxidant properties of cinnamic acid hydroxy-derivatives
and their salts with alkali metals. Potential application of the studied
compounds in biotechnology and environmental engineering*

Słowa klucze: kwas cynamonowy, rodniki, metoda Folina-Ciocalteu, antyoksydanty

Keywords: cinnamic acid, radicals, Folin–Ciocalteu method, antioxidants

Streszczenie: Artykuł przedstawia analizę wyników eksperymentalnych obejmujących badania właściwości antyutleniających hydroksypochodnych kwasu cynamonowego i ich soli z wybranymi litowcami. Hydroksypochodne kwasu cynamonowego obejmują takie kwasy jak: kumarowy, kawowy, ferulowy, synapinowy. Większość z nich ze względu na właściwości antyoksydacyjne może znajdować potencjalne zastosowanie jako środki dezynfekujące, pestycydy, naturalne środki ochrony drewna oraz w przemyśle farmaceutycznym jako leki i suplementy diety.

Zaburzenia prawidłowego przebiegu procesów oksydacyjno-redukcyjnych komórki prowadzi do zwiększonej produkcji reaktywnych form tlenu (RFT). Nasilenie szybkości wytwarzania RFT na skutek działania zjawisk patologicznych np. promieniowania UV, ksenobiotyków, jonów metali ciężkich może w konsekwencji prowadzić do powstania stresu oksydacyjnego. Takie zaburzenie równowagi pomiędzy ilością wolnych rodników a antyoksydantów prowadzi do hamowania działania wielu

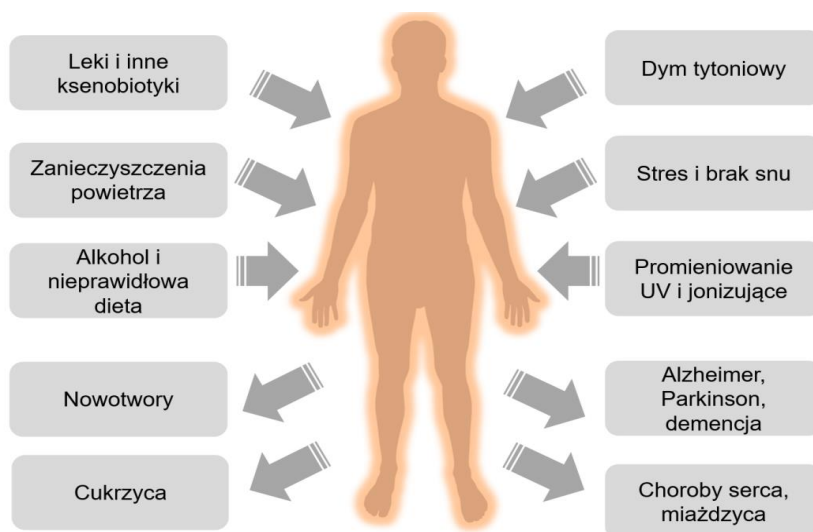
enzymów, uszkodzenia błon białkowo-lipidowych, pęknięcia nici DNA co może prowadzić do wystąpienia szeregu chorób ogólnoustrojowych. Obecnie prowadzi się wiele badań mających na celu poprawienie właściwości antyoksydacyjnych kwasów fenolowych poprzez kompleksowanie niektórymi metalami. Utworzenie związku kompleksowego powoduje zmiany w rozkładzie ładunku elektronowego ligandu oraz w konsekwencji zmiany jego właściwości biologicznych w tym antyoksydacyjnych.

Przeprowadzono reakcję wybranych kwasów fenolowych z metalami alkalicznymi. Poprawność syntez sprawdzono metodą spektroskopową analizując widma IR w zakresie $3500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ oraz widma UV-Vis w zakresie długości fali $190\text{--}400\text{ nm}$. Badania potencjału antyoksydacyjnego hydroksypochodnych kwasu cynamonowego i ich soli/kompleksów z metalami alkalicznymi przeprowadzono metodą Folina-Ciocalteu.

1. Wstęp

Rodnikami określane są atomy lub cząsteczki zawierające niesparowany elektron, przez co taki nietrwały układ dążąc do przyjęcia bądź oddania elektronu wykazuje bardzo wysoką reaktywność. Źródłami reaktywnych form tlenowych (RFT) są fizjologiczne procesy oddychania, procesy hydroksylacji niektórych leków (ksenobiotyków) np. Adriamycyny czy Mitomycyny C, Nitrofurantoinu oraz procesy indukowane czynnikami zewnętrznymi takimi jak promieniowanie jonizacyjne oraz jony metali ciężkich. Rodniki, zazwyczaj kojarzone z destrukcyjnymi i patologicznymi stanami, odgrywają także istotną rolę w funkcjonowaniu żywych organizmów [1]. Za pozytywne działanie rodników w ludzkim organizmie przyjmuje się między innymi udział w kontrolowaniu przepływu krwi przez tętnice, wytwarzane przez komórki fagocytykujące mobilizują reakcje obronne, natomiast rodniki tlenu azotu i nadtlenu azotu są produkowane w bardzo dużych ilościach przez komórki układu odpornościowego, co działa toksycznie na bakterie

i wirusy. Ponadto, podobnie jak przeciwutleniacze, na niskim poziomie posiadają zdolność pełnienia funkcji cząsteczek sygnałowych odpowiadających za włączanie i wyłączanie genów [2]. W patogenezie wielu chorób występuje zaburzenie równowagi pomiędzy przeciwutleniaczami a reaktywnymi rodnikami. Stan ten, zwany stresem oksydacyjnym przyczynia się do uszkodzania komórek, tkanek, a nawet narządów, co prowadzi do wielu chorób takich jak: choroby układu krążenia, w tym miażdżycy, cukrzycy, chorób neurodegeneracyjnych i nowotworów (rys.1).



Rysunek 1. Wybrane zewnętrzne źródła wolnych rodników i skutki ich oddziaływania na organizm człowieka

Źródło: Opracowanie własne

Stres oksydacyjny może aktywować pewne szlaki sygnałowe, powodując zmiany aktywności różnych czynników transkrypcyjnych np. jądrowego czynnika NF- κ B, AP-1, indukowanego hipoksją czynnika 1α /HIF- 1^{α} , czynnika jądrowego aktywowanych komórek T oraz NF-E2-czynnika związanego z 2/Nfr2, co prowadzi w konsekwencji

do uaktywnienia ekspresji genów, w tym czynników wzrostu, cytokin zapalnych, chemokin oraz cząsteczek regulacji cyklu komórkowego. Uwolnione cząsteczki sygnałowe prowadzą do zaburzeń w homeostazie zarówno wewnątrzkomórkowej jak i zewnątrzkomórkowej, utracenia stabilności genetycznej, proliferacji, chemooporności, radiooporności, angiogenezy i wpływają na przeżywalność komórek macierzystych [3].

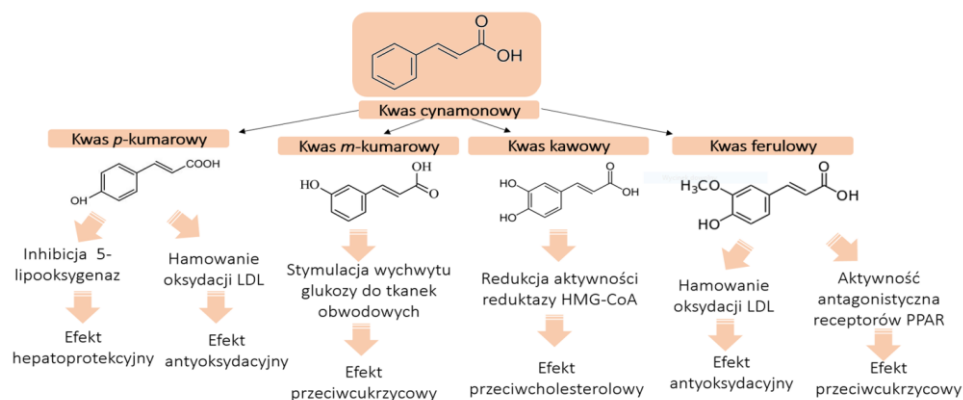
Obecnie prowadzi się szereg badań, mających na celu znalezienie skutecznych antyoksydantów, które potencjalnie można stosować jako leki i suplementy diety. Utworzenie kompleksu związku fenolowego np. kwasu ferulowego z metalem może zmienić rozkład ładunku elektronowego w cząsteczce oraz w konsekwencji wpłynąć na jego właściwości biologiczne, w tym przeciwrodnikowe [4,5,6]. Produkty fenolowe stanowią jedną z najliczniejszych i ogólnodostępnych grup metabolitów wtórnych roślin, powszechnie spotykanych w różnorodnych produktach pochodzenia roślinnego. Związki fenolowe są dzielone na trzy grupy: kwasy fenolowe, flawonoidy i taniny. Kwasy fenolowe zawierają grupę karboksylową oraz grupy hydroksylowe. W zależności od ilości atomów węgla w łańcuchu tego kwasu można wyróżnić proste kwasy benzoesowe, kwasy fenylooctowe i cynamonowe. Kwasy hydroksycynamonowe są najbardziej rozpowszechnioną grupą fenolokwasów w tkankach roślin. Do grupy tej należą: kumarowy, kwas kawowy, ferulowy, synapinowy i chlorogenowy [7]. Kwasy hydroksycynamonowe obecne w roślinach zapobiegają atakom mikroorganizmów i owadów, natomiast w połączeniach z polisacharydami pełnią funkcję usztywniającą ściany komórkowe [8]. Kwasy hydroksycynamonowe posiadają prostą chemicznie strukturę składającą się ze szkieletu C3-C6 fenylopropanoidu. Najobficiej

występują w liściach herbaty, kawie, czerwonym winie, czerwonych owocach i produktach pełnoziarnistych.

Istnieje wiele teorii wyjaśniających antyoksydacyjny mechanizm neutralizacji rodników przez kwasy fenolowe. Zakłada się, że takie mechanizmy powiązane są z aktywnością donorowania elektronów lub wodoru do cząsteczki rodnika. Ponadto kwas hydroksycynamonowy lub jego pochodne mają zdolność do chelatowania metali przejściowych takich jak miedź czy żelazo, które są znanymi katalizatorami stresu oksydacyjnego, inhibują enzymy generowane przez rodniki oraz modulują ekspresję niektórych genów na drodze szlaków sygnałowych takich jak Nfr-2 czy ARE [9]. W ostatnich latach nastąpił zauważalny wzrost zainteresowania, szczególnie w dziedzinach przemysłu farmaceutycznego i biotechnologicznego, wielofunkcyjnymi cząsteczkami wykazującymi niską toksyczność w organizmie ludzkim, co może potencjalnie przyczynić się do wprowadzenia leków bezpieczniejszych, o zminimalizowanych skutkach ubocznych. W badaniu Cheng-Chun i wsp., wykorzystując peroksydację ludzkiej lipoproteiny o niskiej gęstości (LDL) jako model do badania reakcji wywoływanych przez rodniki oraz protekcyjny wpływ hydroksypochodnych kwasu cynamonowego stwierdzono, że pochodne te są skutecznymi antyoksydantami zarówno przeciwko peroksydacji indukowanej przez Cu^{2+} lub rodnikami z rozpadu AAPH (2,2'-azobis (2-amidynopropanu)). W eksperymencie tym także ustalono zależność między strukturą molekularną a aktywnością biologiczną badanych kwasów: kwasu kawowego, chlorogenowego, synapinowego, ferulowego, *p*-kumarowego i zauważono, że wyższe właściwości antyoksydacyjne posiadają związki posiadające grupę *o*-dihydroksylową lub 4-hydroksy-3-

metoksyłową [10]. Kwas *p*-kumarowy i 4-hydrokso-trans-cynamonowy wykazują aktywność antyoksydacyjną obejmującą bezpośrednie neutralizowanie rodników poprzez minimalizację utleniania lipoprotein LDL [11]. Kwas synapinowy wykazuje korzystne działanie w terapii cukrzycy. W badaniach na modelu szczurzym stwierdzono, że podawanie kwasu synapinowego przez okres 35 dni przywróciło parametry biochemiczne takie jak: stężenie glukozy w osoczu, poziom hemoglobiny glikozyłowanej i aktywność enzymów: glukozy-6-fosfatazy i fruktozo-1-bisfosfatazy do normalnego poziomu [12]. Utworzenie lipofilnych związków kwasu ferulowego, kawowego i ich pochodnych estrów lub amidów pozwala na leczenie skutków stresu oksydacyjnego w tkance mózgu, ze względu na dobrą przenikalność tych związków przez barierę krew-mózg [13]. Korzystne działanie innej pochodnej - kwasu ferulowego w chorobie Alzheimera opiera się na zdolności tego związku do hamowania formowania fibryli nieprawidłowo skonformowanych białek beta amyloidów oraz destabilizacji wstępnie uformowanych włókien [14]. Szczególną uwagę zwraca się jednak na aktywność przeciwnowotworową hydroksypochodnych kwasu cynamonowego. Kwas *p*-kumarowy został zbadany jako istotny element mechanizmu aktywności przeciwnowotworowej. W badaniach wykazano, że kwas ten hamuje wzrost komórek śródbłónka w szczurzych pierścieniach aortalnych, hamuje tworzenie rurek i migrację komórek śródbłónka. Prawdopodobnie mechanizm ten opiera się na regulacji poziomu ekspresji mRNA kluczowych czynników wzrostu śródbłónka naczyń i czynnika wzrostu fibroblastów. Ponadto wykazano, że kwas *p*-kumarowy hamuje zarówno szlaki sygnalizacyjne Akt jak i ERK, które są bardzo istotne dla procesu angiogenezy. Wyniki tych badań wskazują,

że kwas *p*-kumarowy posiada silne właściwości przeciwrakowe z uwagi na hamowanie angiogenezy *in vivo* [15]. Udowodniono także, że przeciwrakowy efekt kwasu *p*-kumarowego wynika z indukcji apoptozy na drodze szlaku mitochondrialnego (badania na linii HCT-15) [16]. Inna hydroksypochodna kwasu cynamonowego - kwas kawowy oprócz działania antyoksydacyjnego i przeciwnowotworowego wykazuje aktywność przeciwzapalną, obniżając poziom cytokin prozapalnych takich jak: Il-8, Il-1 β czy Il-6 [17]. Niektóre prozdrowotne aktywności wybranych hydroksypochodnych kwasu cynamonowego przedstawiono na rys.2.



Rysunek 2. Prozdrowotne mechanizmy działania wybranych hydroksypochodnych kwasu cynamonowego

Źródło: Sharma P., *Cinnamic acid derivatives: A new chapter of various pharmacological activities*, J. Chem. Pharm. Res., 2011, 3(2):403-423.

Szerokie spektrum działania tych związków obejmuje także aktywność przeciwdrobnoustrojową, a w szczególności antybakteryjną. Powszechnie stosowane antybiotyki w paszach oraz przyjmowanie ich w wysokich dawkach przez ludzi sprzyja powstawaniu odporności wielu organizmów patogennych. Zakażenie szczepami lekoopornymi jest zazwyczaj związane z dłuższym czasem terapii, wyższą toksycznością

stosowanych środków i wyższymi kosztami leczenia. Obecnie niektóre infekcje są bardzo trudne do wyleczenia, jak na przykład gruźlica lekooporna (XDR-TB) czy gronkowiec złocisty oporny na metycylinę (MRSA). W licznych badaniach zaobserwowano, iż kwas kawowy skutecznie hamuje wzrost MRSA, a ponadto działa na szczepy gronkowca: *Staphylococcus aureus* oraz *Staphylococcus epidermidis* [18]. Kwas chlorogenowy wyizolowany z marchwi został opisany jako wysoce antybakteryjny związek przeciw *Listeria monocytogenes* - bakterii, wywołującej listeriozę, która może być obecna w skażonej żywności [19]. Kwas chlorogenowy wykazuje także aktywność antybakteryjną przeciwko Salmonelli: *S. paratyphi*, *S. choleraesuis subsp.*, i *S. enteridis* [20]. W biotechnologii leków i farmacji poszukuje się i modyfikuje wiele związków pochodzenia naturalnego, które mogą w przyszłości służyć jako leki przeciwdrobnoustrojowe i antybiotyki. Szczegółowe podsumowanie aktywności mikrobójczej i grzybobójczej hydroksypochodnych kwasu cynamonowego przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Przeciwdrobnoustrojowe właściwości wybranych hydroksypochodnych kwasu cynamonowego

hydroksypochodna kwasu cynamonowego	szczep mikrobiologiczny	minimalne stężenie hamujące (MIC)	źródło
Kwas <i>p</i> - kumarowy	<i>Aspergillus flavus</i> UBA294	1.5 mM	[21]
	<i>Aspergillus Niger</i> ATCC 11394	761 µM	[21]
	<i>Bacillus cereus</i> No-8	2.44 mM	[22]
	<i>Mycobacterium tuberculosis</i> H37Rv	244 µM	[23]
	<i>Salmonella typhimurium</i> #450	3.04 mM	[24]
	<i>Salmonella typhimurium</i> NRRL	2.44 mM	[22]

	<i>E4463</i> <i>Salmonella typhimurium</i> 50013	2.44 mM	[25]
	<i>Streptococcus pneumoniae</i> ATCC 49619	122 µM	[25]
Kwas m-kumarowy	<i>Aspergillus flavus</i> UBA294	1.5 mM	[21]
	<i>Aspergillus niger</i> ATCC 11394	1.5 mM	[21]
	<i>Aspergillus terreus</i> INM 031783	1.5 mM	[21]
	<i>Mycobacterium tuberculosis</i> H37Rv	366 µM	[23]
Kwas o-kumarowy	<i>Bacillus cereus</i> No-8	2.44 mM	[22]
	<i>Mycobacterium tuberculosis</i> H37Rv	122 µM	[23]
	<i>Neisseria gonorrhoeae</i>	>6.09 mM	[18]
	<i>Salmonella typhimurium</i> NRRL E4463	2.44 mM	[21]
	<i>Salmonella typhimurium</i> #450	1.5 mM	[24]
	<i>Staphylococcus aureus</i> NCTC 10657	>3.65 mM	[21]
Kwas kawowy	<i>Staphylococcus aureus</i> # 917	760 µM	[24]
	<i>Aspergillus flavus</i> UBA294	>5.5 mM	[26]
	<i>Aspergillus niger</i> ATCC 11394	>5.5 mM	[26]
	<i>Bacillus cereus</i> No-8	1.94 mM	[21]
	<i>Fusarium oxysporum</i>	>5.5 mM	[26]
	<i>Fusarium verticillioides</i>	>5.5 mM	[26]
	<i>Neisseria gonorrhoeae</i>	>5.5 mM	[18]
	<i>Salmonella typhimurium</i> #450	2.78 mM	[24]
	<i>Salmonella typhimurium</i> NRRL E4463	1.94 mM	[22]

	<i>Staphylococcus aureus</i> 209	694 μ M	[27]
	<i>Staphylococcus aureus</i> # 917	694 μ M	[24]
	<i>Staphylococcus aureus</i> NCTC 10657	2.22 mM	[22]
Kwas ferulowy	<i>Aspergillus flavus</i>	>5.15 mM	[26]
	<i>Aspergillus flavus</i> UBA294	161 μ M	[28]
	<i>Aspergillus fumigatus</i>	>5.15 mM	[26]
	<i>Aspergillus terreus</i> INM 031783	>1.3 mM	[21]
	<i>Bacillus cereus</i> No-8	2.06 mM	[22]
	<i>Fusarium oxysporum</i>	>5.15 mM	[26]
	<i>Fusarium verticilioides</i>	>5.15 mM	[26]
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213	1.3 mM	[29]
	<i>Staphylococcus aureus</i> CECT 976	5.7 mM	[30]
Kwas synapinowy	<i>Staphylococcus aureus</i> IFO 12732	2.0 mM	[31]
	<i>Staphylococcus aureus</i> NCTC 10657	3.09 mM	[22]
	<i>Pseudomonas syringae</i> NCIMB 649	4.0 mM	[32]
	<i>Salmonella enteritidis</i> IFO3133	2.0 mM	[31]
	<i>Staphylococcus aureus</i> 209 558 μ M	>8.0 mM	[27]
	<i>Staphylococcus aureus</i> IFO 12732	1.8 mM	[31]
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	1.3 mM	[33]

Powyższe wyniki badań działania poszczególnych kwasów na szczepy bakteryjne i różne gatunki grzybów sugerują, że właściwości te mogą być wykorzystywane w nietoksycznych dla ludzi i środowiska preparatach dezynfekujących.

Innym, dużym problemem zarówno w medycynie jak i w ochronie środowiska jest znalezienie sposobu efektywnej redukcji i hamowania powstawania nitrozamin w reakcji amin z azotanami(III). Znaczna większość nitrozamin wykazuje działanie rakotwórcze, teratogenne i embriotoksyczne, co zostało udokumentowane w wielu danych literaturowych [33]. Nitrozaminy mogą znajdować się w żywności, w szczególności w produktach mięsnych, peklowanych i wędzonych z dodatkiem azotanów(III) lub azotanów(V). Jony azotanowe(III) występują także w roślinach jadalnych, które pobierają azotany wraz z wodą. Za zwiększone stężenie tych jonów w roślinach odpowiedzialne jest nawożenie oraz stosowanie środków ochrony roślin takich jak: insekcydy, herbicydy i fungicydy. Jony azotanowe(V) nie wykazują właściwości szkodliwych, ale w organizmie poprzez przekształcenie przez enzym bakteryjny – reduktazę azotanową do jonów azotanowych(III), a następnie przez nitroreduktazy stają się zdolne do tworzenia związków z aminami, aminokwasami, amidami, indolami tworząc nitrozaminy [34]. W badaniach Kikugawa i wsp. [35] stwierdzono, że naturalnie występujące związki takie jak kwas *p*-kumarowy, ferulowy, kawowy i chlorogenowy redukują ilość azotanów i hamują tworzenie się nitrozamin. Potencjał inhibicji formowania się nitrozamin zmienia się w szeregu: kwas kawowy > kwas ferulowy > kwas *p*-kumarowy. Podobną relację zaobserwowano w zdolności do obniżania poziomu azotanów: kwas kawowy > kwas ferulowy > kwas *p*-kumarowy > kwas chlorogenowy.

Materiały polimerowe obecnie są powszechnie używane we wszystkich dziedzinach życia. Duża część tworzyw opakowaniowych produkowana jest z polimerów syntetycznych, praktycznie nie

ulegających rozkładowi. Alifatyczne poliestry takie jak: polimer kwasu mlekowego, które rozkładają się w wyniku hydrolizy, tworzą główne składniki tworzyw biodegradowalnych. Jednakże, poliestry kwasu mlekowego stanowią tylko niewielki odsetek stosowanych tworzyw sztucznych, ze względu na ich słabe właściwości termiczne i mechaniczne. Polimery o właściwościach tworzyw sztucznych, które rozkładają się do naturalnych składników są obecnie bardzo pożądane. Zastosowanie wypełniaczy o dużej wytrzymałości takich jak: bakteryjne celulozy lub zmodyfikowane ligniny znacznie zwiększają właściwości plastyczne tworzyw sztucznych. Wprowadzenie składnika aromatycznego do łańcucha głównego polimeru termoplastycznego skutecznie poprawia jakość materiału [36]. Nowy materiał, kwas mlekowy poddany polikondensacji kwasu 4-hydroksycynamonowego posiada wszystkie niezbędne właściwości i cechy dobrego biodegradowalnego tworzywa, ponadto kopolimer ten, dzięki swoim fizykochemicznym właściwościom może potencjalnie być zastosowany jako matryca ortopedyczna, materiał bazowy w inżynierii tkankowej i systemach dostarczania leków [37].

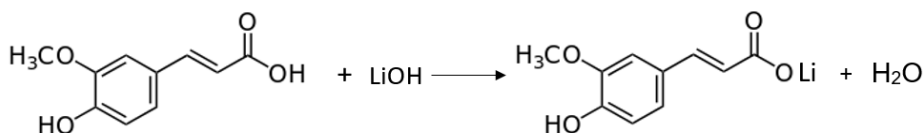
W ciągu ostatnich 30 lat nastąpił wyraźny wzrost stężenia aktywnego glinu w glebie. Glin pod względem występowania w litosferze znajduje się na trzeciej pozycji, po tlenie i krzemie. Minerały, zarówno pierwotne jak i wtórne w środowisku kwaśnym ulegają rozkładowi, podczas którego uwalniany jest glin [38]. Na skutek wietrzenia chemicznego czyli procesów rozpuszczania, hydratacji, hydrolizy, karbonatyzacji, glinokrzemiany ulegają ciągłemu rozpadowi. Toksyčna aktywność glinu w środowisku może przybierać różne mechanizmy. Jednym z nich jest działanie antagonistyczne tego pierwiastka w stosunku do fosforu i wiązanie się go w korzeniach. Szkodliwe działanie jonów

Al^{3+} w roztworze glebowym na budowę korzenia polega na bezpośrednim wpływie na jego skracanie, grubienie błon komórkowych, zmianie przenikliwości protoplazmy itp. Duże znaczenie mają związki zdolne do kompleksowania jonów glinu w roztworze glebowym, które nie wykazywałyby żadnej toksyczności w stosunku do roślin [39]. Wiele badań skupiło się wokół związków naturalnie występujących w przyrodzie, w tym na hydroksypochodnych kwasu cynamonowego. W wielu danych literaturowych można odszukać informacje dotyczące naturalnego mechanizmu obrony roślin przed toksycznymi skutkami obecności glinu i innych metali ciężkich w glebie poprzez wydzielanie związków fenolowych w tym fenolokwasów [40]. Kwasy fenolowe są obiecującymi związkami o istotnym znaczeniu w kompleksowaniu metali, w szczególności glinu i żelaza w glebach. Spośród związków wykrytych w warstwach humusowych znajdują się: kwas wanilinowy, kwas 4-hydroksybenzoesowy i 4-hydroksycynamonowy, jak również kwas cytrynowy, jabłkowy, szczawiowy i bursztynowy [41].

2. Metodyka badań

2.1. Synteza soli

Synteza soli opierała się na reakcji hydroksykwasu z roztworem wodorotlenku w stosunku 1:1 (rys.3)



Rysunek 3. Reakcja syntezy soli litowej kwasu ferulowego

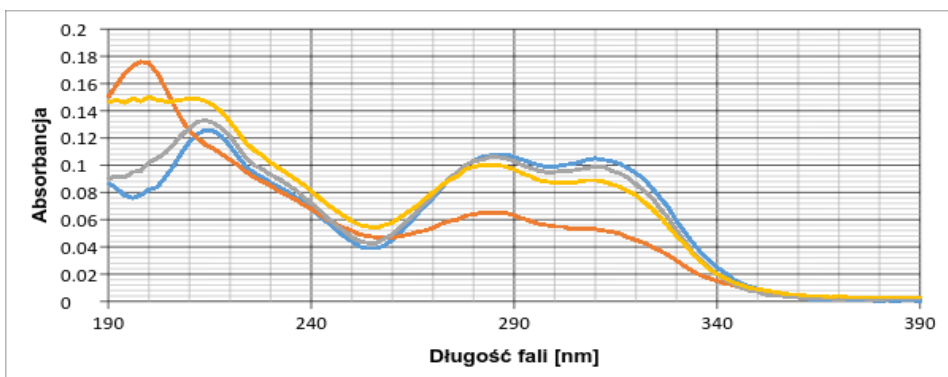
Źródło: Opracowanie własne

Syntezy wykonano poprzez odważenie około 0.1g każdego kwasu, obliczenie objętości odpowiedniego wodorotlenku, tak aby stosunek molowy ligand : wodorotlenek wynosił 1:1. Po całkowitym rozpuszczeniu kwasu, wodę odparowano na łaźni wodnej, a następnie osad suszono w suszarce w temperaturze 105°C przez okres 24h.

2.2. Sprawdzenie poprawności wykonanych syntez

Widma FT-IR zarejestrowano stosując spektrofotometr z transformacją Fouriera Alpha firmy Bruker. Widma oscylacyjne analizowanych kwasów i ich soli z metalami alkalicznymi wykonano w zakresie liczb falowych $\nu=4000-400\text{ cm}^{-1}$. Badania przeprowadzono dla próbek stałych zawierających analizowany związek oraz bromek potasu (KBr) w stosunku około 1:200. Zastosowano metodę prasowania próbki z bromkiem potasu w postaci pastylek.

Widmo elektronowe analizowanych kwasów i ich soli z wybranymi metalami alkalicznymi wykonano w zakresie 190-400 nm z rozdzielczością 1 nm na spektrofotometrze DR 5000 HACH-LANGE. Badania przeprowadzono dla roztworów wodnych o stężeniu 10^{-5} mol/dm^3 . Zarejestrowane widma dla wybranego kwasu (kawowego) i jego soli przedstawiono na rys.4. Natomiast wartości długości fali [nm] przy których występują maksima absorpcji w tab.2.



Rysunek 4. Widma UV kwasu kawowego oraz jego soli litu, sodu i potasu. (niebieski- kwas kawowy, czerwony- kawian litu, zielony- kawian sodu, fioletowy- kawian potasu)

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2. Wartości długości fali pasm odpowiadające maksimum absorpcji występujące w widmie UV kwasu kawowego oraz jego soli litu, sodu i potasu

związek chemiczny	$\lambda_{\max 1}$		$\lambda_{\max 2}$		$\lambda_{\max 3}$	
	długość fali [nm]	absorbancja	długość fali [nm]	absorbancja	długość fali [nm]	absorbancja
kwas kawowy	214	0,126	286	0,108	310	0,105
kawian litu	198	0,176	284	0,065	-	-
kawian sodu	214	0,133	286	0,106	310	0,099
kawian potasu	210	0,149	284	0,1	310	0,089

Porównując długości fali pasm w widmie UV kwasu i jego soli można stwierdzić, iż metale z grupy litowców mają niewielki wpływ na ich położenie. Nie zaobserwowano regularnych i wyraźnych przesunięć maksimum pasm.

2.3. Oznaczanie potencjału antyoksydacyjnego metodą Folina-Ciocalteu (F-C)

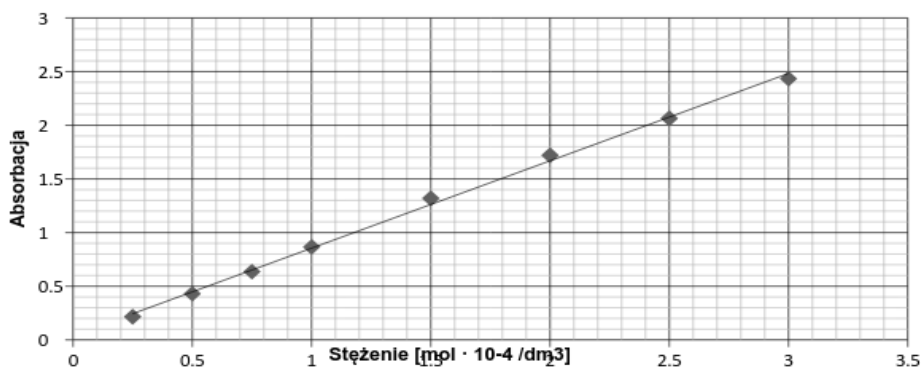
Podstawą kolometrycznego oznaczenia potencjału antyoksydacyjnego jest odwracalna reakcja redukcji molibdenu(VI) do molibdenu(V), zawartego w odczynniku Folina-Ciocalteu, przez fenole przeprowadzana w środowisku alkalicznym. Reagent ten (F-C) używany jest najczęściej do oznaczania całkowitego stężenia polifenoli w ekstraktach roślinnych metodą spektroskopową UV-Vis [42]. Odczynnik ten przygotowuje się z mieszaniny wolframianu sodu (Na_2WO_4), molibdenianu sodu (Na_2MoO_4), siarczanu(VI) litu (Li_2SO_4), wody bromowej i stężonych kwasów solnego i fosforowego(V). W wyniku zmieszania składników odczynnika F-C powstaje najprawdopodobniej heteropolifosfowolframian molibdenu. Daje on w wyniku odwracalnej reakcji jedno- lub dwuelektronowej redukcji niebiesko zabarwiony związek - $(\text{PMoW}_{11}\text{O}_{40})^{4-}$ - kompleks wykazujący maksimum absorpcji przy długości fali 768 nm. Intensywność absorpcji przy tej długości fali jest proporcjonalna do stężenia fenoli. W środowisku zasadowym związki fenolowe znajdują się w postaci anionu fenolowego, który wykazuje aktywność redukującą. Molibdenian Mo(VI) przyjmuje elektron i redukowany jest do Mo(V) [43].

2.3.1. Wykonanie krzywej wzorcowej kwasu galusowego

Do próbek pobrano po 250 μl każdego z roztworów kalibracyjnych kwasu galusowego o wzrastającym stężeniu, następnie dodano po 250 μl odczynnika Folina-Ciocalteu'a, po trzech minutach dodano 500 μl 14% roztworu węglanu sodu oraz 4 ml wody destylowanej,

po czym poddano próbówki godzinnej inkubacji w temperaturze pokojowej.

Zmierzono absorbancję roztworów przy analitycznej długości fali $\lambda=768$ nm wobec ślepej próby. Otrzymaną krzywą wzorcową przedstawiono na rys. 5. Wartość absorbancji jest wprost proporcjonalna do stężenia kwasu galusowego, w badanym zakresie stężeń, o czym świadczy wysoki współczynnik R^2 .



Rysunek 5. Krzywa wzorcową kwasu galusowego

Źródło: Opracowanie własne

2.3.2. Pomiar absorbancji badanych kwasów i soli

Do próbek pobierano po 250 μl roztworu każdego z badanych związków o stężeniu 10^{-3} mol/dm^3 , następnie dodawano po 250 μl odczynnika Folina- Ciocalteu'a, po trzech minutach 500 μl 14% roztworu węgla sodu oraz 4 ml wody destylowanej, po czym poddano próbówki godzinnej inkubacji w temperaturze pokojowej.

Zmierzono absorbancję roztworów przy analitycznej długości fali $\lambda=768$ nm wobec ślepej próby. Wartości całkowitego potencjału antyoksydacyjnego badanych związków w przeliczeniu na $\text{mg}_{\text{związku}}/\text{dm}^3$ przedstawiono w poniższych tabelach: dla kwasów (tab.3), soli z litem

(tab.4), soli sodu (tab.5), soli potasu (tab.6), po czym zestawiono wszystkie wyniki na wykresie (rys.6).

Tabela 3. Wyniki pomiaru potencjału antyoksydacyjnego roztworów badanych kwasów

kwas	średnia absorbancja	stężenie [mol/ dm³]	odchylenie standardowe
cynamonowy	0,005	0,006	0
<i>o</i> -kumarowy	0,497	0,596	0,040
<i>m</i> -kumarowy	0,449	0,538	0,020
<i>p</i> -kumarowy	0,429	0,514	0,060
kawowy	0,765	0,906	0,050
ferulowy	0,628	0,753	0,020
izoferulowy	0,720	0,863	0,020
synapinowy	0,520	0,623	0,060

Tabela 4. Wyniki pomiaru potencjału antyoksydacyjnego roztworów badanych soli

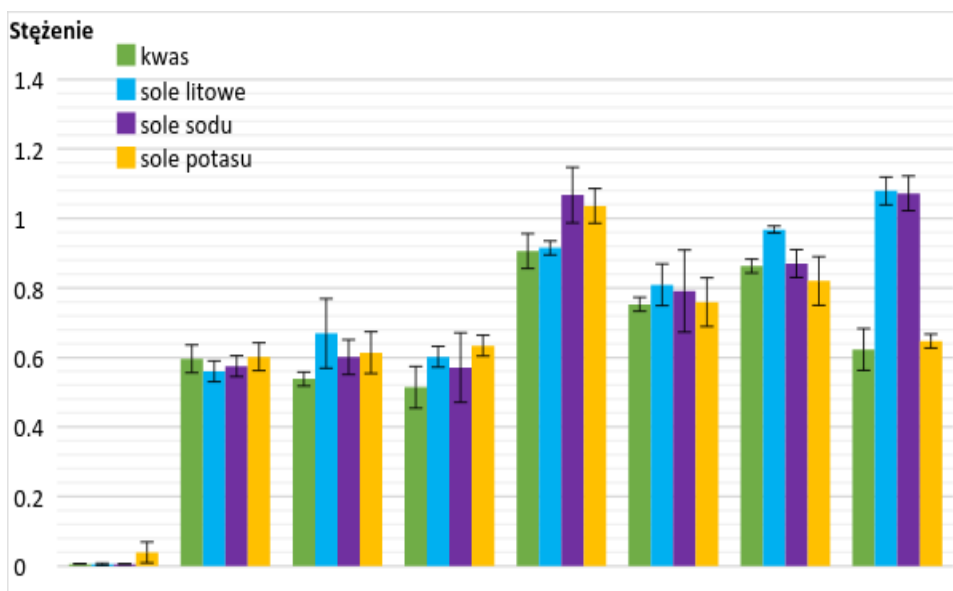
sole	średnia absorbancja	stężenie [mol/ dm³]	odchylenie standardowe
cynamononian litu	0,004	0,005	0,003
<i>o</i> -kumarynian litu	0,467	0,560	0,030
<i>m</i> -kumarynian litu	0,558	0,669	0,100
<i>p</i> -kumarynian litu	0,502	0,602	0,030
kawian litu	0,763	0,915	0,020
ferulian litu	0,675	0,809	0,060
izoferulian litu	0,807	0,968	0,010
synapinian litu	0,900	1,079	0,040

Tabela 5. Wyniki pomiaru potencjału antyoksydacyjnego roztworów badanych soli

sole	średnia absorbancja	stężenie [mol/dm³]	odchylenie standardowe
cynamononian sodu	0.0045	0,005	0
<i>o</i> -kumarynian sodu	0.480	0,575	0,030
<i>m</i> -kumarynian sodu	0.501	0,601	0,050
<i>p</i> -kumarynian sodu	0,476	0,571	0,100
kawian sodu	0,890	1,067	0.080
ferulian sodu	0,660	0,791	0,118
izoferulian sodu	0,726	0,870	0,040
synapinian sodu	0,894	1,072	0,050

Tabela 6. Wyniki pomiaru potencjału antyoksydacyjnego roztworów badanych soli

sole	średnia absorbancja	stężenie [mol/dm³]	odchylenie standardowe
cynamononian potasu	0,033	0,039	0,03
<i>o</i> -kumarynian potasu	0,502	0,602	0,04
<i>m</i> -kumarynian potasu	0,512	0,614	0,06
<i>p</i> -kumarynian potasu	0,529	0,634	0,03
kawian potasu	0,864	1,036	0,05
ferulian potasu	0.633	0,759	0,07
izoferulian potasu	0.684	0,820	0,07
synapinian potasu	0.540	0,647	0,02



Rysunek 6. Porównanie właściwości antyoksydacyjnych kwasu cynamonowego i jego hydroksypochodnych oraz soli z wybranymi litowcami

Źródło: Opracowanie własne

3. Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzono badania dotyczące właściwości antyutleniających hydroksypochodnych kwasu cynamonowego. Potencjał antyoksydacyjny określono też dla soli analizowanych kwasów z wybranymi metalami alkalicznymi. Do badań wybrano trzy metale z grupy litowców: lit, potas i sód. Na podstawie wyników eksperymentu prowadzonego metodą Folina-Ciocalteu można stwierdzić, że obecność metalu w układzie kompleksu prawie zawsze, ale nieznacznie wzmacnia aktywność przeciwrodnikową. Wyjątkiem jest kwas o-kumarowy, który związany z metalem wykazuje niższe bądź bardzo zbliżone właściwości antyoksydacyjne. Kwas cynamonowy nie posiada grupy hydroksylowej związanej z pierścieniem i zarówno kwas ten jak i jego sole nie wykazują właściwości antyutleniających. W kwasach monohydroksypochodnych

i solach (kwasu *o*-,*m*-,*p*- kumarowego) aktywność antyutleniająca jest zbliżona, czyli lokalizacja grupy -OH nie wpływa zasadniczo na badane właściwości. Wprowadzenie dodatkowej grupy hydroksylowej oraz grupy metoksyłowej powoduje wzrost właściwości antyutleniających. Największy wzrost aktywności przeciwrodnikowej zaobserwowano w kompleksie kwasu synapinowego z litem i sodem. Dane literaturowe nie wyjaśniają jasno mechanizmu działania soli hydroksypochodnych kwasu cynamonowego. Wiele pochodnych kwasu cynamonowego takich jak kwas ferulowy, kwas synapinowy, kawowy chlorogenowy i inne, znajdują wiele zastosowań począwszy od dziedzin biotechnologii i przemysłu leków jak również w inżynierii i ochronie środowiska. Naturalne pochodzenie i niska toksyczność przemawia za stosowaniem ich jako leków, naturalnych pestycydów oraz składników polimerowych tworzyw biodegradowalnych. W przyszłości wiele badań powinno być skupionych wokół zbadania mechanizmów działania otrzymanych kompleksów na żywe tkanki i komórki. Pozytywne wyniki takich badań umożliwiłyby użycie opisanych związków jako składników leków i suplementów diety, antybiotyków i dezynfektantów. Stały obieg materii i pierwiastków w przyrodzie zmusza naukowców do szukania kompleksów, które ulegając rozkładowi nie przyczynią się do zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

Utworzenie soli hydroksypochodnej kwasu cynamonowego z metalem powoduje zmiany w rozkładzie ładunku elektronowego ligandu co zmienia również jego właściwości antyoksydacyjne w tym utleniające. Wyniki tych badań skłaniają do przypuszczeń, iż kompleksowanie metalami związków o właściwościach antyoksydacyjnych wpływa na zmianę ich właściwości biologicznych.

Poznanie tych zależności pozwoli na poprawienie parametrów biologicznych niektórych związków pochodzenia naturalnego oraz ułatwi poszukiwanie nowych leków, suplementów diety, konserwantów i antybiotyków.

4. Wnioski

1. Spośród badanych kwasów najwyższe właściwości antyutleniające posiada kwas kawowy.
2. Najwyższy wzrost aktywności przeciwrodnikowej zaobserwowano w kompleksie synapinianu litu w porównaniu do czystego kwasu. Różnice między właściwościami antyoksydacyjnymi ligandów i ich soli nie są duże. Przyczyną może być wpływ rozpuszczalnika na te właściwości.
3. Znaczna większość hydroksypochodnych kwasu cynamonowego wykazuje działanie prozdrowotne, w tym przeciwzapalne, przeciwnowotworowe i przeciwcukrzycowe.
4. Wysoka aktywność antybakteryjna i przeciwgrzybicza sugeruje, że opisane kwasy mogą być stosowane jako skuteczne dezynfektanty. Jeśli właściwości te opierają się na mechanizmach antyoksydacyjnych to kompleksy hydroksypochodnych kwasu cynamonowego z wybranymi metalami mogą wykazywać wyższą skuteczność.

Praca wykonana w ramach grantu NCN Dec. 2015/17/B/NZ9/03581

Literatura:

1. Karbacz M., *Źródła powstawania i oddziaływanie środowiskowe wolnych rodników*. Zeszyty Naukowe SGSP Nr 40, str. 59-67.

2. Sarma D.A. Mallick R. A., Ghosh K.A., *Free Radicals and Their Role in Different Clinical Conditions: An Overview* International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR), 1(3), 2010, str. 185-192.
3. Pontiki E., Hadjipavlou-Litina- D., Litinas K., Geromichalos G., *Novel Cinnamic Acid Derivatives as Antioxidant and Anticancer Agents: Design, Synthesis and Modeling Studies* Molecules 2014, 19, str. 9655-9674.
4. Kalinowska M., Świsłocka R., Lewandowski W., *Zn(II), Cd(II) and Hg(I) complexes of cinnamic acid: FT-IR, FT-Raman, 1H and 13C NMR studies*, Journal of Molecular Structure e 993, 1–3, 3 May 2011, str. 404–409.
5. Kalinowska M., Lewandowski W., Świsłocka R., Regulska E., *The FT-IR, FT-Raman, 1H and 13C NMR study on molecular structure of sodium(I), calcium(II), lanthanum(III) and thorium(IV) cinnamates*. Spectroscopy 24, 2010, str. 277–281.
6. Kalinowska M., Piekut J., Bruss A., Follet C., Sienkiewicz-Gromiuk J., Świsłocka R., Rzączyńska Z., Lewandowski W. *Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, 1H, 13C NMR, UV/VIS), thermogravimetric and antimicrobial studies of Ca(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of ferulic acid*. Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy, 122, 2014, str. 631-8.
7. Gawlik-Dziki U. *Fenolokwasy jako bioaktywne składniki żywności*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2004, 4 (41) S, str. 29-40.
8. Steadman K., Burgon M.S., Lewis B.A., Edwardson S.E., Obendorf R.L.: *Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed*

- milling fractions*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001 81, 11, str. 1094–1100.
9. Teixeira J., Gaspar A., Garrido M.E., Garrido J., Borges F., *Hydroxycinnamic Acid Antioxidants: An Electrochemical Overview*, *BioMed Research International* Volume 2013, str. 1-11.
 10. Cheng J.C., Dai F., Zhou B., Yang L., Liu L.Z., *Antioxidant activity of hydroxycinnamic acid derivatives in human low density lipoprotein: Mechanism and structure–activity relationship*, *Food Chemistry* 104, 2007, str. 132–139.
 11. Zang, L.Y.; Cosma, G.; Gardner, H.; Shi, X.; Castranova, V.; Vallyathan, V. *Effect of Antioxidant Protection by P-coumaric acid on Low-density Lipoprotein Cholesterol Oxidation*. *Cell Physiology - American Journal of Physiology*. 2000, 279, str. 954–960.
 12. Kanchana G., Shyni J. W., Rajadurai M., Periasamy R., *Evaluation of Antihyperglycemic Effect of Sinapic Acid in Normal and Streptozotocin-Induced Diabetes in Albino Rats*, *Global Journal of Pharmacology* 5 (1), 2011, str. 33-39.
 13. Roleira, F.M.; Siquet, C.; Orru, E.; Garrido, E.M.; Garrido, J.; Milhazes, N.; Podda, G.; Paiva-Martins, F.; Reis, S.; Carvalho, R.A.; et al. *Lipophilic phenolic antioxidants: Correlation between antioxidant profile, partition coefficients and redox properties*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18, 2010, str. 5816–5825.
 14. Ono K., Hirohata M., Yamada M. *Ferulic acid destabilizes preformed beta-amyloid fibrils in vitro* *Biochemical and Biophysical Research Communications* 2005, 336(2), str. 444-9.

15. Kong C.S., Jeong C.H., Choi J.S., Kim K.J., Jeong J.W., *Antiangiogenic effects of p-coumaric acid in human endothelial cells*. *Phytotherapy research* , 2013, 27(3), str. 317-23.
16. Jaganathan K.S., Supriyanto E., Mandal M., *Events associated with apoptotic effect of p-Coumaric acid in HCT-15 colon cancer cells*, *World Journal of Gastroenterology* 2013 November 21; 19(43), str. 7726-7734.
17. Liu M., Song S., Li H., Jiang X., Yin P., Wan C., Liu X., Liu F., Xu J., *The protective effect of caffeic acid against inflammation injury of primary bovine mammary epithelial cells induced by lipopolysaccharide*. *American Dairy Science Association*, 2014, 97(5), str. 2856-65.
18. Alves J.M., Ferreira R.F.C.I, Froufe C.J.H., Abreu V.M.R., Martins A., Pintado M., *Antimicrobial activity of phenolic compounds identified in wild mushrooms, SAR analysis and docking studies*, *Journal of applied microbiology* 2013, 115(2), str. 346-57.
19. Babic I., Nguyen-the C., Amiot M.J., Aubert S., *Antimicrobial activity of shredded carrot extracts on food-borne bacteria and yeast*. *The Journal of applied bacteriology*. 1994, 76(2), str. 135-41.
20. Cetin-Karaca H., *Evaluation Of Natural Antimicrobial Phenolic Compounds Against Foodborne Pathogens*, University of Kentucky UKnowledge 2011.
21. Bisogno, F.; Mascoti, L.; Sanchez, C.; Garibotto, F.; Giannini, F.; Kurina-Sanz, M.; Enriz, R. *Structure–antifungal activity relationship of cinnamic acid derivatives*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2007, 55, str. 10635–10640.

22. Tunçel, G.; Nergiz, C. *Antimicrobial effect of some olive phenols in a laboratory medium*. Letters in Applied Microbiology. 1993, 17, str. 300–302.
23. Guzman, J.D.; Mortazavi, P.N.; Munshi, T.; Evangelopoulos, D.; McHugh, T.D.; Gibbons, S.; Malkinson, J.; Bhakta, S. *2-Hydroxy-substituted cinnamic acids and acetanilides are selective growth inhibitors of Mycobacterium tuberculosis*. Medicinal Chemical Communications 2014, 5, str. 47–50.
24. Parkar, S.G.; Stevenson, D.E.; Skinner, M.A. The potential influence of fruit polyphenols on colonic microflora and human gut health. International Journal of Food Microbiology 2008, 124, str. 295–298
25. Lou, Z.; Wang, H.; Rao, S.; Sun, J.; Ma, C.; Li, J. *p-Coumaric acid kills bacteria through dual damage mechanisms*. Food Control 2012, 25, str. 550–554.
26. Zabka, M.; Pavela, R. *Antifungal efficacy of some natural phenolic compounds against significant pathogenic and toxinogenic filamentous fungi*. Chemosphere 2013, 93, str. 1051–1056.
27. Georgiev, L.; Chochkova, M.; Ivanova, G.; Najdenski, H.; Ninova, M.; Milkova, T. Radical scavenging and antimicrobial activities of cinnamoyl amides of biogenic monoamines. Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse 2012, 89, str. 91–102.
28. Hewitt, W.; Vincent, S. *Theory and Application of Microbiological Assay*, Academic Press: San Diego, CA, USA, 1989, str. 1–37.
29. Ergün, B.; Çoban, T.; Onurdag, F.; Banoglu, E. *Synthesis, antioxidant and antimicrobial evaluation of simple aromatic esters of ferulic acid*. Archives of Pharmacal Research 2011, 34, str. 1251–1261.

30. Borges, A.; Ferreira, C.; Saavedra, M.J.; Simoes, M. Antibacterial activity and mode of action of ferulic and gallic acids against pathogenic bacteria. *Microbial Drug Resistance* 2013, 19, str. 256–265.
31. Tesaki, S.; Tanabe, S.; Ono, H.; Fukushi, E.; Kawabata, J.; Watanabe, M. *4-Hydroxy-3- nitrophenylacetic and sinapic acids as antibacterial compounds from mustard seeds*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. 1998, 62, str. 998–1000.
32. Barber, M.S.; McConnell, V.S.; DeCaux, B.S. Antimicrobial intermediates of the general phenylpropanoid and lignin specific pathways. *Phytochemistry* 2000, 54, str. 53–56.
33. Engels, C.; Schieber, A.; Gänzle, M. *Sinapic acid derivatives in defatted Oriental mustard (Brassica juncea L.) seed meal extracts using UHPLC-DAD-ESI-MS n and identification of compounds with antibacterial activity*. *European Food Research and Technology* 2012, 234, str. 535–542.
34. Koonanuwatheidet P. *N-nitroso compounds: environmental carcinogens*, *Journal of The Science Society of Thailand*, 10 (1984) str. 207-220.
35. Nowak A., Libudzisz Z., *Karcynogeny w przewodzie pokarmowym człowieka.*, *ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, 4 (59), str. 9-25.
36. Kikugawa K., Hakamada T., Hasunama M., Kurechi T., *Reaction of p-hydroxycinnamic acid derivatives with nitrite and its relevance to nitrosamine formation*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1983, 31 (4), str. 780–785.

37. Kaneko T., Thi H.T., Shi J.D., Akashi M., *Environmentally degradable, high-performance thermoplastics from phenolic phytomonomers*, Nature Materials 5, 2006, str. 966-970.
38. Matsusaki M., Kishida A., Stainton N., Ansell G.W.C, Akashi M., *Synthesis and characterization of novel biodegradable polymers composed of hydroxycinnamic acid and D,L-lactic acid*, Journal of Applied Polymer Science 82, 10, 2001, str. 2357–2364.
39. Gworek B., *Glin w środowisku przyrodniczym a jego toksyczność*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 29, 2006.
40. Moskal S., *Glin ruchomy w glebach kwaśnych i metody jego oznaczania*. Zeszyty Zakładu Chemii Rolnej SGGW w Warszawie. Referat wygłoszony na Zjeździe PTG- Kraków 1952.
41. Kidd S.P., Llugany M., Poschenrieder C., Gunse B., Barceló J., *The role of root exudates in aluminium resistance and silicon- induced amelioration of aluminium toxicity in three varieties of maize (Zea mays L.)* Journal of Experimental Botany: (2001) 52 (359): str. 1339-1352.
42. Sposito G., *The Environmental Chemistry of Aluminum*, Second Edition, Lewis Publishers, Washington D.C. 1995, str. 182-183.
43. Juranović Cindrić I., Kunšić M., Zeiner M., Stingeder G., Rusak G., *Sample Preparation Methods for the Determination of the Antioxidative Capacity of Apple Juices*. Croatia Chemica Acta a 84 (3), 2011, str. 435–438.
44. Cybul M., Nowak R. *Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych*. Herba Polonica 2008, 54(1), str. 68-78.