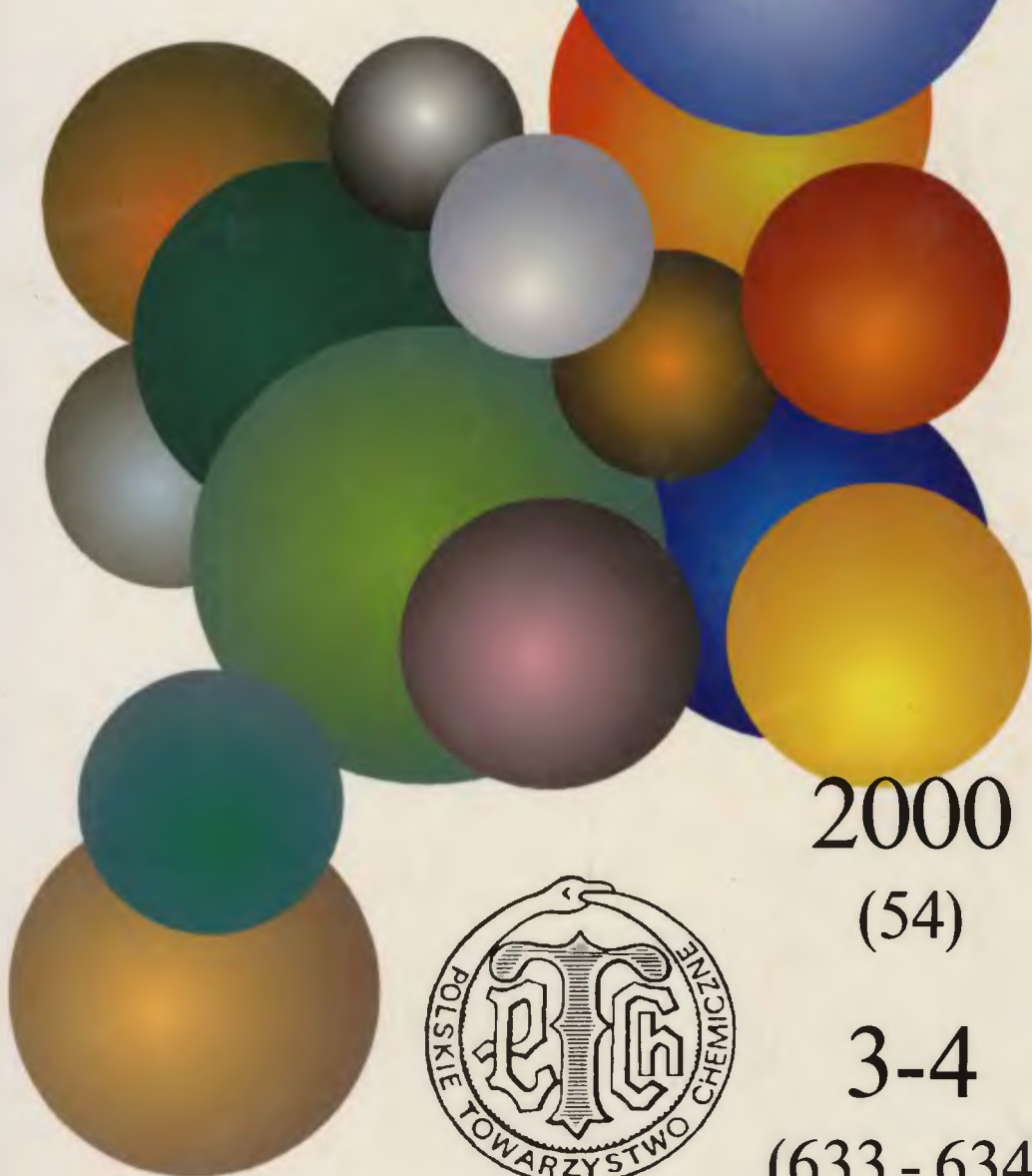


A 1263 II

DZ, 3

# WIADOMOŚCI *chemiczne*



2000

(54)

3-4

(633 - 634)

# **CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO**

Publikacja dotowana przez KBN

## **RADA REDAKCYJNA**

**JERZY BŁAŻEJOWSKI, RYSZARD BODALSKI, HENRYK BUCHOWSKI,  
HENRYK GÓRECKI, ZDZISŁAW HIPPE, ZBIGNIEW HUŃCICKI, JERZY KONARSKI,  
JANUSZ LIPKOWSKI, MARIA NOWAKOWSKA, STANISŁAW PENCZEK,  
ZOFIA STASICKA, MIROŚLAW SZAFRAN**

## **Z REDAKCJĄ STAŁE WSPÓŁPRACUJĄ**

**HENRYK GALINA (Rzeszów), MAREK K. KALINOWSKI (Warszawa),  
BENIAMIN LENARCIK (Bydgoszcz), ZOFIA LIBUŚ (Gdańsk), JAN MAŁYSZKO (Kielce),  
BOGDAN MARCINIEC (Poznań), ZOFIA MICHALSKA (Łódź),  
ROMAN MIERZECKI (Warszawa), WŁADYSŁAW RUDZIŃSKI (Lublin),  
ZOFIA STASICKA (Kraków), JAN SZYMANOWSKI (Poznań), JÓZEF ŚLIWIOK (Katowice)**

## **KOMITET REDAKCYJNY**

**BOGDAN BURCZYK, JERZY P. HAWRANEK, ADAM JEZIEFSKI, ADOLF KISZA,  
LUDWIK KOMOROWSKI, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ,  
IGNACY Z. SIEMION, MIROŚLAW SOROKA, MARIA SUSZYŃSKA**

## **REDAKTOR NACZELNY**

**JÓZEF J. ZIÓŁKOWSKI**

## **SEKRETARZ REDAKCJI**

**KRYSTYNA MARKSOWA**

Korespondencję należy kierować pod adresem:

**Redakcja „Wiadomości Chemicznych”  
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław  
tel. 320 43 89, tel./fax 322 14 06**

**INTERNET (English abstracts) <http://www.chem.uni.wroc.pl/wiadchem.htm>**

**© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2000**

**REDAKTOR WYDAWNICTWA  
AGNIESZKA FLASIŃSKA**

**REDAKTOR TECHNICZNY  
BOŻENA SOBOTA**

**ISSN 0043-5104**

**ISBN 83-229-2006-7**

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w styczniu 2000

Opracowanie edytorskie i typograficzne: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego Sp. z o.o.

Skład, druk i oprawa: Wrocławska Drukarnia Naukowa PAN im. S. Kulczyńskiego Sp. z o.o.



**POKŁOSIE OBCHODÓW  
100-LECIA ODKRYĆ POLONU I RADU.  
TRUDNOŚCI I NIEPOROZUMIENIA  
ZWIĄZANE Z ODKRYCIEM POLONU**

**AFTER CELEBRATIONS OF THE  
100th ANNIVERSARY OF THE DISCOVERY  
OF POLONIUM AND RADIUM.  
DIFFICULTIES AND MISUNDERSTANDINGS  
RELATED TO THE DISCOVERY OF POLONIUM**

**Józef Hurwic**

*Laboratoire de Diélectrochimie, Université de Provence,  
3, pl. Victor-Hugo, 13331 Marseille CEDEX 03, France*

---



**Józef Hurwic** do 1968 r. prof. zwyczaj. na Politechnice Warszawskiej (kierownik Katedry Fizyki na Wydziale Chemicznym); od 1969 r. prof. chemii fizycznej i kierownik Zakładu Dielektrochemii na Université de Provence w Marsylii (od 1979 r. na emeryturze). Główna tematyka badawcza: badania budowy cząsteczek (m.in. konformacji) i oddziaływań międzycząsteczkowych metodami dielektrycznymi (pomiaru stałej dielektrycznej, momentu dipolowego, polaryzowalności itd.), wspartymi metodami widmowymi (w podczerwieni i nadfiolecie oraz za pomocą jądrowego rezonansu paramagnetycznego), a także ebuliometrycznymi i piknometrycznymi. Ustalił m.in. powstawanie różnych asocjatów i kompleksów z wiązaniem wodorowym lub przeniesieniem ładunku. Oprócz tego Józef Hurwic interesuje się historią nauki, głównie historią badań budowy materii, zwłaszcza badań promieniotwórczości.

---

**ABSTRACT**

The amount of polonium sulfide obtained in 1898 by M. and P. Curie was so insignificant that a chemical or even spectral identification of the new element was impossible. The Curies were guided in their work by the chemical resemblance of polonium to bismuth; W. Marckwald demonstrated the similarity between polonium and tellurium. There were doubts if polonium is a chemical element – in contrast with the uranium, thorium, actinium and even radium its radioactivity faded very fast. An opinion was even expressed that in reality the so-called “polonium” is bismuth “activated” by radium present in pitchblende. It was not until 1910 that for the first time the spectral lines of polonium were identified.

---

---

W 1898 r. w Paryżu Maria Skłodowska-Curie doświadczalnie wykazała istnienie co najmniej jednego pierwiastka, jeszcze wówczas nie znanego, silniej promieniotwórczego niż uran i tor [1]. Maria i Pierre Curie starają się następnie wyodrębnić ten hipotetyczny pierwiastek z blendy smolistej. Kierując się pomiarami natężenia promieniowania, eliminują w roztworze, metodami klasycznej analizy chemicznej, frakcje nieaktywne. Dochodzą w ten sposób do frakcji silnie aktywnej zawierającej siarczek bizmutu. Nie mogąc w roztworze odzielić substancji aktywnej od siarczku bizmutu, badacze korzystają z różnicy lotności siarczku bizmutu i siarczku aktywnego. Przez sublimację wzbogacają badaną mieszaninę w siarczek pierwiastka aktywnego i wreszcie otrzymują produkt 400 razy silniej promieniotwórczy niż uran. Nie ulegało wątpliwości, że w owym produkcie znajdował się poszukiwany pierwiastek. Pierwiastek ten wydawał się metalem zbliżonym (analitycznie) do bizmutu. Na cześć kraju rodzinnego Marii Skłodowskiej-Curie badacze zaproponowali nazwać nowy pierwiastek polonem (Polonium) [2]. Otrzymana ilość polonu była jednak zbyt mała, by można go było zidentyfikować chemicznie, a nawet potwierdzić spektralnie jego istnienie. Eugène Demarçay, wybitny specjalista francuski w zakresie spektroskopii emisyjnej, wykonał, na życzenie małżonków Curie, analizę widmową próbki polonoносnej, lecz w jej widmie nie wykrył żadnej nowej linii.

W rezultacie polon, w odróżnieniu od radu, odkrytego przez małżonków Curie kilka miesięcy później, przez długie lata nie figurował na oficjalnej liście pierwiastków chemicznych ogłaszanej przez Międzynarodową Komisję Ciężarów Atomowych. „Dziwnym więc trafem – napisze o polonie w »Gazecie Warszawskiej« z 9 marca 1910 r. Mirosław Kernbaum, jeden z polskich współpracowników Marii Curie – dzieli on los narodu, ku czci którego otrzymał imię: egzystuje *de facto*, jako pierwiastek chemiczny, *de iure* jednak przez międzynarodową komisję chemików nie jest za taki uznawany”.

W 1902 r. chemik niemiecki Willy Marckwald w Berlinie wykazał analogię chemiczną polonu do telluru [3–5]. Wydawało się to sprzeczne z wnioskami małżonków Curie. Obecnie jednak podobieństwo polonu, z jednej strony do bizmutu, a z drugiej do telluru, jest zupełnie zrozumiałe. W układzie okresowym polon znajduje się bowiem w tej samej kolumnie co tellur, tuż pod nim, a w tym samym okresie sąsiaduje bezpośrednio z bizmutem. Pod względem właściwości wodorotlenków jest więc zbliżony do telluru, jeżeli zaś chodzi o właściwości siarczków, jest bliższy bizmutowi.

Właściwości promieniotwórcze polonu powodowały w pewnym okresie nawet u jego odkrywców wątpliwości, czy jest on istotnie pierwiastkiem.

Jak dziś wiemy, okresy połowicznego zaniku uranu, toru, aktywności, a nawet radu, są zbyt długie, by Maria i Pierre Curie mogli, przy dokładności ich pomiarów, wykryć spadek aktywności wraz z upływem czasu. Przekonani, że promieniotwórczość jest właściwością atomową, mieli prawo sądzić, iż aktywność pierwiastka promieniotwórczego jest stała. W przypadku jednak polonu obserwowali gwałtowny spadek aktywności. Czy jest on wobec tego pierwiastkiem?

W 1899 r. małżonkowie Curie stwierdzili, że każda substancja (nieaktywna) znajdująca się w sąsiedztwie preparatu radowego staje się promieniotwórcza „pod wpływem promieni Becquerela” [6]. Badacze nazwali to zjawisko „promieniotwórczością wzbudzoną” (*radioactivité induite*). W rzeczywistości, jak to później wykazali Ernest Rutherford i Frederick Soddy w Montrealu [7], rad przekształca się w gazowy radon (emanację) adsorbujący się na otaczających przedmiotach, które zaczynają wysyłać promieniowanie. Opisane przez małżonków Curie doświadczenia z „aktywacją” ciał niepromieniotwórczych i „dezaktywowaniem” się z czasem ciał „zaktywowanych” dadzą się łatwo wytłumaczyć tworzeniem się radonu z radu, a następnie rozpadem radonu.

Po odkryciu „promieniotwórczości wzbudzonej” badacz niemiecki Friedrich Giesel stara się „zaktywować” zwykły (niepromieniotwórczy) bizmut, rozpuszczając go w roztworze radonośnym, a następnie strącając. 5 stycznia 1900 r. na posiedzeniu Niemieckiego Towarzystwa Fizyki przedstawiono doniesienie Giesela, w którym komunikuje on, że otrzymał w ten sposób promieniotwórczy bizmut i dochodzi do wniosku, że polon, wyodrębniony z blendy smolistej przez małżonków Curie, był jakoby bizmutem „zaktywowanym” radem występującym w blendzie [8].

Maria Skłodowska-Curie w swojej rozprawie doktorskiej [9] w rozdziale „Promieniotwórczość wzbudzona” na s. 52 i 53 cytuje doświadczenie Giesela, które sama powtórzyła, i stwierdza, że również otrzymała bizmut „aktywowany”. Jego aktywność nie ustępowała nawet po starannym oczyszczeniu od radu. „Frakcjonując przez strącanie wodą azotan bizmutu tego — donosi Maria Curie — przekonałam się, że po najstaranniejszem nawet jego oczyszczeniu zachowuje się jak polon, tj. część najbardziej aktywna strąca się najpierwej”.

W paragrafie „Charakter i przyczyna zjawiska promieniotwórczości” swej rozprawy doktorskiej na s. 57 uczona pisze: „Dziś jesteśmy już bardzo posunięci w poznawaniu ciał radioaktywnych i zdołaliśmy wydzielić ciało nowe o niezwykle silnej zdolności promieniotwórczej — pierwiastek rad”. Omawia następnie jego promieniowanie, nawet nie wspominając o polonie.

W miarę jednak postępu badań wątpliwości co do istnienia pierwiastka polonu zanikają. W 1910 r. Maria Skłodowska-Curie i André Debierne otrzymali bardzo aktywny preparat zawierający 0,1 mg polonu. Była to ilość wystarczająca do wykrycia w jego widmie dość intensywnej linii, którą można było bezspornie przypisać temu pierwiastkowi [10]. W ten sposób charakter elementarny polonu został definitywnie udowodniony, choć masy atomowej tego pierwiastka nie można było jeszcze ustalić.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Mme Skłodowska Curie, *Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium*, C. R. Acad. Sci. Paris, 1898, 126, 1101–1103.  
[2] P. Curie, Mme S. Curie, *Sur une substance nouvelle radioactive, contenue dans la pechblende*, *ibid.*, 1898, 127, 175–178.

- [3] W. Marckwald, *Das radioaktive Wismuth (Polonium)*, Physikal. Z., 1902, 4, 51–54.
- [4] W. Marckwald, *Ueber das radioactive Wismuth (Polonium)*, Ber., 1902, 35, 2285–2288.
- [5] W. Marckwald, *Ueber den radioactiven Bestandheil des Wismuths aus Joachimsthaler Pechblende*, *ibid.*, 1902, 35, 4239–4240.
- [6] P. Curie, Mme P. Curie, *Sur la radioactivité provoquée par les rayons Becquerel*, C. R. Acad. Sci. Paris, 1899, 129, 714–716.
- [7] E. Rutherford, F. Soddy, *The radioactivity of thorium compounds. I. An investigation of the radio-active emanation*, Trans. Chem. Soc. London, 1902, 81, 321–350.
- [8] F. Giesel, *Einiges über Radium-Baryum-Salze und deren Strahlen*, Verh. Deut. Physikal. Ges., 2, 8–10.
- [9] M. Skłodowska-Curie, *Badanie ciał radioaktywnych*, Rozprawa przedstawiona Wydziałowi Matematyczno-Przyrodniczemu Uniwersytetu Paryskiego w celu uzyskania stopnia doktora nauk fizykalnych. Wydanie krytyczne w 125. rocznicę urodzin Uczonej, z przedmową, komentarzami i posłowiem J. Hurwica, Komitet Historii Nauki i Techniki PAN, Warszawa 1992.
- [10] Mme P. Curie, A. Debierne, *Sur le polonium*, Le Radium, 1910, 7, 38–40.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 października 1999



**CIĄGŁE I DYSKRETNE  
MODELE ROZPUSZCZALNIKA  
W BADANIACH STRUKTURY ELEKTRONOWEJ**

**CONTINUOUS AND DISCRETE  
SOLVENT MODELS IN INVESTIGATIONS  
OF ELECTRONIC STRUCTURE**

**Wojciech Bartkowiak, Józef Lipiński**

*Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wroclawska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

---

Abstract

Wstęp

Klasyczne modele ciągłe rozpuszczalnika

Modele ciągłe w obliczeniach kwantowochemicznych

Modele dyskretne

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

---



---

**ABSTRACT**

Solvent effects play a very important role in chemistry since most chemical reactions and biological processes take place in solution. Accurately representing the influence of solvent upon molecules in solution is an important and long-standing goal of theoretical chemistry. A particularly important aspect of solvation is the electrostatic interaction of solute system with its surroundings. The aim of this work was to present and compare various theoretical treatments of solvent effects, based on continuous models (Born–Onsager–Kirkwood method, virtual charge method, generalized Born method, polarizable continuum model and conductor-like screening model) and discrete representation of solvent molecules (Monte Carlo and molecular dynamics methods, free energy perturbation method, reference interaction site method and Langevin dipoles model).

---

---

## WSTĘP

Wyniki obliczeń współczesnych metod chemii kwantowej są obecnie wiarygodnym źródłem informacji o wielu podstawowych właściwościach cząsteczek. Wyrazem uznania wysokiej pozycji tych metod było przyznanie Nagrody Nobla za rok 1998 w dziedzinie chemii m.in. Johnowi A. Pople'owi właśnie za „rozwój metod obliczeniowych w chemii kwantowej”. Niestety, ta optymistyczna diagnoza dotyczy w zasadzie obliczeń dla cząsteczek swobodnych lub, jak często mówimy, dla cząsteczek w fazie gazowej.

Metody chemii kwantowej, w których uwzględnia się wpływ rozpuszczalnika, są obecnie niewystarczające, jeśli za miarę dokładności uznamy ilościową zgodność otrzymanywnych wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi oraz – co jest równie ważne – merytoryczną poprawność stosowanych modeli rozpuszczalnika. Ponadto w tego typu implementacjach „część rozpuszczalnikowa” metody jest w znacznym stopniu empiryczna. Opracowanie kwantowochemicznych metod obliczeniowych, uwzględniających efekty rozpuszczalnikowe, jest zatem niezwykle potrzebne, ponieważ wiele zjawisk i procesów chemicznych przebiega w fazach skondensowanych, w których wpływ otoczenia na badane cząsteczki odgrywa ogromną rolę. Cząsteczka chemiczna znajdująca się w rozpuszczalniku, ze względu na oddziaływanie z cząsteczkami otoczenia, ma często zupełnie inne właściwości fizyczne i chemiczne niż w fazie gazowej, które determinują jej zachowanie w różnorodnych zjawiskach. Zacytujmy za Reichardtem [1] kilka najbardziej spektakularnych przykładów ilustrujących wpływ rozpuszczalnika:

- stała szybkość jednocząsteczkowej reakcji heterolizy 2-chloro-2-metylopropanu zwiększa się  $10^{11}$  razy przy zmianie rozpuszczalnika z benzenu na wodę,

- maksimum wewnątrzcząsteczkowego pasma absorpcji typu *charge-transfer* znanego barwnika 2,6-difenylo(2,4,6-trifenylo-1-pyridynio)fenolanu betainy ulega przesunięciu od 810 nm w eterze dwufenylowym (rozpuszczalnik niepolarny) do 453 nm w wodzie (rozpuszczalnik polarny),

- maksimum fluorescencji innego barwnika piperydynowego przesuwają się od 407 nm do 694 nm przy przejściu od n-heksanu do acetonitrylu,

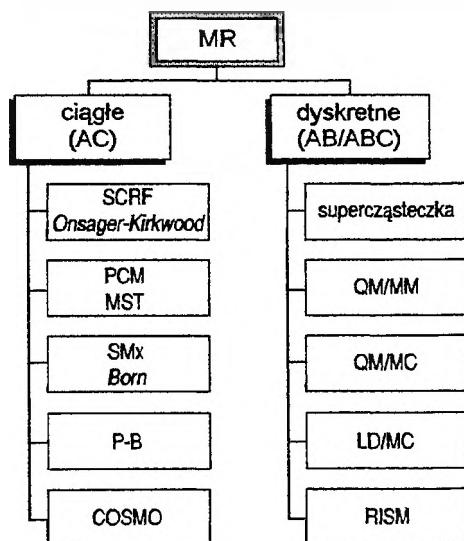
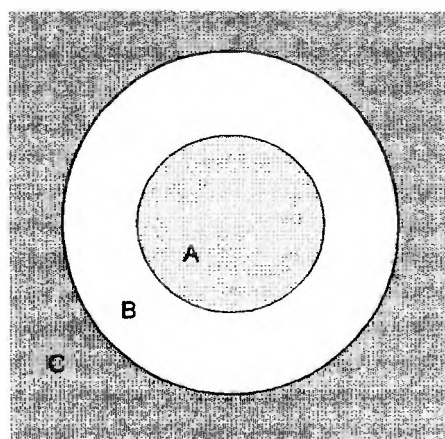
- liczne przykłady zmiany (nawet milion razy) stałych równowag tworzenia kompleksów 1:1 przy zmianie polarności rozpuszczalnika itp.

Zmiany struktury i właściwości substancji rozpuszczonej wywołane solwatacją noszą ogólną nazwę efektów rozpuszczalnikowych. Podstawową wielkością, dostępną eksperymentalnie, która ilościowo charakteryzuje oddziaływanie między cząsteczką rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem, jest entalpia swobodna solwatacji  $\Delta G_{\text{sol}}$  [2–6]. Zgodnie z termodynamiczną definicją standardowa entalpia solwatacji jest zmianą entalpii swobodnej towarzyszącą przeniesieniu cząsteczki z doskonałej fazy gazowej o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$  do idealnego

roztworu o tym samym stężeniu w temperaturze  $T$ . Entalpię swobodną solwatacji można przedstawić jako sumę następujących udziałów [2]:

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{vdW}} + \Delta G_{\text{cav}}, \quad (1)$$

gdzie  $\Delta G_{\text{el}}$  jest entalpią swobodną wynikającą z elektrostatycznego oddziaływania cząsteczki rozpuszczonej z otoczeniem, a  $\Delta G_{\text{vdW}}$  jest wkładem związanym z oddziaływaniami dyspersyjnymi. Ostatni wyraz w równ. (1) opisuje dodatni efekt energetyczny związany z utworzeniem objętości, którą zajmuje solwowana cząsteczka w rozpuszczalniku (ang. *cavitation energy*). W wypadku cząsteczek polarnych, rozpuszczonych w polarnych rozpuszczalnikach, dominują-



Rys. 1. Klasyfikacja modeli rozpuszczalnika (MR): (A) – cząsteczka solwowana, B – cząsteczki rozpuszczalnika, C – ciągły dielektryk ( $\epsilon$ ). Pozostałe oznaczenia wyjaśnione są w tekście

cym czynnikiem jest wkład elektrostatyczny do entalpii swobodnej solwatacji ( $\Delta G_{el}$ ). Jednakże w niepolarnych rozpuszczalnikach, jak wskazują dotychczasowe badania, wielkości  $\Delta G_{vdw}$  i  $\Delta G_{cav}$  nie mogą być zaniedbywane [2]. Problem ten jest bardzo istotny, ponieważ jednym z podstawowych kryteriów poprawności teoretycznego opisu oddziaływania cząsteczki w rozpuszczalniku jest możliwość ilościowego wyznaczenia entalpii swobodnej solwatacji. Eksperymentalny pomiar indywidualnych wkładów do entalpii swobodnej solwatacji nie jest możliwy, natomiast teoretyczne wartości  $\Delta G_{vdw}$  oraz  $\Delta G_{cav}$  wyraźnie zależą od wyboru metody obliczeniowej [2, 7]. Metody te, w większości, oparte są na jednej z najstarszych koncepcji, która wiąże entalpię swobodną solwatacji z powierzchnią cząsteczki rozpuszczonej [8, 9].

Opracowano wiele metod teoretycznych, zarówno klasycznych, jak i kwantowochemicznych, których celem jest ilościowe określenie wpływu rozpuszczalnika na charakterystyczne właściwości badanych cząsteczek. Jako kryterium podziału metod opisujących oddziaływanie cząsteczki z otoczeniem może służyć sposób reprezentacji cząsteczek rozpuszczalnika (rys. 1). Modele rozpuszczalnika (MR) możemy podzielić na ciągłe i dyskretne. Na rys. 1 schematycznie zaznaczono trzy obszary A, B i C. Obszar A przynależy cząsteczce rozpuszczonej, obszar B zawiera zbiór cząsteczek rozpuszczalnika, a obszar C jest ciągłym i izotropowym dielektrykiem charakteryzowanym przez przenikalność elektryczną  $\epsilon$ . W wypadku modeli ciągłych obszar C przylega bezpośrednio do objętości zajmowanej przez cząsteczkę rozpuszczoną. Modele dyskretne opisywane są przez obszar B. W tym ujęciu cząsteczki rozpuszczalnika reprezentowane są zwykle przez punktowe ładunki elektryczne, polaryzowalne momenty dipolowe lub rzeczywiste cząsteczki o zadanej geometrii. Szczególnym przybliżeniem w badaniach zagadnienia efektów rozpuszczalnikowych jest model supercząsteczki. W takim ujęciu cząsteczkę rozpuszczoną, wraz z pewną liczbą związanych z nią cząsteczek rozpuszczalnika, traktuje się jako tzw. supercząsteczkę (obszar A).

## KLASYCZNE MODELE CIĄGŁE ROZPUSZCZALNIKA

Podstawy teoretyczne modeli ciągłych zostały opracowane w pracach Bor-na, Kirkwooda oraz Onsagera [11–13]. Grupa prezentowanych modeli wiąże się ściśle z rozwojem fizyki dielektryków. W dziedzinie tej kluczowym zagadnieniem jest wyznaczenie zależności między makroskopowymi a mikroskopowymi parametrami dielektryka. Podstawowy problem sprowadza się do „znalezienia” związku między makroskopowym wektorem polaryzacji a polaryzowalnością cząsteczek i natężeniem lokalnego pola elektrycznego w miejscu, w którym znajduje się rozpatrywana cząsteczka. Jednakże dotychczas nie zostały opracowane ostatecznie ogólne teorie oddziaływań międzycząsteczkowych w fazach skondensowanych i nie jest możliwe podanie ogólnej formuły na

pole lokalne. W związku z tym konieczne jest posługiwanie się określonymi modelami pola lokalnego, które stanowią jedynie przybliżenie. Problem określenia pola reakcji dla cząsteczki o zadanym rozkładzie ładunku  $\rho(\vec{r})$ , umieszczonej w ciągłym dielektryku, sprowadza się do rozwiązywania równania Poissona [14]:

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{4\pi\rho(\vec{r})}{\epsilon}, \quad (2)$$

z warunkiem, że potencjał elektrostatyczny  $\phi(\vec{r})$  przybiera odpowiednie wartości brzegowe na powierzchni dielektryka. Analityczne rozwiązania równ. (2) istnieją tylko dla niewielkiej liczby modelowych problemów, m.in. dla cząsteczki umieszczonej w sferycznej lub eliptycznej wnęce [14]. W wypadku bardziej złożonych zagadnień (dowolny kształt wnęki molekularnej), równanie to można rozwiązać jedynie numerycznie. Ostatnio dużą popularność w opisie efektów rozpuszczalnikowych zyskują metody oparte na numerycznych rozwiązaniach zlinearyzowanego równania Poissona–Boltzmanna (P–B) [3, 15–20].

**Model Borna.** Born [11] rozważał kulisty jon o promieniu  $a$  oraz ładunku  $Q$ , umieszczony w jednorodnym dielektryku o przenikalności elektrycznej  $\epsilon$ . Praca potrzebna do zwiększenia ładunku jonu od 0 do  $Q$  w rozpuszczalniku jest równa zmianie energii potencjalnej, która wynosi

$$U(\epsilon) = \int_0^Q \frac{q\delta q}{\epsilon a} = \frac{Q^2}{2\epsilon a}. \quad (3)$$

Entalpię swobodną solwatacji można przedstawić jako różnicę między elektrostatyczną energią potencjalną jonu w rozpuszczalniku a energią tegoż jonu znajdującego się w próżni:

$$\Delta G_{\text{sol}} = \frac{Q^2}{2\epsilon a} - \frac{Q^2}{2a} = -\frac{1}{2}(1 - \epsilon^{-1}) \frac{Q^2}{a}. \quad (4)$$

Jednym z poważnych ograniczeń w stosowaniu modelu Borna jest to, że odnosi się on tylko do solwatowanych jonów o symetrii kulistej. Ponadto wyniki obliczeń w dużej mierze zależą od wartości przyjętego promienia  $a$ .

**Model Onsagera-Kirkwooda.** W modelu Onsagera rozpatruje się cząsteczkę o polaryzowalności  $\alpha$  i trwałym momencie dipolowym  $\mu_0$ , która znajduje się w centrum sferycznej wnęki o promieniu  $a$  [12]. Otoczenie wnęki traktuje się jako ośrodek ciągły o przenikalności elektrycznej  $\epsilon$ . Założenie to jest równoważne uwzględnieniu sił oddziaływania dalekiego zasięgu (zaniedbuje się tutaj specyficzne oddziaływania krótkiego zasięgu, np. wiązania wodorowe). Rozpatrywana cząsteczka, reprezentowana przez punktowy dipol, powoduje polaryzację wnęki, indukując na jej powierzchni ładunki o niejednorodnym rozkładzie

gęstości. Ładunki wytwarzają we wnęce pole reakcji  $\bar{R}$ , które jest równoległe do osi wektora punktowego dipola. Pole to powoduje wyindukowanie w cząsteczce dodatkowego momentu dipolowego, tak że elektryczny moment dipolowy cząsteczki we wnęce jest równy [12]

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \alpha \bar{R}. \quad (5)$$

Pole reakcji ( $\bar{R}$ ) można wyznaczyć z praw elektrostatyki (rozwiązując równanie Laplace'a z zadanymi warunkami brzegowymi), co prowadzi do następującej zależności określającej natężenie pola reakcji wewnątrz wnęki:

$$\bar{R} = \frac{2(\varepsilon - 1)\bar{\mu}}{(2\varepsilon + 1)a^3}. \quad (6)$$

Elektrostatyczny wkład do entalpii swobodnej solwatacji, w ramach modelu Onsagera, można przedstawić równaniem:

$$\Delta G_{\text{sol}} = -\frac{1}{2}\bar{\mu}\bar{R}. \quad (7)$$

Model ten oparty jest na wielu drastycznych uproszczeniach. Po pierwsze, reprezentacja pola elektrycznego, które charakteryzuje cząsteczkę znajdującą się w dielektryku, jest sprowadzona tylko do momentu dipolowego, a właściwości topologiczne cząsteczek zastępowane są przez półmakroskopową wnękę, otoczoną przez nieskończony dielektryk. Wyniki obliczeń  $\Delta G_{\text{sol}}$ , podobnie jak w wypadku równania Borna (4), bardzo silnie zależą od przyjętego promienia wnęki. Uogólnieniem modelu Onsagera jest przybliżenie zaproponowane przez Kirkwooda, w którym potencjał pochodzący od rozkładu ładunku elektrycznego na cząsteczce znajdującej się we wnęce określony jest przez jednocentrowe rozwinięcie multipolowe [13]. W takim ujęciu wyrażenie na entalpię swobodną solwatacji można zapisać jako

$$\Delta G_{\text{sol}} = -\frac{1}{2} \sum_l \sum_{m=-l}^l M_{lm} F_{lm}, \quad (8)$$

w którym

$$F_{lm} = g_l M_{lm}, \quad (9)$$

gdzie  $M_{lm}$  są składowymi tensora momentu multipolowego (rzędu  $l$ ), natomiast  $F_{lm}$  są odpowiednio składowymi tensora pola reakcji. Współczynnik  $g_l$  w równ. (9) jest tzw. czynnikiem pola lokalnego, zależnym od promienia wnęki:

$$g_l = \frac{(l+1)(\varepsilon-1)}{(l+1)\varepsilon+l} \cdot \frac{1}{a^{2l+1}}. \quad (10)$$

Należy zaznaczyć, że dla  $l = 0$  (monopol) oraz  $l = 1$  (dipol) równ. (8) przechodzi odpowiednio w wyrażenie Borna (4) oraz Onsagera (7). Czynniki  $1/2$ , który występuje w równ. (4), (7) i (8) wynika z faktu (co jest prawdziwe dla



ośrodków dielektrycznych o odpowiedzi liniowej), że w wypadku obliczeń entalpii swobodnej solwatacji należy uwzględnić dodatni wkład energetyczny związany z polaryzacją otoczenia [2, 14, 21].

## MODELE CIĄGŁE W OBLICZENIACH KWANTOWOCHEMICZNYCH

Od początku lat siedemdziesiątych ukazało się wiele prac, w których zastosowano podstawowe idee zawarte w modelach ciągłych otoczenia w obliczeniach kwantowochemicznych. Niezależnie od wyboru metody do opisu efektów rozpuszczalnikowych, punktem wyjścia we wszystkich rozważaniach jest równanie Schrödingera zawierające operator pola reakcji  $\hat{V}$ , który reprezentuje elektrostatyczne oddziaływanie między solwatowaną cząsteczką a otoczeniem [2, 3, 5]:

$$(\hat{H}^0 + \hat{V})\Psi = E\Psi, \quad (11)$$

gdzie  $\hat{H}^0$  jest operatorem energii izolowanej cząsteczki. Elektrostatyczny wkład do energii oddziaływania między cząsteczką a otoczeniem można zdefiniować jako różnicę między energią całkowitą cząsteczki w rozpuszczalniku a jej energią całkowitą w stanie gazowym:

$$\Delta E_{\text{el}} = \langle \Psi | \hat{H}^0 + \hat{V} | \Psi \rangle - \langle \Psi^0 | \hat{H}^0 | \Psi^0 \rangle, \quad (12)$$

gdzie  $\Psi^0$  jest funkcją falową cząsteczki izolowanej:  $\hat{H}^0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0$ . Entalpię swobodną solwatacji można wyznaczyć z równania [2]:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{sol}} &= \langle \Psi | \hat{H}^0 + \hat{V} | \Psi \rangle - \langle \Psi^0 | \hat{H}^0 | \Psi^0 \rangle - \frac{1}{2} \langle \Psi | V | \Psi \rangle \\ &= \Delta E_{\text{el}} - \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Ostatni wyraz w równ. (13) jest wkładem energetycznym związanym z polaryzacją otoczenia. Alternatywnie entalpię swobodną solwatacji można wyznaczyć z relacji

$$\Delta G_{\text{sol}} = \langle \Psi | \hat{H}^0 + \frac{1}{2} \hat{V} | \Psi \rangle - \langle \Psi^0 | \hat{H}^0 | \Psi^0 \rangle. \quad (14)$$

W takim wypadku równanie Schrödingera zawierające operator pola reakcji przyjmuje postać

$$(\hat{H}^0 + \frac{1}{2} \hat{V})\Psi = E\Psi. \quad (15)$$

Zerner klasyfikuje metody obliczeniowe oparte na równ. (11) oraz (15) odpowiednio jako modele „A” oraz „B” [22]. W wypadku obliczeń entalpii swobodnej solwatacji obie metody są równoważne, ze względu na różną postać hamiltonianu natomiast występują niewielkie różnice w wartościach obserwabli związanych z cząsteczką rozpuszczoną. Warto przypomnieć, że zastosowanie kwantowochemicznego opisu pozwala określić wpływ rozpuszczalnika na wszystkie własności cząsteczki. Z oczywistych względów równ. (11) lub (15) nie

można rozwiązać analitycznie, w związku z tym droga do ilościowego rozwiązania problemu prowadzi przez metody przybliżone. W formalizmie metody orbitali molekularnych, operator pola reakcji  $\hat{V}$  reprezentowany jest przez człon perturbacyjny, który modyfikuje postać jednoelektronowego operatora Hartree–Focka–Roothaana (HFR) [23–25]:

$$F_{\mu\nu} = F_{\alpha\nu}^0 + \langle \phi_\mu | \hat{V} | \phi_\nu \rangle, \quad (16)$$

gdzie  $\phi_\mu$  oraz  $\phi_\nu$  są funkcjami bazy. Grupa modeli oparta na powyższym formalizmie, ze względu na iteracyjny sposób rozwiązywania równań HFR, jest określana mianem metod samouzgodnionego pola reakcji (ang. *Self-Consistent Reaction Field Methods* – SCRf). W wielu pracach termin SCRf dotyczy modeli opartych na przybliżeniu pola reakcji Onsagera–Kirkwooda, w których postać operatora  $\hat{V}$  wynika z równ. (7) i (8) [23–25].

**Model SM i VCM.** Metoda SM (ang. *Solvation Model*) opracowana przez Cramera i Truhlara [5, 26, 27] oparta jest na uogólnieniu równania Borna dla sferycznego jonu [28], w którym każdy atom wchodzący w skład cząsteczki ma cząstkowy ładunek elektryczny  $q_k$ , będący źródłem potencjału elektrostatycznego. Elektrostatyczny wkład do entalpii swobodnej solwatacji obliczony jest z równania [26]

$$\Delta G_{\text{el}} = -\frac{1}{2}(1 - \varepsilon^{-1}) \sum_{k,k'} q_k q_{k'} \gamma_{kk'}, \quad (17)$$

w którym

$$\gamma_{kk'} = (r_{kk'}^2 + \alpha_k \alpha_{k'} \exp[-r_{kk'}^2/d_{kk'} \alpha_k \alpha_{k'}])^{-1/2}. \quad (18)$$

Parametr  $\gamma_{kk'}$  jest całką kulombowską, która jest funkcją odległości między jądrami atomów  $r_{kk'}$ , efektywnego promienia poszczególnych atomów  $\alpha_k$  oraz empirycznej stałej  $d_{kk'}$ , której wartość zależy od danej pary atomów  $k$  oraz  $k'$ . Kwantowochemiczny opis oddziaływania cząsteczki z rozpuszczalnikiem w modelu SM zrealizowany został na bazie metod półempirycznych (AM1, PM3) [29, 30]. Wartości cząstkowych ładunków atomowych  $q_k$  otrzymywane są zwykle z tzw. analizy populacyjnej Mullikena:

$$q_k = Z_k - \sum_{\mu \in k} P_{\mu\mu}, \quad (19)$$

przy czym elementy macierzowe  $P_{\mu\mu}$  uzyskiwane są w wyniku rozwiązania równań HFR. Elementy macierzowe operatora HFR, z uwzględnieniem pola reakcji, w metodzie SM przyjmują postać:

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^0 + \delta_{\mu\nu} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \sum_{k', \mu' \in k'} (Z_{k'} - P_{\mu'\mu'}) \gamma_{kk'} \quad \mu \in k, \quad (20)$$

gdzie  $\delta_{\mu\nu}$  jest deltą Kroneckera, natomiast  $Z_{k'}$  jest ładunkiem rdzenia atomowego.

Jakość rezultatów dla entalpii swobodnych solwatacji w modelu SM zależy przede wszystkim od doboru parametrów atomowych występujących w równ. (18). Jedyńm kryterium doboru parametrów jest możliwość odtworzenia entalpii swobodnych solwatacji dla jak największego zbioru związków chemicznych. Ponadto, optymalizacja parametrów atomowych wymagana jest dla każdego rozpatrywanego rozpuszczalnika. W metodzie SM uwzględnia się jednocześnie wszystkie wkłady do entalpii swobodnej solwatacji ( $\Delta G_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{vdw}} + \Delta G_{\text{cav}}$ ), co poszerza zbiór wymaganych parametrów o wielkości definiujące powierzchnię cząsteczki. Średni błąd obliczonych entalpii swobodnych solwatacji dla kilkuset związków (uwzględniając różne rozpuszczalniki) wynosi tylko 0,5 kcal/mol [31].

W metodzie VCM (ang *Virtual Charge Method*) otoczenie cząsteczki rozpuszczonej jest modelowane przez zbiór tzw. wirtualnych ładunków polaryzacyjnych ( $Q^{\text{pol}}$ ). W oryginalnym sformułowaniu metody VCM zaproponowanym przez Klopmana każdy ładunek polaryzacyjny ( $Q_A^{\text{pol}}$ ) jest równy co do wartości (ale ma przeciwny znak) ładunkowi nadmiarowemu ( $q_A$ ) związanemu z atomem A [32]. W obliczeniach energii elektrostatycznego oddziaływania między ładunkami polaryzacyjnymi a ładunkami atomów cząsteczki rozpuszczonej przyjmuje się różne położenia dla ładunku  $Q_A^{\text{pol}}$ . Odległość między  $Q_A^{\text{pol}}$  i  $q_A$  jest równa promieniowi van der Waalsa atomu A, z kolei odległość między ładunkiem  $Q_A^{\text{pol}}$  a ładunkiem  $q_B$  należącym do innego atomu cząsteczki jest równa odległości między jądrami atomów A oraz B. W późniejszej wersji modelu VCM, zaproponowanej przez Constanciela i wsp. zależność wiążąca wirtualne ładunki polaryzacyjne z ładunkami nadmiarowymi poszczególnych atomów cząsteczki rozpuszczonej przyjmuje postać [33–35]:

$$Q_A^{\text{pol}} = -(1-f_A)q_A(1-\epsilon^{-1/2}), \quad (21)$$

gdzie  $\epsilon$  jest przenikalnością elektryczną otoczenia. Wielkość  $f_A$  jest tzw. czynnikiem ekranującym, który charakteryzuje stopień projekcji powierzchni danego atomu do rozpuszczalnika, a więc zależy bezpośrednio od otoczenia danego atomu w cząsteczce rozpuszczonej. Czynnikiem ekranującym jest wielkością bezwymiarową i przyjmuje wartości w zakresie od 0 do 1. Wyniki obliczeń entalpii swobodnych solwatacji oraz wielkości charakteryzujących cząsteczkę rozpuszczoną w oczywisty sposób zależą od przyjętych wartości dla parametrów ekranujących. Należy zwrócić uwagę, że w modelu VCM (podobnie jak w modelu SM) nie wprowadza się pojęcia wnęki molekularnej, rozpuszczalnik (ciągły) bezpośrednio przylega do powierzchni cząsteczki. Taki obraz struktury rozpuszczalnika jest nierealistyczny, ponieważ ze względu na silne odpychanie walencyjne atomy cząsteczek w roztworze pozostają względem siebie w odległości większej, niżby to wynikało z prostej sumy promieni van der Waalsa. Wirtualne ładunki polaryzacyjne w omawianym modelu są pewną konstrukcją pomocniczą, mającą na celu zdefiniowanie pola reakcji pochodzącego od cząsteczek otoczenia. Pole reakcji jest określone przez potencjał elektrostatyczny

pochodzący od wszystkich ładunków polaryzacyjnych na każdym atomie cząsteczki rozpuszczonej. Realizacja obliczeń na poziomie metody HFR jest analogiczna jak w przypadku omawianej uprzednio metody SM, z tym że w strukturze równ. (20) pojawia się funkcja dielektryczna wynikająca z zależności (21).

**Model PCM.** Podstawy teoretyczne modelu PCM (ang. *Polarizable Continuum Model*) zostały sformułowane przez Miertusa, Scrocco i Tomasiego [2, 36, 37]. W metodzie tej rozpuszczalnik jest reprezentowany przez ciągłe otoczenie charakteryzowane przez przenikalność elektryczną ( $\epsilon$ ). Cząsteczka rozpuszczona umieszczona jest we wnęce, która, w odróżnieniu od wcześniejszych modeli, zbudowana jest ze zbioru nachodzących na siebie sfer, których centra umieszczone są na każdym atomie lub grupie atomów wchodzących w skład cząsteczki. Promień sfery jest proporcjonalny do promienia atomu van der Waalsa zgodnie z relacją

$$R_A = fR_A^{\text{dW}}, \quad (22)$$

gdzie parametr  $f$  jest bezwymiarowym czynnikiem skalującym, który przyjmuje wartości w granicach 1,0–1,25. Wartości parametru  $f$  dobierane są w drodze obliczeń testowych entalpii swobodnych solwatacji, które następnie są porównywane z danymi eksperymentalnymi. Rozkład ładunku elektrycznego  $\rho(\vec{r})$  jest źródłem potencjału elektrostatycznego, który indukuje na powierzchni wnęki ładunki polaryzacyjne. Zbiór ładunków polaryzacyjnych generuje pole reakcji, które z kolei oddziałuje na cząsteczkę rozpuszczoną. Oddziaływanie to jest uwzględniane przez operator  $\hat{V}$  w równ. (11) lub (15), który definiuje się jako

$$\hat{V} = \int_S \frac{\sigma(s)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|} dS, \quad (23)$$

gdzie  $\sigma(s)$  jest gęstością powierzchniową ładunku. Gęstość powierzchniowa ładunku jest reprezentowana przez zbiór punktowych ładunków ( $q_i$ ) rozmieszczonych na powierzchni wnęki. Taka reprezentacja została uzyskana przez podział całkowitej powierzchni wnęki na  $M$  elementów o polu powierzchni  $S_i$ , na tyle małych, aby wartość  $\sigma(S_i)$  wewnątrz nich można było uznać za stałą. Wówczas postać równ. (23) można przedstawić jako

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^M \frac{\sigma(s_i) S_i}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|} = \sum_{i=1}^M \frac{q_i}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|}, \quad (24)$$

gdzie  $\vec{r}$  jest wektorem określającym położenie  $i$ -tego elementu powierzchni. Gęstość ładunku polaryzacyjnego w każdym elemencie powierzchni  $S_i$  jest związana ze składową normalną wektora polaryzacji zgodnie z relacją

$$\sigma(s_i) = -\vec{P}\vec{n}, \quad (25)$$

gdzie  $\vec{n}$  jest wektorem jednostkowym prostopadłym do elementu powierzchni  $S_i$ .

Korzystając następnie ze związku między wektorem  $\bar{P}$  a wektorem natężenia pola elektrycznego  $\bar{E}$

$$\bar{P} = \frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi} \bar{E}, \quad (26)$$

gęstość ładunku polaryzacyjnego można wyrazić jako

$$\sigma(s_i) = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \left( \frac{\partial V_c}{\partial \bar{n}} \right), \quad (27)$$

gdzie na całkowity potencjał w punkcie  $S_i$ :  $V_c = V_e + V_\sigma$  składa się potencjał pochodzący od rozkładu ładunków na cząsteczce rozpuszczonej oraz potencjał od pozostałych ładunków powierzchniowych. Entalpię swobodną solwatacji wyznacza się z równ. (13) lub (14) w zależności od postaci hamiltonianu. Model PCM jest obecnie jednym z najczęściej używanych kwantowochemicznych modeli ciągłych rozpuszczalnika.

**Model COSMO.** Podobna koncepcja wnęki molekularnej jest podstawą modelu COSMO (ang. *Conductor-like Screening Model*) [38–42], w którym medium dielektryczne o zadanej wartości przenikalności elektrycznej  $\varepsilon$  zastępuje się przewodnikiem, dla którego  $\varepsilon = \infty$ . Zgodnie z prawami elektrostatyki potencjał elektrostatyczny w każdym elemencie powierzchni  $S_i$  jest równy zeru:

$$V(\bar{r}) + \sum_i^{S_i} V_{q_i}(\bar{r}) = 0, \quad (28)$$

gdzie  $V(\bar{r})$  i  $V_{q_i}(\bar{r})$  są odpowiednio potencjałami elektrostatycznymi pochodzącymi od rozkładu ładunku elektrycznego na cząsteczce rozpuszczonej oraz od pozostałych ładunków polaryzacyjnych na powierzchni wnęki. Ze względu na fakt, że  $\varepsilon = \infty$ , w modelu COSMO wprowadza się funkcję dielektryczną:  $f(\varepsilon) = \varepsilon - 1/(\varepsilon - 1/2)$ , która charakteryzuje dany rozpuszczalnik oraz odpowiednio skaluje wartości ładunków powierzchniowych.

## MODELE DYSKRETNE

**Modele statystyczne.** Największą grupę metod, w której rozważa się dyskretną reprezentację cząsteczek otoczenia, stanowią metody oparte na dynamice molekularnej (MD) oraz symulacjach Monte Carlo (MC) [43–45]. W metodach tych rozpatruje się cząsteczkę rozpuszczoną i pewną liczbę cząsteczek otoczenia w zamkniętej objętości. Następnie za pomocą komputerowych technik symulacyjnych (wykorzystując periodyczne warunki brzegowe) oblicza się średnie termodynamiczne wielkości charakteryzujące tak zdefiniowany zbiór cząsteczek. Aby otrzymać rozsądne uśrednienie statystyczne, należy uwzględnić

dostatecznie dużą liczbę cząsteczek w zespole. Zastosowanie metod MD oraz MC do badań efektów rozpuszczalnikowych wiąże się ściśle z rozwojem techniki komputerowej, ponieważ należy uwzględnić ogromną liczbę konfiguracji (zwykle przyjmuje się ok. kilku milionów) w toku badania ewolucji układu. Efektywny hamiltonian kwantowochemiczny (QM) dla cząsteczki rozpuszczonej przyjmuje postać [46–50]:

$$\hat{H}_{ef} = \hat{H}^0 + \hat{H}_{QM/MM} + \hat{H}_{MM}, \quad (29)$$

w którym  $\hat{H}^0$  jest hamiltonianem cząsteczki izolowanej,  $\hat{H}_{MM}$  opisuje wzajemne oddziaływanie między cząsteczkami rozpuszczalnika (MM), natomiast  $\hat{H}_{QM/MM}$  jest hamiltonianem związanym z oddziaływaniami elektrostatycznymi oraz dyspersyjnymi między cząsteczką rozpuszczoną a cząsteczkami rozpuszczalnika:

$$\hat{H}_{QM/MM} = \hat{H}_{QM/MM}^{el} + \hat{H}_{QM/MM}^{vdW}, \quad (30)$$

$$\hat{H}_{QM/MM}^{el} = - \sum_{s=1}^S \sum_{i=1}^{2N} \frac{eq_{is}}{r_{si}} + \sum_{s=1}^S \sum_{m=1}^M \frac{q_s Z_m}{R_{sm}}, \quad (31)$$

$$\hat{H}_{QM/MM}^{vdW} = \sum_{s=1}^S \sum_{m=1}^M 4\epsilon_{sm} \left[ \left( \frac{\sigma_{sm}}{R_{sm}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{sm}}{R_{sm}} \right)^6 \right]. \quad (32)$$

W równaniach tych indeksy  $i$  oraz  $m$  określają elektrony i jądra atomów cząsteczki rozpuszczonej, indeks  $s$  natomiast określa centra atomów cząsteczek otoczenia. W modelach statystycznych oddziaływania elektrostatyczne są zwykle przybliżane za pomocą oddziaływań kulombowskich między ładunkami elektrycznymi znajdującymi się na atomach cząsteczek rozpuszczalnika a jądrami i elektronami cząsteczki rozpuszczonej (31). Oddziaływania van der Waalsa są uwzględniane przy zastosowaniu empirycznych potencjałów typu atom-atom (32). W analogiczny sposób modelowane są oddziaływania między cząsteczkami rozpuszczalnika. Energię oddziaływania cząsteczki rozpuszczonej z cząsteczkami rozpuszczalnika można przedstawić jako:

$$\begin{aligned} \Delta E_{QM/MM} &= \langle \Psi | \hat{H}^0 + \hat{H}_{QM/MM} | \Psi \rangle - \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle \\ &= \Delta E_{QM/MM}^{el} + \Delta E_{QM/MM}^{vdW}. \end{aligned} \quad (33)$$

W obliczeniach energii solwatacji ( $\Delta E_{QM/MM}^{sol}$ ) należy uwzględnić wkład związany z energią oddziaływania cząsteczek otoczenia ( $\Delta E_{MM}$ ). Metody MD oraz MC pozwalają na określenie energii solwatacji, w wypadku entalpii swobodnej solwatacji natomiast procedura obliczeń jest bardziej złożona. Podstawową techniką pozwalającą wyznaczyć bezwzględne wartości entalpii swobodnych solwatacji badanych cząsteczek jest tzw. metoda termodynamicznego rachunku zaburzeń (ang. FEP – *Free Energy Perturbation*) [4, 44]. W metodzie FEP do efektywnego hamiltonianu wprowadza się parametr  $\lambda$ :

$$\hat{H}_{QM/MM}(\lambda) = \lambda H_{QM/MM}^{el} + H_{QM/MM}^{vdW}, \quad (34)$$

za pomocą którego dokonuje się konwersji układu ze stanu, w którym uwzględnia się wszystkie wkłady związane z oddziaływaniami cząsteczki rozpuszczonej z cząsteczkami otoczenia ( $\lambda = 1$ ) do stanu, w którym występują tylko oddziaływania van der Waalsa ( $\lambda = 0$ ):

$$(H_{QM/MM}^{rel}, H_{QM/MM}^{vdW}) \xleftarrow{\Delta G_{sol}^{el}} (0, H_{QM/MM}^{vdW}).$$

Entalpia swobodna solwatacji jest wyznaczana w drodze wielostopniowych symulacji, w których w każdym kroku dokonuje się niewielkiej zmiany parametru  $\lambda$

$$\Delta G_{sol}^{el} = \sum_{\lambda=0}^{krok} -kT \ln \langle e^{[\hat{H}_s(\lambda|\Delta\lambda) - \hat{H}_s(\lambda)]/kT} \rangle_{\lambda}. \quad (35)$$

Kątowny nawias wskazuje na uśrednienie względem parametru  $\lambda$ . Metoda FEP jest niezwykle kosztowna, czas obliczeń wielokrotnie wzrasta w porównaniu ze standardowymi symulacjami MD i MC.

**Model RISM.** Metoda ta (ang. *Reference Interaction Site Method*) wywodzi się ze statystycznej teorii płynów molekularnych [51]. W omawianym modelu informacje o strukturze rozpuszczalnika (uporządkowaniu strukturalnym) wokół solwatowanej cząsteczki, a także wokół wybranej cząsteczki otoczenia niesie dwucząsteczkowa radialna funkcja rozkładu  $g_{\alpha\gamma}(r)$ . Indeksy  $\alpha$  oraz  $\gamma$  oznaczają środki atomów (sztywnych kul) zarówno cząsteczek rozpuszczalnika, jak i cząsteczki rozpuszczonej. Wielkość  $4\pi r^2 \rho g_{\alpha\gamma}(r)$ , gdzie  $\rho$  jest gęstością rozpuszczalnika, określa prawdopodobieństwo znalezienia we wzajemnej odległości  $r$  pary atomów  $\alpha$  oraz  $\gamma$ . W modelu RISM funkcję  $g_{\alpha\gamma}(r)$  znajduje się w wyniku rozwiązania układu równań całkowych Ornsteina–Zernike [52–56]:

$$\tilde{h}^{vv} = \tilde{\omega}^v * \tilde{c}^{vv} * \tilde{\omega}^v + \rho \tilde{\omega}^v * \tilde{c}^{vv} * \tilde{h}^{vv}, \quad (36a)$$

$$\tilde{h}^{uv} = \tilde{\omega}^u * \tilde{c}^{uv} * \tilde{\omega}^v + \rho \tilde{\omega}^u * \tilde{c}^{uv} * \tilde{h}^{vv}, \quad (36b)$$

gdzie symbol  $*$  oznacza konwolucję, indeks  $v$  określa cząsteczkę rozpuszczalnika,  $u$  natomiast cząsteczkę rozpuszczoną. W powyższych równaniach  $\tilde{h}$  oznacza macierz całkowitej dwucząsteczkowej funkcji rozkładu o elementach  $h_{\alpha\gamma}(r) = g_{\alpha\gamma}(r) - 1$ ,  $\tilde{\omega}(\omega_{\alpha\gamma})$  jest macierzą definiującą strukturę geometryczną badanych cząsteczek (macierz wewnątrzcząsteczkowej korelacji), a macierz  $\tilde{c}(c_{\alpha\gamma})$  jest funkcją energii oddziaływania danej pary atomów oraz temperatury. W modelu RISM energia oddziaływania jest sumą dwóch wkładów: kulombowskiego oraz dyspersyjnego (przybliżanego przez potencjał Lennard-Jonesa):

$$u_{\alpha\gamma}(r) = \frac{q_{\alpha} q_{\gamma}}{r} + u_{\alpha\gamma}^{LJ}(r). \quad (37)$$

Numeryczne rozwiązanie równ. (36a, b) ze względu na funkcję  $h_{\alpha\gamma}(r)$  pozwala na znalezienie potencjału elektrostatycznego (pochodzącego od ładunków elektrycznych na atomach cząsteczek otoczenia) działającego na każdy atom cząsteczki otoczenia:

$$V_{\lambda\epsilon u} = \sum_{\lambda\epsilon v} \int_0^{\infty} \frac{q_{\alpha}}{r} \varrho g_{\lambda\alpha}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (38)$$

gdzie sumowanie rozciągnięte jest po wszystkich atomach cząsteczki rozpuszczalnika. Powyższy potencjał jest uwzględniany w strukturze równań HFR jako operator pola reakcji (równ. (16)). Najdłuższy etap stanowi rozwiązanie równ. (36a, b). Czas obliczeń na tym etapie jest ponadstukrotnie dłuższy w porównaniu z obliczeniami SCF [53].

**Model LD i LD/MC.** W modelu LD (ang. *Langevin Dipoles*) opracowanym przez Warshela i wsp. [6, 62–67] cząsteczki rozpuszczalnika reprezentowane są przez zbiór polaryzowalnych dipoli Langevina, umieszczonych w węzłach regularnej sieci. Konstrukcję modelu można sprowadzić do trzech etapów.

(a) W pierwszym kroku buduje się regularną siatkę wokół solwatowanej cząsteczki, która reprezentowana jest przez określone powierzchnie o zadanym promieniu na każdym atomie.

(b) Następnie wykluczane są wszystkie punkty regularnej siatki, które zawarte są w obrębie przestrzeni zajmowanej przez solwatowaną cząsteczkę.

(c) W pozostałych punktach sieci umieszczane są punktowe dipole charakteryzujące cząsteczki rozpuszczalnika.

Najbliższa odległość, na jaką może zbliżyć się punktowy dipol do cząsteczki rozpuszczonej, określa zależność:  $r_{vdW} + \Delta/2$ , gdzie  $r_{vdW}$  jest promieniem van der Waalsa atomu cząsteczki rozpuszczonej,  $\Delta$  natomiast jest odległością między węzłami sieci, którą można ocenić na podstawie makroskopowej gęstości rozpuszczalnika. Liczba punktów, które brane są pod uwagę w toku obliczeń, jest określona przez wybór promienia ( $R$ ) sfery, w obrębie której umieszczamy solwatowaną cząsteczkę. Otoczenie sfery reprezentowane jest przez ciągi dielektryk i charakteryzowane jest przenikalnością elektryczną  $\epsilon$ .

Pole lokalne na  $i$ -tym węźle sieci, w którym znajduje się punktowy dipol, można przedstawić równaniem

$$(\bar{E}_i)^n = \bar{E}_i^0 + (\bar{E}_i^{LD})^n, \quad (39)$$

gdzie  $\bar{E}_i^0$  jest polem wytworzonym przez rozkład gęstości elektronowej solwatowanej cząsteczki,  $\bar{E}_i^{LD}$  zaś jest polem pochodzącym od pozostałych punktowych dipoli. Polaryzacja  $i$ -tego dipola dana jest wyrażeniem

$$(\bar{\mu}_i^{LD})^{n+1} = (\bar{\epsilon}_i)^n |\mu_{s,i}| [\coth z_i - z_i^{-1}]^n, \quad (40)$$



w którym

$$z_i = \frac{|\mu_s| |E_i|}{kT},$$

gdzie  $\bar{e}_i$  jest wektorem jednostkowym położonym w kierunku pola lokalnego,  $\mu_s$  jest trwałym momentem dipolowym rozpuszczalnika. Kluczowym elementem modelu LD jest zastosowanie w nim funkcji Langevina do opisu procesu solwatacji w polarnych rozpuszczalnikach [64]:  $L(z) = \text{ctgh}(z) - z^{-1}$ . Równ. (39) rozwiązuje się iteracyjnie. W pierwszej iteracji zakłada się jedynie obecność pola pochodzącego od rozkładu gęstości elektronowej solwowanej cząsteczki (tzn.  $\bar{E}_i^{\text{LD}} = 0$ ). Po obliczeniu wartości rzutu zbioru  $N$  dipoli na kierunek tego pola znajduje się wartość lokalnego pola na  $i$ -tym węźle kubicznej sieci, uwzględniając pole od pozostałych dipoli otoczenia. Całkowite pole lokalne wyrażone równ. (39), powodujące wygenerowanie w  $n$ -tej iteracji wartość rzutu momentu dipolowego na to pole, przedstawia zależność

$$\bar{E}_i^n = [\bar{E}_i^0 - \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} (\bar{\mu}_{j,\text{LD}}^{n-1} - 3(\bar{r}_{ij} \bar{\mu}_{j,\text{LD}}^{n-1} \bar{r}_{ij} / r_{ij}^2))], \quad (41)$$

gdzie  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ .

W obliczeniach iteracyjnych uwzględniamy dwa konkurencyjne procesy; pierwszy z nich polega na orientującym działaniu pola elektrycznego solwowanej cząsteczki na trwały moment dipolowy cząsteczek otoczenia, które powoduje takie ustawienie dipola, aby jego energia była minimalna. Z drugiej strony, minimum energii dla dwóch oddziaływujących dipoli znajdujemy przy ich antyrównoległej orientacji. Uwzględnienie w obliczeniach tych konkurujących procesów powoduje, iż proces uzbieźnienia jest bardzo wolny (od ok. 60 do 100 iteracji). W modyfikacji LD/MC [68], zaproponowanej przez autorów niniejszej pracy, obliczenia prowadzi się w sposób iteracyjny z wykorzystaniem metody Monte Carlo do określenia optymalnego położenia cząsteczki w sieci LD rozpuszczalnika.

## PODSUMOWANIE

Przedstawiono, z konieczności skrótowo, szereg koncepcji, które stanowią podstawę kilku opracowanych modeli oddziaływań cząsteczek w fazach skondensowanych. O wyborze metody do badania konkretnych zjawisk lub procesów chemicznych decydują zwykle dwa, często wykluczające się elementy: jakość uzyskanych rezultatów oraz możliwość wykonania obliczeń w jak najkrótszym czasie. Ostatni ze wskazanych czynników zdecydowanie preferuje modele ciągłe. Jednakże należy zaznaczyć, że modele te opisują poprawnie oddziaływania cząsteczek w rozpuszczalnikach, w których nie występują oddziaływania specyficzne [57, 58]. Ponieważ jednym z najistotniejszych rozpusz-

czalników jest woda, powyższy fakt wskazuje na duże ograniczenia w stosowaniu modeli ciągłych. Ponadto dużym problemem w stosowaniu modeli ciągłych jest określenie rozmiarów wnęk molekularnych dla badanych cząsteczek. W mniejszym stopniu problem ten dotyczy modeli PCM i COSMO. W wypadku metod SCRF opartych na przybliżeniu pola reakcji Onsagera–Kirkwooda opracowano szereg alternatywnych metod obliczeń promieni sferycznych wnęk [12, 59–61]. Wyniki obliczeń wartości promieni przy użyciu tych metod mogą różnić się nawet o kilka angstromów. Z drugiej strony, sukces modelu SM w obliczeniach entalpii swobodnych solwatacji jest wynikiem wprowadzenia do struktury modelu dużej liczby parametrów. Modele dyskretne zdecydowanie lepiej odzwierciedlają strukturę cząsteczek rozpuszczalnika i, co za tym idzie, poprawnie opisują oddziaływania międzycząsteczkowe. Jednak nawet w modelach dyskretnych nie można uniknąć problemów związanych z definiowaniem rozmiarów oddziałujących cząsteczek.

### Podziękowania

Pracę wykonano w ramach badań statutowych, finansowanych przez Politechnikę Wrocławską (zlecenie nr 341-787). Jeden z autorów (W.B.) jest stypendystą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (edycja 1999).

### PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Verlag, Weinheim 1988; C. Reichardt, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2319.
- [2] J. Tomasi, M. Persico, *ibid.*, 1994, **94**, 2027.
- [3] M. E. Davis, J. A. McCammon, *ibid.*, 1990, **90**, 509.
- [4] P. Kollman, *ibid.*, 1993, **93**, 2395.
- [5] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, [w:] *Review in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (red.), VCH Publishers, New York 1995, Vol. 6.
- [6] A. Warshel, *Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzyme and Solutions*, Wiley, New York 1991.
- [7] V. Frečer, S. Miertus, M. Majekova, *J. Mol. Structure (Theochem.)*, 1991, **227**, 157.
- [8] G. Némethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3401.
- [9] R. B. Hermann, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 2754.
- [10] B. Pullman, *Environmental Effects on Molecular Structure and Properties*, Reidel, Dordrecht 1976.
- [11] M. Born, *Z. Phys.*, 1920, **1**, 45.
- [12] L. J. Onsager, *Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1486.
- [13] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 351.
- [14] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam 1973, Vol. I.
- [15] C. Lim, D. Bashford, M. Karplus, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 5610.
- [16] K. Sharp, A. Jean-Charles, B. Honig, *ibid.*, 1992, **96**, 3822.
- [17] S. Sitkoff, K. Sharp, B. Honig, *ibid.*, 1994, **98**, 1978.

- [18] V. Mohan, M. E. Davis, J. A. McCammon, B. M. Pettitt, *ibid.*, 1992, **96**, 6428.
- [19] D. J. Tannor, B. Marten, R. Murphy, R. A. Friesner, D. Sitkoff, A. Nicholls, B. Ringnalda, W. A. Goddard III, B. Honig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 11875.
- [20] J. L. Chen, L. Noodleman, D. A. Case, D. Bashford, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11059.
- [21] J. D. Jackson, *Elektrodynamika klasyczna*, PWN, Warszawa 1982, Cz. 1.
- [22] M. M. Karelson, M. C. Zerner, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 6949.
- [23] O. Tapia, O. Goscinski, *Mol. Phys.*, 1975, **29**, 1653.
- [24] J. L. Rivail, D. Rinaldi, *Chem. Phys.*, 1976, **18**, 233.
- [25] J. Hylton, R. E. Christoffersen, G. G. Hall, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **24**, 501.
- [26] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 8305.
- [27] D. A. Liotard, G. D. Hawkins, G. C. Lynch, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Comput. Chem.*, 1995, **16**, 422.
- [28] W. C. Still, A. Tempczyk, R. C. Hawley, T. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 6127.
- [29] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *ibid.*, 1985, **107**, 3902.
- [30] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 209, 221.
- [31] D. J. Giesen, G. D. Hawkins, D. A. Liotard, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acta*, 1997, **98**, 85.
- [32] G. Klopman, *Chem. Phys. Lett.*, 1967, **1**, 200.
- [33] R. Constanciel, *Theoret. Chim. Acta*, 1980, **54**, 123.
- [34] R. Constanciel, R. Contreras, *ibid.*, 1984, **65**, 1.
- [35] R. Constanciel, *ibid.*, 1986, **69**, 505.
- [36] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, 1981, **55**, 117.
- [37] S. Miertus, J. Tomasi, *ibid.*, 1982, **65**, 239.
- [38] A. Klamt, G. J. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1993, **2**, 799.
- [39] A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 3349.
- [40] J. Andzelm, C. Kolmel, A. Klamt, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 9312.
- [41] T. N. Truong, E. V. Stefanovich, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **240**, 253.
- [42] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A.*, 1998, **102**, 1995.
- [43] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford 1987.
- [44] J. Gao, [w:] *Review in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (red.), VCH Publishers, New York 1996, Vol. 7, pp. 119–185.
- [45] B. Lesyng, J. A. McCammon, *Wiad. Chem.*, 1996, **50**, 563.
- [46] J. Gao, X. Xia, *Science*, 1992, **258**, 631.
- [47] J. Gao, F. J. Luque, M. J. Orozco, *Chem. Phys.* 1993, **98**, 2975.
- [48] J. Gao, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 537.
- [49] J. Gao, J. J. Pavelites, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 1912.
- [50] J. Gao, X. Xia, *ibid.*, 1993, **115**, 9667.
- [51] D. Chandler, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 1930.
- [52] S. Sen-no, F. Hirata, S. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **214**, 391.
- [53] S. Sen-no, F. Hirata, S. Kato, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 7443.
- [54] M. Kawata, S. Sen-no, S. Kato, F. Hirata, *Chem. Phys.*, 1996, **203**, 53.
- [55] M. Kawata, S. Sen-no, S. Kato, F. Hirata, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 1111.
- [56] M. Kinoshita, Y. Okamoto, F. Hirata, *J. Comput. Chem.*, 1997, **18**, 1320.
- [57] A. H. de Vries, P. van Duijnen, A. H. Juffer, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* 1993, **27**, 451.
- [58] M. Karelson, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 9405.
- [59] M. W. Wong, M. J. Frisch, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **113**, 4776.
- [60] M. W. Wong, K. B. Wiberg, M. J. Frisch, *ibid.*, 1992, **114**, 1645.
- [61] Y. Luo, H. Agren, K. V. Mikkelsen, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **275**, 145.

- [62] A. Warshel, M. Levitt, *J. Mol. Biol.*, 1976, **103**, 227.
- [63] S. T. Russell, A. Warshel, *ibid.*, 1985, **185**, 389.
- [64] A. Warshel, S. T. Russell, *Quart. Biophys.*, 1984, **17**, 283.
- [65] V. Luzhkov, A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4491.
- [66] V. Luzhkov, A. Warshel, *J. Comput. Chem.*, 1992, **13**, 199.
- [67] F. S. Lee, Z. T. Chu, A. Warshel, *ibid.*, 1993, **14**, 161.
- [68] J. Lipiński, W. Bartkowiak, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 2159.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 października 1999

**REAKCJE PRZENIESIENIA PROTONU  
OD C-KWASÓW DO ZASAD ORGANICZNYCH  
W ROZPUSZCZALNIKACH APROTONOWYCH**

**PROTON TRANSFER REACTIONS  
BETWEEN C-ACIDS AND ORGANIC BASES  
IN APROTIC SOLVENTS**

**Arnold Jarczewski**

*Zakład Chemii Ogólnej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza  
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

---

Abstract

Stosowane skróty w nazewnictwie zasad

Wstęp

Pierwszorzędowy kinetyczny efekt izotopowy deuteru

Czynniki wpływające na stałe szybkości reakcji przeniesienia protonu

Produkty reakcji przeniesienia protonu w roztworach

Struktura stanu przejściowego, produkty pośrednie i produkty końcowe reakcji  
przeniesienia protonu

Wpływ wody na reakcje przeniesienia protonu i deuteronu

Reaktywność jonów i par jonowych w reakcjach przeniesienia protonu

Piśmiennictwo cytowane



**Prof. dr hab. Arnold Jarczewski** (od 1981 r. kierownik Zakładu Chemii Ogólnej, w latach 1990–1996 dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza) ogniskuje swoje zainteresowania na mechanizmach szybkich reakcji przeniesienia protonu w roztworach. Szczególnie wnikliwie bada czynniki wpływające na wartość I-rzędowego kinetycznego efektu izotopowego deuteru. Zainteresowania te rozwija od czasu swojego pierwszego pobytu w 1969 r. w Dalhousie University w Kanadzie. Dalsza wieloletnia współpraca z profesorami K. T. Leffekiem i A. J. Kresgem

z Kanady oraz profesorem E. F. Caldinem z Anglii zaowocowała licznymi publikacjami z tej dziedziny fizycznej chemii organicznej oraz żywym jego udziałem w międzynarodowej grupie dyskusyjnej „Fast Reactions in Solution” afiliowanej przy Royal Society of Chemistry. W latach 1990–1999 przewodniczył Sekcji Fotochemii, Chemii Radiacyjnej i Kinetyki Chemicznej PTCh.

## ABSTRACT

The proton transfer reactions in solutions seem to be simple, yet a number of consecutive steps can be distinguished [1]. The useful tool in determining the mechanisms of these reactions was, and still is, the primary deuterium kinetic isotope effect (KIE) [2–18]. Therefore the factors influencing the rate constants, and then KIE of these reactions, as: steric hindrance of reactants, polarity of solvents and symmetry of transition state were widely discussed [18–63]. The commonly accepted view on the deuterium kinetic isotope effects is that they are large when bulky substituents are crowded around the reaction site [19–21], and also when the reactions are carried out in low polarity solvents [25–28]. However, large KIE values were found even for polar aprotic solvents as acetonitrile [26–28, 40, 41]. The KIE values are not very sensitive to steric hindrance [18, 56], showing in some extreme cases reduced values [18, 53, 56], what is incompatible with previous papers [22, 23, 34–37, 40–52]. Likewise some other effects, as “scrambling effect”, simulating very large KIE, are considered [29–38].

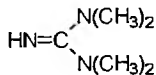
The products of proton transfer reactions between C-acids and strong organic bases in polar aprotic solvents, in contrary to previous findings [22, 25], appeared to be highly dissociated into free ions [41, 67]. The reason and consequences of erroneous fulfillment of Benesi–Hildebrand [64] equation are discussed. It was essential to carry out kinetic studies of the proton transfer reactions, in particular those of low equilibrium constants in a  $BH^+/B$  buffer. Then the association effect should be considered [68]. Also a number of homoconjugation constants of selected organic bases [68, 69, 69a, 69b] and equilibrium acidities of some C-acids [117] in acetonitrile solvent are given.

The study of proton transfer reactions in mixed  $H_2O-Me_2SO$  solution prevented the homoconjugation effects and yielded the thermodynamic and kinetic acidity, what enabled to evaluate the intrinsic barriers or intrinsic reactivity [70–78]. To assess the aci-nitro behavior of C-acids the protonation reaction of 4-nitrophenylnitromethane carbanion at different pH values were performed [71, 72, 80–91].

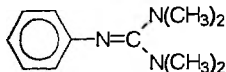
The influence of residual water which cannot be removed completely from the reaction systems of C-acids and strong organic bases in aprotic solvents has been a subject of interest for many years [29–32, 37, 40, 98]. After careful examination it has appeared that the traces of water in reaction medium, in aprotic solvents, caused a marked decrease of reaction rate instead of its acceleration [97]. It was claimed that the reactivity of ion pairs is negligible compared to free ions [99–101]. However, in some cases the reactions proceed *via* ion pair reagents with distinct differentiation of reactivity between loose and tight ion pairs [99, 107, 108]. Using literature values of the fractionation of cesium n-propoxide for ions and ion pairs [110, 111], 2.5 times larger reactivity has been found for ion pairs than for free ions in proton abstraction from 1-(4-nitrophenyl)-1-nitroethane [109]. The recent progress in the study of proton transfer reactions indicates new aspects in understanding the mechanism and theory of these processes.

## STOSOWANE SKRÓTY W NAZEWNICTWIE ZASAD

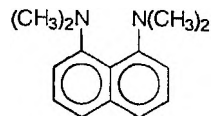
TMG

1,1,3,3-tetrametylo-  
guanidyna

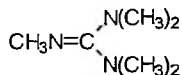
PhTMG

2-fenyl-1,1,3,3-tetrametylo-  
guanidyna

DMAN

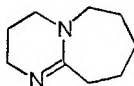
1,8-bis(dimetyloamino)-  
naftalen

PMG

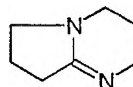


pentametyloguanidyna

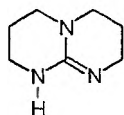
DBU

1,8-diazabicyklo[5.4.0]-  
undec-7-en

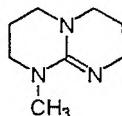
DBN

1,5-diazabicyklo[4.3.0]-  
non-5-en

TBD

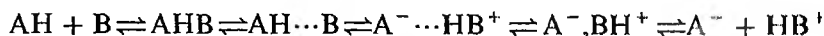
1,5,7-triazabicyklo-  
[4.4.0]-dec-5-en

MTBD

7-metylo-1,5,7-triazabicyklo-  
[4.4.0]dec-5-en

## WSTĘP

Reakcje przeniesienia protonu w roztworach należą do reakcji najprostszyc, chociaż można w nich z łatwością wyróżnić kilka etapów na drodze od substratów do produktów. Według Eigena [1], w schemacie takiej reakcji



istnieją następujące indywidua: AHB — kompleks spotkaniowy, AH...B — neutralny kompleks z wiązaniem wodorowym, A<sup>-</sup>...HB<sup>+</sup> — para jonowa z wiązaniem wodorowym, A<sup>-</sup>, HB<sup>+</sup> — para jonowa separowana rozpuszczal-



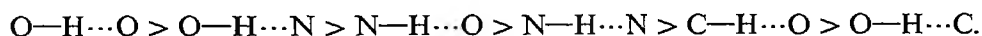
nikiem,  $A^- + HB^+$  – wolne jony. Względna prostota tych reakcji, szczególnie zachodzących między C-kwasami o różnej strukturze i kwasowości a aminami w roztworach, przyciągała uwagę wielu fizykochemików organicznych przez niemal 50 lat [1–18]. Ponieważ badania kinetyczne reakcji przeniesienia protonu wiodą do wartości pierwszorzędowych kinetycznych efektów izotopowych (KIE) i parametrów aktywacji, które to wartości są podstawowymi parametrami w badaniach mechanistycznych, dając przesłankę znalezienia struktury stanu przejściowego reakcji, przeto ich wyznaczenie było głównym celem większości tych prac.

Obecnie w powszechnym użyciu są dwa modele matematyczne opisujące reakcję przeniesienia protonu w roztworach. Semiklasyczny model opracowany przez Bella [2], który opiera się na równaniu teorii stanu przejściowego z kwantowomechanicznym tunelowaniem protonu, i teoria Marcusa [3], którą pierwotnie rozwinięto dla przeniesienia elektronu i później adaptowano dla reakcji przeniesienia protonu i w końcu przeniesienia grupy metylowej. Albery twierdzi [4], że teoria Bella była i wciąż jest niezwykle użyteczna do interpretacji pierwszorzędowych kinetycznych efektów izotopowych deuteru. Teoria Marcusa bierze w zasadzie pod uwagę te same etapy, które zaproponował dla reakcji przeniesienia protonu Eigen [1], łącząc elektrostatyczne oddziaływania reagentów z polarnymi cząsteczkami otaczającego rozpuszczalnika. Zmiana standardowej swobodnej entalpii dla samego aktu przeniesienia protonu  $\Delta G_R^0$  różni się od tej dla całego, złożonego procesu przeniesienia protonu o dwa człony określające pracę na zbliżenie reagentów i separację produktów:  $W_p$  oraz  $W_r$ . Przeto  $\Delta G_R^0 = \Delta G^0 + W_p - W_r$  (rys. 1).  $\Delta G_R^0 = \Delta G_0^0$ , jeżeli  $W_p = W_r$ , podczas gdy swobodna entalpia aktywacji dla reakcji przeniesienia protonu  $\Delta G_{tr}^\ddagger$  jest mniejsza od wartości eksperymentalnej o energię potrzebną do zbliżenia reagentów  $W_r$ :  $\Delta G^\ddagger = \Delta G_{tr}^\ddagger + W_r$ .

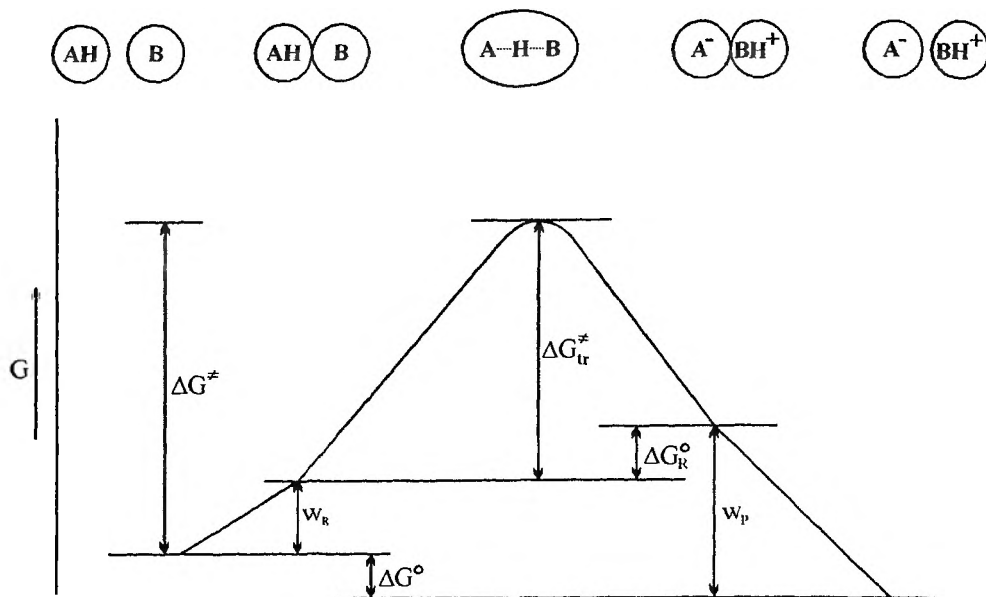
$$\Delta G_{tr}^\ddagger = (1 + \Delta G_R^0 / 4\Delta G_0^0)^2 \Delta G_0^0 + W_r,$$

gdzie:  $\Delta G_R^0$  jest zmianą standardowej entalpii swobodnej, która napędza przeniesienie protonu i różni się od standardowej energii swobodnej całego procesu  $\Delta G^0$  o energię wymaganą na zbliżenie reagentów i separację produktów.  $\lambda/4 = \Delta G_0^0$  jest barierą wewnętrzną i wiąże się z energią oddziaływań między jonami  $A^-$  i  $BH^+$ . Jest to więc równanie paraboli. Stąd wykres zależności  $\Delta G_{tr}^\ddagger$  vs  $\Delta G^0$  dla serii podobnych C-kwasów i zasad jest wycinkiem tej paraboli pokazującym odchylenie od prostoliniowości wykresu Brönsteda.

Stałe szybkości reakcji przeniesienia protonu w kompleksach z wiązaniem wodorowym układają się według następującej zależności:



Obydwie wymienione teorie zaniedbują jednak mikroskopowy opis tych procesów. W pewnej mierze brak ten uzupełnia Borgis [5], który opiera się na funkcji Yamamoto [6]. Autor ten rozważa dwa skrajne przypadki kompleksów z wiązaniem wodorowym.

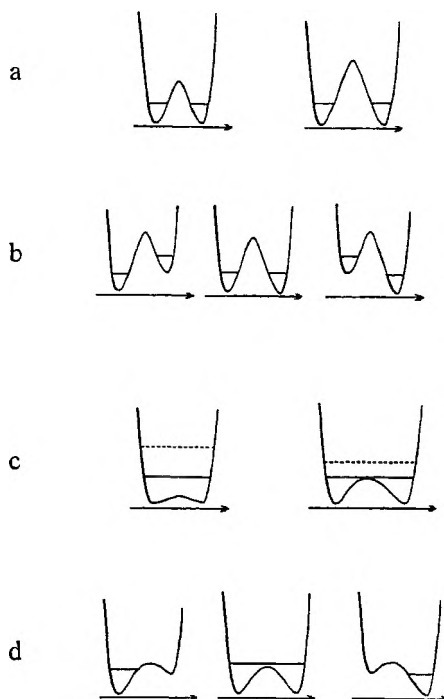


Rys. 1. Diagram energetyczny wg Marcusa dla reakcji przeniesienia protonu.  $\Delta G_R^\ddagger$  – zmiana standardowej energii swobodnej dla przeniesienia protonu,  $\Delta G^\circ$  – zmiana standardowej energii swobodnej dla całego procesu z przeniesieniem protonu,  $\Delta G^\ddagger$  – entalpia aktywacji dla całego procesu,  $\Delta G_{tr}^\ddagger$  – entalpia aktywacji przeniesienia protonu,  $W_p$  oraz  $W_R$  – człony pracy na zbliżenie reagentów i separację produktów

1. Kompleksy ze słabym wiązaniem wodorowym, w których przeniesienie protonu odbywa się poprzez wysoką barierę potencjału. W tym przypadku kształt, a szczególnie wysokość potencjału z podwójnym minimum, modulowany jest odległością A i B protonoakceptorów. Symetria takiej bariery może być modyfikowana rozpuszczalnikiem. Ten przypadek jest charakterystyczny dla C-kwasów (rys. 2a, b).

2. Kompleksy z silnym wiązaniem wodorowym; w tym przypadku potencjał wykazuje niewielką barierę lub niemal jej brak, albo też jest szeroki i płaski (rys. 2c, d). W tym przypadku proton może być rozważany jako ograniczony do stanu podstawowego. Ten przypadek nie opisuje wiązań wodorowych w kompleksach C-kwasów, nie stanowi przeto przedmiotu zainteresowania kinetyków zajmujących się reakcjami odszczepiania protonu od tych związków.

Reakcje przeniesienia protonu reprezentują grupę reakcji, dla których próby określenia mechanizmu cząsteczkowego bywają często uwieńczone sukcesem z powodu wspomnianej, względnej ich prostoty, wynikającej z właściwości samego solwatowanego protonu. Najszerzej badanym problemem w tym dziale fizycznej chemii organicznej jest pierwszorzędowy KIE deuteru, który jest powszechnie używany w praktyce jako użyteczne narzędzie do wyjaśniania mechanizmu reakcji przeniesienia protonu i podstawienia nukleofilowego. Niestety, do chwili obecnej nie zostały ustalone ilościowe, a nawet półilościowe



Rys. 2. Potencjały z podwójnym minimum dla reakcji przeniesienia protonu w kompleksach ze słabym wiązaniem wodorowym (a), ten sam potencjał modyfikowany rozpuszczalnikiem (b), ten sam potencjał dla kompleksów z silnym wiązaniem wodorowym (c), modyfikowany rozpuszczalnikiem (d)

kryteria wykorzystania tych efektów. Mimo to kinetyczne efekty izotopowe deuteru są intensywnie badane i obecnie istnieje ogólny, chociaż kontrowersyjny pogląd na czynniki wpływające na te efekty. Uważa się powszechnie, że kinetyczne efekty izotopowe deuteru są duże, jeżeli steryczne zatłoczenie miejsc reakcyjnych w C-kwasie i reagującej zasadzie jest duże, jeżeli reakcja odszczepiania protonu prowadzona jest w rozpuszczalniku o niskiej polarności i jeżeli reakcja jest jonogenna i termoneutralna, to znaczący  $\Delta pK_a \cong 0$ .

### PIERWSZORZĘDOWY KINETYCZNY EFEKT IZOTOPOWY DEUTERU

Podstawienie wodoru jego cięższym izotopem, deuterem lub trytem, jest najmniejszą zmianą strukturalną w cząsteczce chemicznej. KIE deuteru wynika ze straty różnic energii zerowych poziomów oscylacyjnych dla przeniesienia protonu i jego cięższego izotopu. Dla pewnych przypadków widoczny jest efekt tunelowania protonu, jako że jego masa jest niewielka i stąd długość fali de

Brogie'a, porównywalna z szerokością bariery potencjału dla reakcji przeniesienia protonu, stwarza istnienie skończonego prawdopodobieństwa znalezienia tej cząstki po drugiej jej stronie [2, 7].

Ponieważ kinetyczny efekt izotopowy deuteru jest użytecznym narzędziem w badaniach mechanistycznych, a czynniki go formujące niejasne, przeto intensywne badania różnych wpływów na wartość KIE prowadzone są od lat i obecnie dostępnych jest wiele artykułów przeglądowych na ten temat [7–17]. Począwszy od prac Lewisa i Funderburka [19–21] panuje przekonanie, że wartości KIE rosną wraz z zatłoczeniem przez podstawniki centrów reakcyjnych C-kwasów i zasad. Przypisywano to usunięciu cząsteczek rozpuszczalnika z otoczenia centrum reakcyjnego, co powodowało bardziej stromy kształt bariery potencjału, a to z kolei zwiększało prawdopodobieństwo tunelowego przeniesienia protonu. Można przeto powiedzieć, że obserwowane wartości KIE były wynikiem dwu czynników: jeden powodowany był stratą różnic energii zerowych poziomów oscylacyjnych wiązań C—H i C—D przy przejściu od stanu początkowego do przejściowego reakcji, drugi wynikał z prawdopodobieństwa kwantowomechanicznego tunelowania protonu poprzez barierę potencjału. Ten pierwszy, zgodnie z teorią Westheimera, zależy od symetrii stanu przejściowego [13]. Na podstawie kinetycznych badań odszczepiania protonu od 4-nitrofenylnitrometanu przez silne zasady organiczne o różnej strukturze i mocy Caldin i Mateo [22, 23] przypisali duże różnice pomiędzy efektami izotopowymi, dla tych samych układów reakcyjnych, polarności użytego rozpuszczalnika. W rozpuszczalnikach polarnych ruch protonu jest sprzężony z ruchem cząsteczek rozpuszczalnika, co powodowało wzrost efektywnej masy przenoszonego protonu. Taki efekt sprzężenia nie był przewidywany dla rozpuszczalnika o niskiej polarności, np. toluenu. Sprzężenie ruchu protonu z ruchem polarnych cząsteczek rozpuszczalnika, np. acetonitrylu, redukowało iloraz  $m_H/m_D$  i dalej udział tunelowania w całym procesie [24], dając małe lub umiarkowane wartości KIE [25–28]. Ten prosty obraz zakwestionowany został wpięrow przez Rognego i wsp. [29–31], a później przez Kresgego i Powella [32, 33], którzy wykazali, że nadzwyczaj duże wartości KIE znalezione dla reakcji z TMG [22] są artefaktami spowodowanymi wymianą wodoru przy atomie azotu cząsteczki tej zasady. Efekt ten, znany pod nazwą „scramblingu”, powodował dla reakcji prowadzonej w toluenie wyjątkowo duże wartości ilorazów  $k_H/k_D \cong 45$  [22, 34], podczas gdy dla amin, takich jak: tri-*n*-butyloamina, trietyloamina i chinuklidyna, wartości te były umiarkowane:  $k_H/k_D = 12-14$  [35]. Również dla reakcji z DBU [35] i z alkiloamidynami [36] kinetyczny efekt izotopowy deuteru wynosił odpowiednio 13,3 i 11,7 dla odrywania protonu od 4-nitrofenylnitrometanu w toluenie.

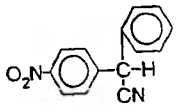
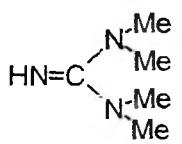
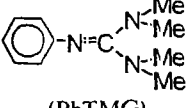
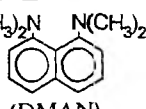
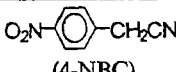
Te nadzwyczaj duże wartości KIE, znalezione dla reakcji TMG w toluenie, były daleko poza limitem przewidzianym na podstawie całkowitej straty energii zerowych poziomów oscylacji wiązań C—H. Dlatego w przeważającej

mierze proton powinien być przenoszony na drodze tunelowania poprzez barierę potencjału [22, 34]. Caldin i Kresge przeprowadzili dyskusję tego problemu na kolejnych stronach tego samego czasopisma [32, 37]. Kresge, posiadając wyniki otrzymane uprzednio przez Rognego i wsp. [29, 31, 38], twierdził, że w układzie może zachodzić wymiana izotopowa i w konsekwencji w warunkach reakcji jonizacji utrata deuteru z deuterowanej cząsteczki C-kwasu ( $O_2NC_6H_4CD_2NO_2/O_2NC_6H_4CH_2NO_2$ ) [38]. Szczegółowa analiza badań kinetycznych przeprowadzona przez Rognego i wsp. [29, 31] wykazała, że wartości  $k_D$  mogły być błędne, redukując wartości KIE do zakresu  $k_H/k_D = 10-15$  [29, 31]. Sugestię tę odiera Caldin argumentem, że wewnętrzny powrót protonu (*internal return*) powinien być znacznie wolniejszy niż jonizacja [37]. Jeżeli byłaby to prawda, to utrata deuteru w drodze reakcji powinna być niezauważalna i początkowe twierdzenie o ekstremalnie dużych wartościach KIE byłoby spełnione. Jednakowoż Kresge i Powell [32, 33] stwierdzili brak wewnętrznego powrotu w reakcji odrywania kationu trytu od 4-nitrofenylnitrometanu-1-t. Do obliczenia wartości  $k_H/k_D$  autorzy użyli zależności Swaina-Schaada [39]. Pomiary i obliczenia wykazały, że w żadnym przypadku wymiana nie była wolniejsza od jonizacji. Na tej podstawie nie postulowano wewnętrznego powrotu i stąd wnioskowano, że szybkość wymiany izotopowej jest równa szybkości jonizacji. Stało się oczywiste, że prawdziwe wartości KIE są ogólnie mniejsze od podanych poprzednio, szczególnie dotyczyło to tych układów, w których proton był odrywany od C-kwasu przez TMG [22].

Ażeby prowadzić w tych układach badania kinetyczne oderwania protonu/deuteronu, wolne od „scramblingu” deuteronu, podjęto środki eliminujące ten efekt. Pierwsza próba wyeliminowania tego efektu pochodzi od Caldina i Mateo [22], którzy zastąpili zwykłą tetrametyloguanidynę jej pochodną deuterowaną. Stwierdzili oni, że stałe szybkości odrywania protonu przez obydwie zasady były równe w granicach błędu. Również dobrym sprawdzianem tego, czy w układzie zachodzi efekt „scramblingu”, było porównanie stałej równowagi obliczonej ze zmian gęstości optycznej, ze stałą obliczoną jako iloraz stałych szybkości reakcji postępującej i odwrotnej  $K = k_f/k_b$ . Jeżeli „scrambling” nie nastąpił, to obydwie wartości stałych równowagi były równe w granicach błędu eksperymentalnego [29]. Również użycie podstawionej na atomie azotu guanidyny – fenylotetrametyloguanidyny [27] – umożliwiło pomiar „czystego” kinetycznego efektu izotopowego deuteru, wolnego od „scramblingu” znalezionej przez Rognego i wsp. [29-31].

Jarczewski i wsp. zaobserwowali znaczne wartości KIE dla układów reakcji przeniesienia protonu mierzonych w polarnym acetonitrylu [26-28, 40, 41]. Stwierdzili oni, że dla tych reakcji można było dopuścić znaczący udział tunelowego przeniesienia protonu. Wskazują na to przykładowe wartości KIE podane w tab. 1.

Tabela 1. Stałe szybkości, parametry aktywacji i wartości KIE dla reakcji przeniesienia protonu od 1-nitro-1-(4-nitrofenylo)alkanów do różnych zasad w acetonitrylu

C-kwas	Zasada	$k_{H_{25}}$ [dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J·mol <sup>-1</sup> ·deg <sup>-1</sup> ]	$k_H/k_D$ [lit.]
 (NPPCM)	 (TMG)	7860	15,3	-177,4	10,7 [40]
NPPCM	 (PhTMG)	2100	26	-93	20 [26]
NPPCM	 (DMAN)	8,2	26	-140	20,5 [28]
 (4-NBC)	TMG	2270	25	-98	13,3 [28]

Wartości KIE 10,7, 20,0 i 20,9 zaobserwowano w acetonitrylu odpowiednio dla reakcji NPPCM z TMG [40] i reakcji tego samego C-kwasu z zasadami o większej zawadzie sterycznej PhTMG [26] i DMAN [28]. Wskazywało to na dominujący wpływ zawady sterycznej reagującej zasady. Porównując reakcję między NPPCM a PhTMG z reakcją 4-NBC z TMG [28] staje się oczywiste, że pomimo większego zatłoczenia centrum pierwszej reakcji i porównywalnych wartości  $\Delta pK_a$ , reakcje mają podobne szybkości i entalpie aktywacji ( $k_H = 2100$  i  $2270$  dm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>; 26 i 25 kJ·mol<sup>-1</sup>), co sugeruje dodatkowe przyspieszenie reakcji przez tunelowanie protonu. Jak można zauważyć, układy te mają niemal równe wartości stałych szybkości i entalpii aktywacji dla reakcji przeniesienia protonu i zdecydowanie różne dla przeniesienia deuteronu. Było to powodem bardzo różnych wartości KIE: 20 i 13,3, kolejno dla obydwu reakcji. Dla reakcji o mniejszej zawadzie sterycznej 4-NBC i TMG [28] wartości KIE wykazywały dramatyczny spadek (13,3) i dlatego brak obserwowanego efektu tunelowego. W celu usystematyzowania czynników wpływających na wartości KIE w reakcjach przeniesienia protonu w rozpuszczalnikach aprotynowych [28] podjęto systematyczne badania, w których wzięto pod uwagę wcześniejsze wyniki [41–53].

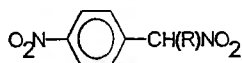
## CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA STAŁE SZYBKOŚCI REAKCJI PRZENIESIENIA PROTONU

Stałe szybkości reakcji przeniesienia protonu od C-kwasów 1-nitro-1-(4-nitrofenylo)alkanów  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(R)NO_2$  o podstawnikach o zmiennej objętości, gdzie (R = Me, Et, *i*-Pr) do zasad DBU, TBD i MTBD w acetonitrylu (MeCN) [41], tetrahydrofuranie (THF) i chlorobenzenie (CB) [47] wykazały, że razem ze wzrostem objętości podstawnika R następowało znaczne, o rząd wielkości, zmniejszenie stałych szybkości reakcji (tab. 2). Wskazywało to na istotny wpływ efektu sterycznego na kinetykę tych reakcji. Jednak zależność stałych szybkości reakcji od polarności użytego rozpuszczalnika była znikoma.

Tabela 2. Stałe szybkości i wartości KIE dla reakcji przeniesienia protonu od 1-nitro-1-(4-nitrofenylo)alkanów do różnych zasad w acetonitrylu, tetrahydrofuranie i chlorobenzenie

R Zasada	DBU	$k_H/k_D$	MTBD	$k_H/k_D$	TBD	$k_H/k_D$
	MeCN [41, 56]					
R = Me	1820	12,1	317	12,5	15219	9,9
R = Et	496	12,6	86	10,8	5300	11,2
R = <i>j</i> -Pr	43	13	7,6	6,9	1119	12,6
THF [18, 47]						
R = Me	800	11,4	161	10,9	18980	9,7
R = Et	219	12,1	46,3	10,1	6777	12,1
R = <i>i</i> -Pr	7,8	9,7	3,0	8,5	875	14,8
CB [47]						
R = Me	1660	12,4	$D_{MeCN}^{20} = 37,5$			
R = Et	356	11,7	$D_{THF}^{25} = 7,58$			
R = <i>i</i> -Pr	14,6	9,4	$D_{CB}^{25} = 5,62$			

R = Me, Et, *i*-Pr



Reakcja odszczepienia protonu przez DBU od C-kwasów tej serii była najszybsza w MeCN ( $D = 37,5$ ): od 1820 do 43  $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$  [41], a najwolniejsza w THF ( $D = 7,58$ ): od 800 do 7,8  $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$  [47], podczas gdy reakcja prowadzona w najmniej polarnym rozpuszczalniku CB ( $D = 5,62$ ), wykazywała odpowiednie wartości stałych szybkości od 1660 do 14,6  $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$  [47]. Taka zależność dla reakcji jonogennej jest niezgodna z polarnością użytego rozpuszczalnika, ponieważ stałe szybkości są niemal równe dla MeCN i CB, podczas gdy dla THF są o jeden rząd wielkości mniejsze. Badania wpływu zawady sterycznej na przebieg reakcji przeniesienia protonu zostały znacznie ulepszone

po wprowadzeniu do sprzedaży dwóch bardzo silnych zasad cyklicznych TBD i MTBD, które wykazują podobną moc w acetonitrylu ( $pK_{\text{TBD}} = 24,7$  lub  $25,96$  i  $pK_{\text{MTBD}} = 24,97$  lub  $25,43$ ) [54, 55]. Te dwie zasady różnią się tylko jedną frontalną grupą metylową. Stałe szybkości odrywania protonu przez te zasady od wymienionej serii C-kwasów (1-nitro-1-(4-nitrofenylo)alkanów) z podstawnikami Me, Et, *i*-Pr w MeCN i THF były niespodziewanie bardzo różne, zawsze większe dla TBD w porównaniu z MTBD. Stosunek  $k_{\text{TBD}}/k_{\text{MTBD}}$  zmieniał się w zakresie od 50 do 160 w MeCN [56] i od 120 do 291 w THF [18]. Ten stosunek zmieniał się również znacznie wraz ze strukturą C-kwasu i osiągał wartości odpowiednio: od 4 do 7 oraz 26 i 55 dla deprotonacji diarylometanów [54], etylo-bis(4-nitrofenylo)ctanów [57] i dimetylo-(4-nitrofenylo)malonianów [58]. Różna moc zasad okazała się jednak mało znacząca, gdyż, jak już wspomniano, wartości  $pK_a$  dla TBD i MTBD są duże i niemal równe, podczas gdy stosunki stałych szybkości reakcji wiodły do dziwnych wartości parametru  $\beta$  Brønsteda.

Zauważono, że dla reakcji z TBD zachodzi znaczne niebieskie przesunięcie widma dla produktów reakcji, co sugerowało istnienie podwójnego wiązania wodorowego grupy nitroniowej i  $\text{TBDH}^+$  [18]. Było to spójne z poprzednimi badaniami, gdzie większe stałe równowagi obserwowano dla reakcji TBD i MTBD w rozpuszczalnikach niepolarnych [54]. Jednak obserwowana większa reaktywność TBD z nitroalkanami w benzenie w porównaniu z MTBD nie dała się zadowalająco wyjaśnić przez większą, właściwą zasadowość TBD, co skłaniało do przyjęcia, że reakcja przebiega przez kompleks z wiązaniem wodorowym utworzonym między kationem  $\text{TBDH}^+$  a anionami nitroniowymi [59, 60]. Stwierdzono również, że zależność Brønsteda nie jest spełniona dla reakcji nitroalkanów z bicyklicznymi guanidynami i amidynami [18]. Takie załamanie zależności Brønsteda często wskazuje na zawadę steryczną, lecz w przypadku reakcji z TBD sugeruje istnienie dodatkowego wiązania wodorowego, zarówno w stanie przejściowym, jak i produkcie. Dlatego zrozumiałe staje się wyjątkowe przyspieszenie reakcji z TBD (tab. 2), jako efekt lepszej stabilizacji stanu przejściowego przez wiązanie wodorowe i względnie dobry dostęp zasady do centrum reakcyjnego C-kwasu, nawet w przypadku C-kwasów o największej zawadzie sterycznej. Lewis i Funderburk stwierdzili, że zawada steryczna powodowana przez objętościowe podstawniki reagującej zasady powodowała zwiększenie wartości KIE [19, 20]. Ta reguła została ogólnie potwierdzona w wielu pracach [18, 22, 23, 25–28, 34–37, 40–53, 61–63], w których wartości KIE i korekcja na tunelowy efekt przeniesienia protonu były przypisane zwiększonej zawadzie sterycznej. Nie było jednak jasności co do tego, jaki jest w tym efekcie udział zawady sterycznej niesionej przez reagującą zasadę i C-kwas. W celu znalezienia tych udziałów i również skorelowania wpływu polarności użytego rozpuszczalnika zaprojektowano szerokie badania, używając C-kwasów nitro [22, 23, 25, 37, 42, 46–50] i cyjano [26, 28, 40, 51, 52, 62, 63] pochodnych alkanów o różnych wartościach  $pK_a$  i zawadzie sterycznej. Nie-



spodziewanie równe wartości KIE od 12,1 do 13; od 11,4 do 9,7; i od 12,4 do 9,4 [41, 47] znaleziono dla reakcji serii C-kwasów z DBU w MeCN, THF i CB (tab. 2). Jeszcze bardziej zadziwiające wyniki uzyskano dla reakcji z TBD i MTBD w MeCN [56] i THF [18] (tab. 2). Znaleziono wartości kinetycznych efektów izotopowych deuteru KIE równe 12,5, 10,8 i 6,9 dla C-kwasów – nitroalkanów z podstawnikami R = Me, Et, oraz *i*-Pr i MTBD w MeCN i 10,9, 10,1 i 8,5 w THF (tab. 2). Odpowiednie wartości dla tej samej serii C-kwasów i zasady TBD wynosiły: 9,9, 11,2, 12,6 i 9,7, 12,1, 14,8 kolejno dla MeCN i THF. Jest oczywiste, że te wartości nie są zgodne z założeniem, że polarność rozpuszczalnika redukuje wartości KIE. Można bowiem zauważyć, że są one nawet nieco większe dla bardziej polarnego MeCN w porównaniu z THF, wskazując na raczej niewielką czułość tego parametru na polarność użytego rozpuszczalnika. Chociaż zawada steryczna niesiona przez reagujący C-kwas powodowała wzrost wartości KIE dla większości prezentowanych układów reakcyjnych, co można tłumaczyć albo desolvatacją stanu przejściowego, albo bardziej stromą barierą potencjału, to jednak dla reakcji z zasadą o największej zawadzie sterycznej (MTBD) zaobserwowano efekt odwrotny (tab. 2). Dla tego przypadku następuje redukcja wartości KIE wraz ze wzrostem objętości podstawnika R w C-kwasie zarówno dla THF [18], jak i MeCN [56]. Podobny efekt był również obserwowany przez Sugimoto i wsp. [53] dla reakcji 2,4,6-TNT i podstawionych (Me, Et, PhEt) piperdynam. Stąd nasuwa się wniosek, że niewielka czułość parametru KIE na zawadę steryczną reagujących C-kwasów i nawet odwrotny efekt wywołany steryczną zawadą niesioną przez MTBD sugeruje rozprężony mechanizm przeniesienia protonu [24], w którym reorganizacja rozpuszczalnika wyprzedza sam akt przeniesienia protonu [24, 26–28, 40, 41, 47], co poparte jest faktem, że energia aktywacji jest funkcją złożoną, w której część odnosząca się do efektów solwatacyjnych dla reakcji jonogennych zwykle przeważa [2]. W mechanizmie rozprężonym przeniesienie protonu zachodzi w klatce rozpuszczalnika i stąd masy efektywne przenoszonego hydronu nie wzrastają, nie powodując redukcji wartości KIE [22, 23].

## PRODUKTY REAKCJI PRZENIESIENIA PROTONU W ROZTWORACH

Naturę produktów reakcji przeniesienia protonu ustalano zwykle na podstawie dopasowania doświadczalnych wartości stałych równowag do równania Benesiego–Hildebranda [64]. Początkowo dużym zaskoczeniem było stwierdzenie, że ten formalizm wskazywał na istnienie par jonowych jako produktów reakcji przeniesienia protonu między silnymi C-kwasami [117] i silnymi zasadami organicznymi [54, 55, 118], zarówno w rozpuszczalnikach polarnych, jak i niepolarnych [22, 25]. Od pracy Caldina i wsp. [25] większość autorów była

przekonana o nieznacznej tylko dysocjacji par jonowych na jony, powstałych na skutek reakcji nitroalkanów z aminami w acetonitrylu [26–28, 50–52, 61]. Należy zaznaczyć, że znajomość stopnia dysocjacji produktu reakcji C-kwasów z silnymi zasadami w MeCN jest zasadnicza dla określenia równania kinetycznego tej reakcji [25]. Jest to szczególnie ważne dla reakcji C-kwasów, które mają relatywnie wysokie wartości  $pK_a$  [28, 51, 52, 63, 117]. Użycie formalizmu Benesiego–Hildebranda wykazywało pary jonowe nawet dla niskich stężeń reagentów. Budziło to pewne zastrzeżenia co do natury produktu i stąd stosowności formalizmu Benesiego–Hildebranda do obliczeń kinetycznych i równowagowych tych układów reakcyjnych. Reakcja między 4-nitrofenylofenylocyjanometanem a DMAN [28] w MeCN wykazywała wykrywalne ilości zdysocjowanego produktu – pary jonowej do wolnych jonów. W tym przypadku równanie Benesiego–Hildebranda nie było spełnione ani dla jonów, ani też dla par jonowych jako produktu tej reakcji [28]. Był to pierwszy symptom, który zachęcił Jarczewskiego i wsp. do szczegółowego przebadania i przedyskutowania stosowności formalizmu Benesiego–Hildebranda dla tych układów reakcyjnych [41]. Wiedząc, że niektóre sole w stężeniach zwykle stosowanych przy pomiarach kinetycznych i równowagowych reakcji odrywania protonu od nitroalkanów przez silne zasady dysocjowały w MeCN całkiem dobrze, uznali za słuszne, że produkty tych ostatnich powinny dysocjować nawet lepiej, gdyż w ich skład wchodzi duże aniony o zdelokalizowanym ładunku. Pomiarzy konduktometryczne przeprowadzone w MeCN udowodniły, że produkty reakcji przeniesienia protonu ulegają znacznej dysocjacji do wolnych jonów [41]. Dlatego zachodziła konieczność przedyskutowania możliwych czynników powodujących fałszywe spełnienie wspomnianego formalizmu. Stwierdzono, że stężenie wspólnego z zasadą kationu  $BH^+$ , powstałego jako wynik reakcji ubocznych, kwasowych zanieczyszczeń silnych zasad, było równe lub niekiedy większe niż stężenie tego kationu wynikające z przereagowania C-kwasu i niezależne od stężenia zasady. Jarczewski i Gałęzowski [41] udowodnili, że to właśnie zjawisko było powodem mylnego spełnienia formalizmu Benesiego–Hildebranda. Dalsze, szczegółowe badania konduktometryczne różnych układów reakcyjnych C-kwasów z silnymi aminami, takimi jak TMG, DBU, DMAN i piperydyna w acetonitrylu wykazały, że w każdym przypadku produkt tych reakcji ulegał niemal całkowitej dysocjacji do wolnych jonów [67]. Oznaczone wartości stałych dysocjacji w  $25^\circ$  były większe niż  $1 \times 10^{-4}$  M. Dowodziło to, iż powszechnie akceptowany pogląd, oparty na badaniach spektrofotometrycznych, że produktem reakcji przeniesienia protonu od C-kwasów do silnych zasad w acetonitrylu są pary jonowe, okazał się błędny. W celu uniknięcia niekontrolowanego wpływu stężenia kationu  $BH^+$ , wywodzącego się z reakcji ubocznych, zaproponowano, ażeby badania kinetyczne i równowagowe prowadzić w obecności buforu  $BH^+/B$  [67]. Dodatek tego buforu do układów reakcyjnych z wysoką stałą równowagi okazał się zbędny, ponieważ w tym przypadku reakcja odwrotna wywierała tylko znikomy wpływ na obser-

wowane stałe szybkości. Jednakowoż, dla innych układów duże stężenie kationu  $BH^+$  może powodować asocjację produktu, w którym to przypadku dwie lub nawet więcej form tego produktu należy brać pod uwagę w rozważaniach mechanistycznych [68]. Ogólnie stwierdzono, że duże stężenia wspólnego jonu  $BH^+$  nie miały wpływu na widma elektronowe anionów nitryli i TNT, podczas gdy widma anionów nitroalkanów wykazywały niebieskie przesunięcie o 50–70 nm. To przesunięcie przypisano tworzeniu pary jonowej związanej wodorowo. Rodzaj utworzonej pary jonowej był różny dla TMG lub PMG i MTBD z powodu różnych wartości stałych homokoniugacji kationów  $BH^+$  [69]. Drastyczną różnicę w stałych szybkości reakcji oderwania protonu od nitroalkanów przez zasady TBD i MTBD (100–300 razy) tłumaczono lepszą stabilizacją stanu przejściowego przez wiązanie wodorowe dla pierwszej z tych zasad [18].

### STRUKTURA STANU PRZEJŚCIOWEGO, PRODUKTY POŚREDNIE I PRODUKTY KOŃCOWE REAKCJI PRZENIESIENIA PROTONU

Jak już wspomniano, oddziaływanie zawady sterycznej jest oczywiste dla większości reakcji przeniesienia protonu w roztworach. Dla niektórych układów reakcyjnych, mimo istnienia dużych różnic w objętości podstawników w pobliżu centrum reakcyjnego, odległość, na którą przenoszony jest proton, może pozostać niemal niezmienną, co jest szczególnie widoczne dla konformerów niskoenergetycznych [18]. Jest to efekt podobny do tego, który znaleziony został przez Terriera i wsp. dla sterycznie zatłoczonych trifenylometanów [70]. Autorzy ci użyli mieszanego rozpuszczalnika  $H_2O-Me_2SO$  dla uniknięcia efektów homokoniugacyjnych, jednocześnie ujawniając dużą stabilizację powstałego produktu jonizacji. Pozwalało to również na pomiar „kwasowości termodynamicznej i kinetycznej”, co z kolei dawało możliwość obliczenia wewnętrznych (*intrinsic*) barier lub wewnętrznej reaktywności C-kwasów w reakcjach przeniesienia protonu [71–76]. Te szeroko zakrojone badania kinetyczne i termodynamiczne jonizacji serii nitrotrifenylometanów z różnymi zasadami, najczęściej w mieszanym rozpuszczalniku  $H_2O-Me_2SO$ , wykonano głównie dla uzyskania dalszych informacji na temat roli efektów sterycznych w reakcjach przeniesienia protonu [70, 77, 78].

Struktura stanu przejściowego, produktów pośrednich i produktów końcowych w reakcjach przeniesienia protonu skupiała uwagę wielu badaczy przez całe dziesięciolecie. Wspomniano już, że karbanion – produkt reakcji przeniesienia protonu – może powstać na drodze odszczepienia protonu od nitroalkanu lub jego aci-izomeru [2]. Bell twierdzi [2], że oderwanie protonu następuje bezpośrednio od alifatycznego atomu węgla nitroalkanu, a nie od jego aci-izomeru. Terrier ze współpracownikami szczegółowo przebadał zachowanie 4-nitrofenyloinitrometanu, który to C-kwas należy do najczęściej używanych

w badaniach kinetycznych i równowagowych reakcji przeniesienia protonu [79]. Stwierdzono, że jonizacja 4-nitrofenylnitrometanu jest czuła na skład mieszanego rozpuszczalnika  $H_2O-Me_2SO$ . W celu określenia właściwości aci-nitro form C-kwasów autorzy ci oparli się na swoich wcześniejszych wynikach [79, 92] i uzyskanych poprzednio przez Bernasconiego [71, 72, 80–89] oraz Bordwella [90, 91]. Przy niskich wartościach pH protonacja karbanionu 4-nitrofenylnitrometanu zachodziła na egzocyklicznej grupie nitrowej, wykazując niewielką wewnętrzną reaktywność (*intrinsic reactivity*) modelowego C-kwasu. Było niemal oczywiste, że atom węgla  $C^\alpha$  odpowiedniego C-kwasu musi wykazywać nienasycony charakter i, co więcej, ujemny ładunek karbanionu jest przesunięty do elektroujemnych atomów tlenu egzocyklicznych grup nitrowych dla reakcji zarówno w acetonitrylu, jak i dimetylosulfotlenku (DMSO) [79]. Reprotonowanie karbanionu 4-nitrofenylnitrometanu za pomocą kwasu solnego przebiega wg reakcji dwustopniowej, z kwasem nitroniowym jako produktem przejściowym [79, 83, 92]. Pozwala to zrozumieć, dlaczego lepszą metodą deuterowania 4-nitrofenylnitrometanu i innych C-kwasów, dającą mniej zanieczyszczeń, była ta, w której neutralizowano powstały karbanion za pomocą odpowiedniego buforu [47], zamiast silnego DCI w  $D_2O$  [25]. Stwierdzono bowiem, że zastosowanie buforu eliminowało reakcję Nefa kwasu nitroniowego, jak to opisał Bordwell [93], reakcję, która prowadziła do powstania dużej ilości zanieczyszczeń. Stwierdzono również, że pierścień nitrofenylowy nie wpływa w istotny sposób na delokalizację ujemnego ładunku w karbanionie. Podobne struktury obserwowano przy jonizacji bis(2,4-dinitrofenylo)metanu [94], dla którego płaski karbanion zawdzięczał swoją stabilność kilku strukturom rezonansowym z ujemnym ładunkiem umieszczonym na grupie nitrowej w pozycji 4 [79] lub 2 [79, 94] pierścienia fenylowego. Deprotonacja bis(2,4-dinitrofenylo)metanu i bis(4-nitrofenylo)cyjanometanu przez gąbki protonowe daje nitro lub aci-nitro kompleksy z wiązaniem wodorowym, co potwierdzone zostało spektroskopowo w widmach IR i NMR [95]. Badania spektroskopowe wykazały, że mechanizm reakcji przeniesienia protonu od C-kwasów do N-zasad w MeCN jest określony przez rozkład ładunku w karbanionie i protonowanej zasadzie [96]. Deprotonacja bis(2,4-dinitrofenylo)metanu i 2,4-dinitrofenylo-2,4,6-trinitrofenylometanu za pomocą zasad TBD i MTBD, badana metodami kinetycznymi i spektroskopowymi, wykazała, że również budowa zastosowanej zasady odgrywa ważną rolę w stabilizacji produktu reakcji przeniesienia protonu. Okazało się, że asymetryczny karbanion 2,4-dinitrofenylo-2,4,6-trinitrofenylometanu w swoim stanie przejściowym jest silniej stabilizowany przez oddziaływania elektrostatyczne z N-zasadami, aniżeli symetryczny karbanion pochodny od bis(2,4-dinitrofenylo)metanu, wykazując wpływ większej zawady sterycznej zasady MTBD [18, 54].

Konieczność użycia buforu  $B/BH^+$  w badaniach kinetycznych reakcji przeniesienia protonu zmuszała do rozważenia dwóch lub więcej form produktu. Te różne indywidualia powinny być zawarte w schemacie kinetycznym reakcji.

Widmo w zakresie widzialnym wolnego anionu 4-nitrofenylnitrometanu w acetonitrylu wykazuje szerokie pasmo absorpcji przy  $\lambda_{\max} = 490$  nm. Przy dużym stężeniu zasady TMG dodatek wspólnego kationu  $\text{TMGH}^+$  powodował przesunięcie widma w kierunku fal krótszych o ok. 50 nm [68]. Podobne przesunięcie zanotowano dla reakcji zasady PMG. To przesunięcie widmowe wskazuje na istnienie przynajmniej trzech indywidualów barwnych: dwóch rodzajów związanych wiązaniem wodorowym par jonowych  $\text{A}^-$ ,  $\text{TMGH}^+$  i  $\text{A}^-(\text{TMG})_2\text{H}^+$  i anionu  $\text{A}^-$ . Ze względu na homokoniugację sytuacja wydaje się znacznie prostsza dla reakcji tego samego C-kwasu z MTBD w acetonitrylu, dla której stwierdzono tylko jedną postać pary jonowej rodzaju  $\text{MTBDH}^+$ ,  $\text{A}^-$ . Było to w zgodzie z widmami IR i NMR, które wykazywały brak homokoniugacji  $\text{MTBDH}^+$  [54]. Dla układu reakcyjnego C-kwasów z zasadami TBD i MTBD stwierdzono, że zanikały dwa intensywne pasma Bohlmanna przy 2853 i 2941  $\text{cm}^{-1}$ . Były one charakterystyczne dla wolnych zasad. Stwierdzono również, że położenie sygnałów protonów N-H nie zależało od stężenia wolnej N-zasady w roztworze, wskazując na to, iż nie ma istotnego oddziaływania pomiędzy protonowaną i wolną N-zasadą. Znaczyło to, że nie tworzyło się homokoniugowane wiązanie wodorowe  $\text{NHN}^+$ . Biorąc pod uwagę rodzaj C-kwasu stwierdzono, że w przeciwieństwie do nitroalkanów, nityle takie jak 4-nitrofenylocyjanometan i bis(4-nitrofenylo)cyjanometan lub TNT w stężonych roztworach buforowych złożonych z guanidyn i ich nadchloranów były identyczne ze swoimi anionami. Wydaje się przeto bardzo prawdopodobne, że aniony nityli i TNT po prostu nie asocjują ze wspólnymi kationami  $\text{BH}^+$  [68]. Homokoniugowane wiązania wodorowe z zasadami amidynowymi i guanidynowymi badano osmometrycznie, potencjometrycznie i w widmach IR [69]. Badania osmometryczne pokazały, że zasady: DBN, DBU, TMG, PhTMG i MTBD w acetonitrylu przy stężeniach standardowo używanych w badaniach kinetycznych były monomerami [69]. Duże wartości stałych homokoniugacji  $K_{\text{HOMO}} = 37$  i 35 [69] znaleziono dla zasad DBN i DBU. Znacznie niższe wartości tych stałych znalezione dla zasad TMG i PhTMG,  $K_{\text{HOMO}} = 3,3$  i 1,9 [69] wynikają z lepszej delokalizacji dodatniego ładunku w kationie guanidyniowym w porównaniu z amidyniowym, pokazując, iż kationy guanidyniowe są donorami protonów. Zasada MTBD nie wykazywała żadnej homokoniugacji, prawdopodobnie z powodów sterycznych [69].

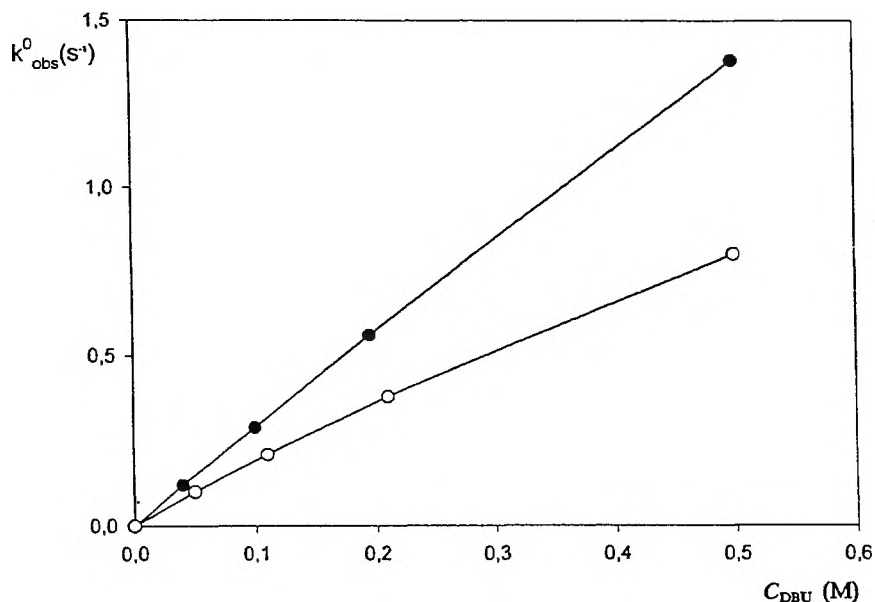
Dla zasad DBN i DBU, dla których występują duże stałe tworzenia kompleksów, zamiast normalnie obserwowanego kontinuum w widmie IR, dla strukturalnie symetrycznych wiązań wodorowych  $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{N} \rightleftharpoons \text{N} \cdots \text{H} - \text{N}^+$  znaleziono szerokie pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających  $\text{N}^+ - \text{H}$  w zakresie 3200–2500  $\text{cm}^{-1}$ . Dla zasady TMG sytuacja jest nawet bardziej złożona, ponieważ tworzenie homokoniugowanych kompleksów jest mniej zaawansowane niż dla amidyn. Przyczyną tego zadziwiającego zjawiska jest to, że częstość fluktuacji protonu w dwu granicznych dla protonu strukturach DBN i DBU jest bardzo niska z powodu niewielkich zdolności protonodonorowych

grupy  $N^+—H$ . Można to wyjaśnić tym, że dodatni ładunek jest zdelokalizowany z powodu oddziaływania z elektronami  $\pi$  podwójnych wiązań i  $n$ -elektronami drugiego atomu azotu. Stąd bariera potencjału dla homokoniugowanego wiązania wodorowego jest wysoka, a częstość fluktuacji mała. Oznacza to, że czas przebywania protonu w studni potencjału jest długi, przeto absorpcja przez drgania rozciągające  $N^+—H$  zachodzi tylko w jednej studni potencjału. Z powodu wysokiej bariery potencjału polaryzowalność protonu jest mała i dlatego wysoka bariera potencjału dla protonu jest odpowiedzialna za występowanie pasma w widmie IR zamiast kontinuum, jak to uprzednio stwierdził Zundel [69a, 69b].

### WPLYW WODY NA REAKCJE PRZENIESIENIA PROTONU I DEUTERONU

Ważnym problemem kinetycznym okazała się pozostałość wody, której śladów nie można usunąć z układu reakcyjnego C-kwasów i silnych zasad organicznych w rozpuszczalnikach aprotonowych [41, 97]. Twierdzono bowiem, że z powodu nieznaney ilości śladów wody można oczekiwać dużych rozbieżności w wartościach kinetycznych efektów izotopowych deuteru KIE [29–32, 37, 40, 98]. Zasadniczo rozważano dwa ogólne aspekty tego zagadnienia: pierwszy polegał na wymianie izotopowej D/H w produkcie reakcji deuterowanego analogu C-kwasu [29, 31, 40, 98], drugi — na wpływie wody na drugorzędowe stałe szybkości reakcji [30, 37]. Pierwszy problem dotyczył szybkości wewnętrznego powrotu protonu w produkcie reakcji w porównaniu z szybkością wymiany izotopowej z protonami śladowej wody, obecnej w układzie reakcyjnym. Caldin i Mateo stwierdzili, że w reakcji 4-nitrofenylnitrometanu-d z TMG w toluenie ten wewnętrzny powrót był szybszy od wymiany izotopowej [37]. Jednak Kresge, badając proces oderwania trytu w tym samym układzie reakcyjnym, doszedł do wręcz przeciwnego wniosku [32]. Wyniki uzyskane później przez Jarczewskiego i wsp. [40] dla podobnych układów reakcyjnych były zbieżne raczej z wynikami Kresgego. Szczególną uwagę Caldin i wsp. skierowali na ten drugi problem, dotyczący wpływu pozostałości wody na stałe szybkości reakcji przeniesienia protonu [37]. Autorzy ci stwierdzili, że bardzo dokładnie osuszona 1,1,3,3-tetrametyloguanidyna zawiera jeszcze ok. 1% wody, na co wskazują widma podczerwone roztworów tej zasady w toluenie. Na tej podstawie wyciągnęli oni wniosek, że silna zasada TMG ( $pK_a = 13,6$  w wodzie) może reagować z jej śladami, dając jony  $OH^-$ , prawdopodobnie jako pary jonowe  $TMGH^+, OH^-$ . Sugerowali oni, że konkurująca reakcja, powodowana obecnością tej pary jonowej, byłaby szybsza od tej z wolną zasadą TMG, powodując dodatnie zakrzywienie wykresu  $k_{obs}$  względem stężenia zasady. Ponieważ w takim wypadku reakcja z analogiem deuterowanym C-kwasu byłaby bardziej zaburzona, przeto zgodnie z ich rozumowaniem wartości KIE powinny ulegać silnej redukcji. Z drugiej strony, Rogne i wsp.

[30] stwierdzili, że dla reakcji odszczepienia protonu od C-kwasu za pomocą TMG w bezwodnym i nasyconym wodą toluenie, wykresy obserwowanych pierwszorzędowych stałych szybkości reakcji względem stężenia zasady układały się na dwóch równoległych. Drugi wykres przebiegał poniżej krzywej dla suchego toluenu. Autorzy wyciągnęli stąd wniosek, że drugorzędowe stałe szybkości reakcji nie ulegały zmianie na skutek obecności w układzie śladowych ilości wody. Gałęzowski i Jarczewski [97] dokładnie przebadali zjawisko i stwierdzili, że ślady wody zawarte w układzie reakcyjnym nitroalkanów i silnych zasad organicznych w rozpuszczalnikach aprotonowych powodowały znaczące obniżenie szybkości reakcji, zamiast jej przyspieszenia, na skutek włączenia ubocznej reakcji powodowanej przez powstałe jony hydroksylowe lub ich pary jonowe [97] (rys. 3). Na podstawie pomiarów spektroskopowych



Rys. 3. Wpływ dodanej wody na kinetykę reakcji między 2-metylo-1-(4-nitrofenylo)-1-nitropropanem-d a DBU w acetonitrylu w 20°. ● —  $C_{DBU}$  (M), ○ —  $C_{DBU} = C_{H_2O}$  (M)

w podczerwieni wspartych pomiarami kinetycznymi wyciągnięto wniosek, że w badanym układzie reakcyjnym zachodzi konkurencyjna reakcja rozpuszczalnika i amidyny z wodą. Z pomiarów wynikało jasno, że większe stężenia wody faworyzowały tworzenie wodorowo związanych cząsteczek amidyny czy guanidyny z wodą, a nie, jak sugerowano poprzednio, par jonowych  $BH^+, OH^-$  [37]. Przeto zwiększające się stężenie wody w układzie reakcyjnym powodowało redukcję stałych szybkości reakcji jako wynik wodorowego wiązania zasad amidyn czy guanidyn. Stwierdzono również, że wyniki pierwszorzędowych kinetycznych efektów izotopowych pozostawały praktycznie niezmienione w obecności śladowej wody. Należy jednak zastosować specjalne środki ostrożności

dla układów reakcji przeniesienia protonu i deuteronu mierzonych przy różnym, najczęściej nieznanym stężeniu wody. W takim wypadku efekt mógłby zostać wzmocniony, wiodąc do błędnych wartości KIE [41, 97]. Autorzy sugerują, że każda dyskusja dotycząca udziału wody w układzie reakcji przeniesienia protonu ma sens wtedy, gdy rola wody w tym układzie jest ściśle zdefiniowana.

## REAKTYWNOŚĆ JONÓW I PAR JONOWYCH W REAKCJACH PRZENIESIENIA PROTONU

Różna reaktywność jonów i par jonowych w roztworach była dobrze znana [99, 110]. Często zakładano, że reaktywność par jonowych jest znikoma w porównaniu z wolnymi jonami. Już Bevan i Monk [101] wykazali, iż pary jonowe nie wnoszą żadnego wkładu do szybkości reakcji tiosulfonianów i to bez względu na rodzaj obecnego w układzie kationu. Również siła jonowa roztworu nie wywierała widocznego wpływu. Cram i wsp. [102] stwierdzili, że *tert*-butanolan potasu w DMSO występuje przede wszystkim w postaci par jonowych, lecz tylko jego część zdysocjowana pozostawała chemicznie aktywna. Leffek i wsp. wyliczyli stałe dysocjacji par jonowych metanolanu sodu w metanolu i etanolanu sodu w etanolu [103]. Badania spektrofotometryczne soli potasowców fluorenylu, przeprowadzone przez Hogen-Esch i Smid dostarczyły bezpośredniego dowodu na istnienie dwóch rodzajów par jonowych [104, 105]. Następnie Chan i Smid, na podstawie badań deprotonacji trifenylometanu przez aniony polistyrylowe, wykazali, że jeśli nawet większość cząsteczek zasady występuje w formie par jonowych, to tylko jej niewielka zdysocjowana część odpowiedzialna jest za deprotonację [106]. W niektórych przypadkach jednak reakcje przebiegają przez pary jonowe z dużym zróżnicowaniem reaktywności między luźnymi (przedzielone rozpuszczalnikiem) a ścisłymi parami jonowymi [99, 107, 108]. Jarczewski i wsp. [109] zbadali reakcję przeniesienia protonu między 1-(4-nitrofenylo)-1-nitroetanem a *n*-propanolanem cezu w *n*-propanolu. Wykorzystując uprzednio podane w literaturze wartości stopnia dysocjacji par jonowych *n*-propanolanu cezu na wolne jony [110, 111] stwierdzili oni, że *n*-propanolan cezu pod postacią pary jonowej był 2,8 raza bardziej reaktywny w tym układzie niż wolne jony *n*-propanolanowe. Reakcja oderwania protonu za pomocą par jonowych miała energię aktywacji niższą o  $\sim 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  niż ta wywołana wolnymi jonami *n*-propanolanowymi, co wynikało z niższej entalpii aktywacji, spowodowanej bardziej ujemną wartością entropii aktywacji. Dzieje się tak dlatego, że znaczna część bariery energetycznej reakcji przeniesienia protonu do zasad alkoksylowych przypisana jest energii wymaganej do zerwania otoczki solwatacyjnej stanu początkowego [112, 113] (rys. 1). Przeto jest bardzo prawdopodobne, że duża reaktywność *n*-propanolanowych par jonowych wynika z natury ich otoczek solwatacyj-



nych. Duże rozmiary jonu cezu powodują wytworzenie otoczki solwatacyjnej słabszej niż w wypadku małych jonów, takich jak jon sodowy. Efekt ten jest wystarczający do zwiększenia obserwowanych stałych szybkości reakcji i parametrów aktywacji.

Cram i Gosser [114] sugerowali, że kationy wewnątrz pary jonowej mogą stabilizować stan przejściowy reakcji przez oddziaływanie z rozwijającym się ładunkiem ujemnym na atomie węgla. Duże ujemne wartości entropii aktywacji reakcji par jonowych odpowiadają bardziej uporządkowanym strukturom stanów przejściowych, wymaganych przez oddziaływanie cezu z powstającym ładunkiem ujemnym. Podobne efekty elektrostatyczne obserwował Kresge ze wsp. [115, 116] dla reakcji hydrolizy estrów winylowych, a także dla reakcji przeniesienia protonu. Ogólnie można powiedzieć, że w układach alkoksylo- wych z małym kationem wolne jony są bardziej reaktywne niż pary jonowe, ponieważ te ostatnie są ściśle powiązane siłami oddziaływania elektrostatycznego. Z tego powodu jedynie duże, słabo solwatowane jony metali, alkoksylo- wych par jonowych, będą powodowały wolniejszą reakcję swobodnych jonów w porównaniu z parami jonowymi.

Ten krótki i z konieczności pobieżny przegląd postępu w badaniach kinetycznych i równowagowych reakcji przeniesienia protonu daje ogólny pogląd na ten frapujący temat i wskazuje na dalszą konieczność intensywnych badań w tej dziedzinie, ponieważ wiedza na temat mechanizmów reakcji w roztworach i efektów energetycznych napędzających te reakcje wynika przede wszystkim z tych właśnie badań.

Autor jest wdzięczny za finansowe wsparcie Komitetowi Badań Naukowych — grant 3T 09A 069 14.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Eigen, Proc. Nobel Symp., S. Claessen (red.), Almquist and Wiksell, Stockholm 1967, s. 245.
- [2] R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd edn; Chapman and Hall, London 1973.
- [3] R. A. Marcus, [w:] R. A. Robinson, *Memorial Lecture*, Faraday Disc. of the Chem. Soc., 1982, 74, 7.
- [4] W. J. Albery, *ibid.*, s. 245 i FRIS-97, 1–4 Sept. 1997, Kopenhaga.
- [5] D. Borgis, [w:] *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology*, A. Muller, H. Ratajczak, W. Junge, E. Diemann (red.), Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo 1992, 345.
- [6] T. Yamamoto, J. Chem. Phys., 1960, 33, 281.
- [7] K. T. Leffek, [w:] E. Bunce, C. C. Lee, *Isotopes in Organic Chemistry*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1976.
- [8] R. P. Bell, Chem. Soc. Rev., 1974, 3, 513.
- [9] E. F. Caldin, Chem. Rev., 1969, 69, 135.
- [10] E. F. Caldin, *Reaction Transition States*, Gordon and Breach, London 1972.

- [11] L. Melander, W. H. Saunders, Jr., *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, J. Wiley and Sons, New York 1980, rozdz. V.
- [12] E. F. Caldin, V. Gold, *Proton-Transfer Reactions*, Chapman & Hall, London 1975.
- [13] F. H. Westheimer, *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 265.
- [14] A. Jarczewski, P. Pruszyński, *Wiad. Chem.*, 1978, **32**, 693.
- [15] A. J. Kresge, *Chem. Soc. Rev.*, 1973, **2**, 484.
- [16] A. J. Kresge, [w:] *Isotope Effects on Enzyme Catalysed Reactions*, W. W. Cleland, H. H. O'Leary, D. B. Northrop (red.), University Press, Baltimore 1997.
- [17] A. Thibblin, P. Ahlberg, *Chem. Soc. Rev.*, 1989, **18**, 209.
- [18] W. Gałęzowski, I. Grzeškowiak, A. Jarczewski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1998, 1607.
- [19] E. S. Lewis, L. H. Funderburk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2322. I ref. 3 rozdz. 12.
- [20] E. S. Lewis, L. H. Funderburk, *ibid.*, 1964, **86**, 2531.
- [21] E. S. Lewis, J. K. Robinson, *ibid.*, 1968, **90**, 4337.
- [22] E. F. Caldin, S. Mateo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1975, 1876.
- [23] E. F. Caldin, S. Mateo, *ibid.*, 1976, 112.
- [24] J. L. Kurz, L. C. Kurz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4451.
- [25] E. F. Caldin, A. Jarczewski, K. T. Leffek, *Trans. Faraday Soc.*, 1971, **67**, 110.
- [26] A. Jarczewski, P. Pruszyński, *Pol. J. Chem.*, 1984, **58**, 1175.
- [27] A. Jarczewski, P. Pruszyński, M. Kazi, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 954.
- [28] P. Pruszyński, A. Jarczewski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1986, 1117.
- [29] O. Rogne, *Acta. Chem. Scand. Ser. A*, 1978, **32**, 559.
- [30] I. Heggen, J. Linstrom, O. Rogne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1978, 1263.
- [31] J. H. Blanch, O. Rogne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1978, 1254.
- [32] A. J. Kresge, M. F. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 201.
- [33] A. J. Kresge, M. F. Powell, *J. Phys. Org. Chem.*, 1990, **3**, 55.
- [34] E. F. Caldin, C. J. Wilson, *Disc. Faraday Soc.*, 1975, **10**, 121.
- [35] E. F. Caldin, O. Rogne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1978, 2065.
- [36] E. F. Caldin, O. Rogne, C. J. Wilson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1978, 1796.
- [37] E. F. Caldin, S. Mateo, P. Warrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 202.
- [38] O. Rogne, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1977, 695.
- [39] C. G. Swain, E. C. Stivers, J. F. Reuwer, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5885.
- [40] A. Jarczewski, P. Pruszyński, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1983, **61**, 2029.
- [41] W. Gałęzowski, A. Jarczewski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1989, 1647.
- [42] A. Jarczewski, P. Pruszyński, K. T. Leffek, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1977, 814.
- [43] P. Pruszyński, A. Jarczewski, *Ann. Chim. Soc. Polonorum*, 1977, **51**, 2171.
- [44] A. Jarczewski, P. Pruszyński, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1979, **57**, 669.
- [45] M. Biswas, A. Jarczewski, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 1007.
- [46] G. Schroeder, A. Jarczewski, *Z. phys. Chemie*, 1990, **271**, 175.
- [47] W. Gałęzowski, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.*, 1990, **68**, 2242.
- [48] A. Jarczewski, G. Schroeder, K. T. Leffek, *ibid.*, 1991, **69**, 468.
- [49] K. T. Leffek, P. Pruszyński, *ibid.*, 1981, **59**, 3034.
- [50] K. T. Leffek, P. Pruszyński, *ibid.*, 1982, **60**, 1692.
- [51] M. Hojatti, K. T. Leffek, *ibid.*, 1984, **62**, 2653.
- [52] M. Hojatti, K. T. Leffek, *ibid.*, 1986, **64**, 2365.
- [53] N. Sugimoto, M. Sasaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1985, **81**, 1441.
- [54] G. Schroeder, B. Łęska, A. Jarczewski, B. Nowak-Wydra, B. Brzezinski, *J. Mol. Struct.*, 1995, **344**, 77.
- [55] R. Schwesinger, *Chimia*, 1985, **39**, 269.
- [56] W. Gałęzowski, I. Grzeškowiak, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.*, 1999, **77**, 1042.
- [57] G. Schroeder, B. Brzezinski, B. Łęska, B. Gierczyk, A. Jarczewski, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.*, 1996, **44**, 45.

- [58] G. Schroeder, B. Brzezinski, A. Jarczewski, E. Grech, P. Milart, *J. Mol. Struct.*, 1996, **384**, 127.
- [59] P. H. Boyle, M. A. Convery, A. P. Davis, G. D. Hosken, B. A. Murray, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 239.
- [60] E. van Aken, H. Wynberg, F. van Bolhuis, *ibid.*, 1992, 629.
- [61] N. Sugimoto, M. Sasaki, J. Osugi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1984, 655.
- [62] M. Dworniczak, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1990, **68**, 1657.
- [63] K. T. Leffek, P. Pruszyński, *ibid.*, 1988, **66**, 1454.
- [64] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2703.
- [65] A. I. Popov, N. E. Skelly, *ibid.*, 1954, **76**, 5309.
- [66] I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, M. K. Chantooni, *ibid.*, 1961, **83**, 3927.
- [67] W. Gałęczowski, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 935.
- [68] W. Gałęczowski, M. Stańczyk, I. Grześkowiak, A. Jarczewski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1996, 2647.
- [69] W. Gałęczowski, A. Jarczewski, M. Stańczyk, B. Brzezinski, F. Bartl, G. Zundel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1997, **93**, 2515.
- [69a] G. Zundel, [w:] *J. Emsley, Chem. Soc. Rev.*, 1980, **9**, 91.
- [69b] R. Janoschek, E. G. Weidemann, H. Pfeiffer, G. Zundel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2387.
- [70] F. Terrier, L. Xiao, P. G. Farrel, D. Moscowitz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, 1259.
- [71] C. F. Bernasconi, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1991, **27**, 119.
- [72] C. F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.*, 1987, **20**, 301.
- [73] C. F. Bernasconi, *Pure Appl. Chem.*, 1982, **54**, 2335.
- [74] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 891.
- [75] A. O. Cohen, R. A. Marcus, *ibid.*, 1968, **72**, 4249.
- [76] C. F. Bernasconi, D. A. A. Ohlberg, M. W. Stronach, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 3016.
- [77] F. Terrier, T. Boubaker, L. Xiao, P. G. Farrell, *ibid.*, 1992, **57**, 3924.
- [78] F. Terrier, T. Boubaker, L. Xiao, P. G. Farrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1990, 1899.
- [79] G. Moutiers, V. Thuet, F. Terrier, *ibid.*, 1997, 1479 i cytowania tamże.
- [80] C. F. Bernasconi, D. Wiersema, M. W. Stronach, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 217.
- [81] J. R. Gandler, C. F. Bernasconi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 631.
- [82] C. F. Bernasconi, J. X. Ni, *ibid.*, 1993, **115**, 5060.
- [83] C. F. Bernasconi, D. A. V. Kliner, A. S. Mullin, J. X. Ni, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 3342.
- [84] C. F. Bernasconi, R. D. Bunnell, D. A. V. Kliner, A. S. Mullin, P. Paschalis, F. Terrier, *Physical Organic Chemistry*, 1986, M. Kobayashi (red.), Elsevier, Amsterdam, 1987, 583.
- [85] C. F. Bernasconi, R. D. Bunnell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2900.
- [86] C. F. Bernasconi, P. Paschalis, *ibid.*, 1986, **108**, 2969.
- [87] C. F. Bernasconi, F. Terrier, *ibid.*, 1987, **109**, 7115.
- [88] C. F. Bernasconi, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 3219.
- [89] C. F. Bernasconi, S. A. Hibdon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4343.
- [90] F. G. Bordwell, W. J. Boyle Jr., *ibid.*, 1972, **34**, 3907.
- [91] F. G. Bordwell, *Pure Appl. Chem.*, 1977, **49**, 963.
- [92] G. Moutiers, B. El Fahid, A. G. Collot, F. Terrier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 49.
- [93] F. G. Bordwell, W. J. Boyle Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 3447.
- [94] B. Brzezinski, A. Jarczewski, B. Łęska, G. Schroeder, *J. Mol. Struct.*, 1993, **299**, 11.
- [95] B. Brzezinski, A. Jarczewski, J. Olejnik, G. Schroeder, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, 2257.

- [96] B. Brzezinski, G. Schroeder, J. Olejnik, A. Jarczewski, E. Grech, P. Milart, *J. Mol. Struct.*, 1997, **406**, 99.
- [97] W. Gałęzowski, A. Jarczewski, *Acta Chim. Hung.*, 1990, **127**, 679.
- [98] C. D. Hubbard, D. L. Harris, D. W. Hooper, A. F. Tucci, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1982, **78**, 3619.
- [99] M. Szwarc, A. Streitwieser, P. C. Mowery, [w:] *Ions and Ion Pairs in Organic Chemistry*, M. Szwarc, (red.), Wiley, New York, 1974, Vol. 2, rozdz. 2.
- [100] J. R. Murdoch, A. Streitwieser, *Intra-Science Chemistry Reports*, 1973, **7**, 45.
- [101] J. R. Bevan, C. B. Monk, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1396.
- [102] D. J. Cram, C. A. Kingsbury, B. Rickborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3688.
- [103] K. T. Leffek, A. Suszka, *Can. J. Chem.*, 1975, **53**, 1537.
- [104] T. E. Hogen-Esch, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 669.
- [105] T. E. Hogen-Esch, J. Smid, *ibid.*, 1966, **88**, 307.
- [106] L. L. Chan, J. Smid, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 695.
- [107] T. E. Hogen-Esch, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2764.
- [108] T. E. Hogen-Esch, J. Smid, *ibid.*, 1972, **94**, 9240.
- [109] A. Jarczewski, G. Schroeder, P. Pruszyński, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1986, **64**, 1021.
- [110] J. Barthel, R. Wachter, M. Knerr, *Electrochim. Acta*, 1971, **16**, 723.
- [111] J. Barthel, J.-C. Justice, R. Wachter, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 1973, **84**, 100.
- [112] A. Jarczewski, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1972, **50**, 24.
- [113] E. F. Caldin, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3345.
- [114] D. J. Cram, L. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3890.
- [115] W. K. Chwang, R. Eliason, A. J. Kresge, *ibid.*, 1977, **99**, 805.
- [116] D. B. Dahlberg, M. A. Kuzemko, Y. Chiang, A. J. Kresge, M. F. Powell, *ibid.*, 1983, **105**, 5387.
- [117] W. Gałęzowski, M. Stańczyk, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.*, 1997, **75**, 185.
- [118] K. T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *ibid.*, 1989, **67**, 590.

Praca wpłynęła do Redakcji 2 lipca 1999

## KŁAMSTWA EKOLOGICZNE ECOLOGICAL MISINFORMATION

**Przemysław Mastalerz**

*ul. Gliniana 23/17, 50-525 Wrocław*

---

### Abstract

1. Wprowadzenie
  2. Przykłady drobnych kłamstw na początek
  3. Dlaczego ekowojownicy kłamią?
  4. Życie wśród trucizn
  5. Hipoteza liniowa
  6. Zagrożenie ołowiem, rtęcią i kadmem
  7. Czy zatruwają nas tworzywa sztuczne?
  8. Spalanie śmieci
  9. Substancje rakotwórcze
  10. Ekowojowników święta wojna z chlorem
  11. Problem dioksyny
  12. DDT i groźna grupa POP
  13. Efekt cieplarniany
  14. Histeria atomowa
  15. Ekowojowników wojna z elektrycznością
- Piśmiennictwo cytowane
-



**Przemysław Mastalerz** urodził się w 1925 r., w latach 1947- 1951 studiował chemię na Uniwersytecie Wrocławskim. Doktorat z biochemii uzyskał w Instytucie Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN w 1959 r. Habilitował się w zakresie chemii na Politechnice Wrocławskiej w 1967 r. Tytuł profesora nauk chemicznych otrzymał w 1977 r., a od 1991 r. jest na emeryturze.

Zainteresowania naukowe: chemia i biochemia kwasów aminoalkanofosfonowych oraz biogenne związki halogenoorganiczne, propagowanie wiedzy ekologicznej.

Wypromował 10 doktorów, z których 3 się habilitowało. Autor pięciu podręczników akademickich z dziedziny chemii, dwóch monografii książkowych i pięciu artykułów przeglądowych oraz około stu oryginalnych prac naukowych. W roku akademickim 1980/81 był wykładowcą chemii organicznej na Southern Illinois University w Carbondale w USA.

---

**ABSTRACT**

The popular perception of environmental threats is marred by severe misconceptions originating from false information relentlessly propagated by dishonest ecowarriors in collusion with sensation-seeking mass media. The purpose of this article is to denounce the most blatant lies and to show their ideological, tactical and political backgrounds. Discussed are also the potentially harmful consequences of present environmental policies for the well-being of humanity.

The article opens with a presentation of some seemingly trifle but characteristic ecological lies and then proceeds with a discussion of misinformation concerning the most serious ecological problems including industrial pollutants, combustion of municipal solid waste, global climate change, ionizing radiation hazards and the present frenzy concerning the electromagnetic smog. Chemical pollutants discussed here include heavy metals, pesticides, nitrates and various chlorinated organic compounds with special consideration of dioxin and other persistent organochlorines. A separate chapter deals with carcinogenic chemical products.

The critique of common misconceptions is based on thorough evaluation of frequently conflicting scientific evidence but intricate details of scientific discussions are avoided for a more distinct exposure of basic tenets. It is shown that several difficult environmental problems are best resolved by application of basic knowledge and common sense.

The chemical and radiation threats are presented together with a discussion of the linear hypothesis which states that there are no safe doses of harmful agents. This hypothesis is seen as the most important cause of the now prevailing fears of chemistry and of ionizing radiation.

Numerous verbatim quotations from articles in daily newspapers and weekly magazines demonstrate that incompetent and frequently hysterical reporting is at the background of many environmental scares which are now haunting the mankind.

---

---

## 1. WPROWADZENIE

Antynaukowa i skierowana przeciwko technicznej cywilizacji propaganda „ekologiczna” jest nieustannie szerzona we wszystkich środkach masowego przekazu i przyjęła już takie rozmiary, że zaczyna stwarzać niebezpieczeństwo zahamowania postępu naukowego i technicznego. Zdarzają się nawet nawoływania do rezygnacji z osiągnięć cywilizacyjnych i powrotu ludzkości do stanu pierwotnego. Tych nawoływań nie można lekceważyć, bo znajdują posłuch u zbyt wielu ludzi. Wyraża się to w coraz bardziej gwałtownych protestach ludności przeciwko nowym urządzeniom technicznym.

Uczeni od czasu do czasu usiłują przeciwdziałać fałszywym informacjom szerzonym przez tzw. organizacje ekologiczne, ale ich protesty są mało zdecydowane, nie docierają do prostych ludzi i nie potrafią zagłuszyć fałszywych wierzeń ekologicznych, propagowanych za pośrednictwem prasy, radia i telewizji. Przeznaczone dla szerokiej publiczności wypowiedzi uczonych najczęściej wyrażane są w najeżonym trudnymi słowami, niezrozumiałym języku, a ponadto są obłożone różnymi uwarunkowaniami, które może są zgodne z zasadą naukowej obiektywności, ale utrudniają porozumiewanie się uczonych ze zwykłymi ludźmi. Zupełnie inna jest propaganda ekologiczna, bo posługuje się prostymi słowami zrozumiałymi dla wszystkich i wyraża swoje tezy jak prawdy absolutne, nie budzące żadnych wątpliwości. Jeśli ekolog powie „spalarnie odpadów komunalnych zatrują powietrze śmiertelnościami dioksynami, które są rakotwórcze i groźne dla zdrowia w najmniejszych nawet ilościach”, to uczonego odpowiada „szkodliwość niskich stężeń dioksyn nie została udowodniona w sposób nie budzący wątpliwości, a ich emisja ze spalarni jest poniżej norm ustalonych przez władze sanitarne”. Prosty człowiek wywnioskuje z tego, że spalarnie jednak wydzielają niebezpieczne dioksyny, a więc lepiej zaufać ekologom. Problem leży w tym, żeby zachować naukową obiektywność, a jednocześnie nazywać rzeczy po imieniu i przemawiać w sposób zdecydowany, prosty i zrozumiały. Czytelnik oceni, czy udało mi się tego dokonać.

Wydaje mi się, że skuteczność zwalczania antynaukowej propagandy ekologicznej najłatwiej można osiągnąć przez demaskowanie ekologicznych kłamstw i tłumaczenie, na czym poszczególne kłamstwa polegają. Założenie takie leży u podstaw niniejszego artykułu, który w dużej części jest zbiorem wybranych z „ekologicznej” literatury i dosłownie cytowanych fałszywych informacji. Każda kłamliwa informacja jest opatrzona komentarzem wyjaśniającym, na czym polega jej fałszywość.

Używane w tym artykule słowo „ekowojownicy” odnosi się do tych członków radykalnych organizacji ekologicznych, którzy w swojej działalności korzystają ze środków nielegalnych lub nieetycznych, nie wahają się używać przemocy maskowanej hasłem „obywatelskiego nieposłuszeństwa” i swobodnie posługują się kłamstwami przy próbach przekonywania ludzi do swoich poglądów. Chcę ich w ten sposób wyraźnie odróżnić od prawdziwych miłośników



przyrody, którzy nie szczczędzą czasu, sił i środków, by wzbudzić w społeczeństwie szacunek dla wszystkich przejawów życia na Ziemi. Prawdziwi obrońcy przyrody nie zwracają na siebie uwagi hałaśliwymi akcjami i nie popadają w kolizję z obowiązującymi normami prawnymi i etycznymi. Na przykład nie podpalają schronisk turystycznych, jak ci ekowojownicy w USA, którzy w obronie siedliska rysy jesienią 1998 r. spalili duży ośrodek narciarski w Górach Skalistych w USA.

Stawiając ekowojownikom zarzut kłamstwa mam świadomość, że jest to bardzo poważny zarzut i że ciąży na mnie obowiązek przeprowadzenia dowodu zasadności moich oskarżeń. Niech czytelnicy sami się przekonają, że cały ten artykuł jest zbiorem dowodów kłamstw na temat ekologicznych problemów, jakie trapią współczesny świat. W mojej krytyce stoję na stanowisku, że w ekologii, tak jak w innych naukach, z reguły godne pełnego zaufania są tylko te wypowiedzi, które są zgodne z aktualnym stanem wiedzy naukowej. Dlatego odcinam się od szerzonej przez środki masowego przekazu wiedzy opartej na fragmentarycznych i nie sprawdzonych doniesieniach w naukowych czasopiśmie, bo doniesienia te leżą u źródeł wielu fałszywych „wierzeń ekologicznych”. Nie mam jednak złudzeń, że zdołam przekonać ekologów, bo wiem, że nie ma dowodów naukowych tak mocnych, żeby mogły zmienić ludzkie wierzenia.

W kłamstwach ekologicznych widzę wielkie zagrożenie, ponieważ uparcie powtarzane kłamstwa powodują dezinformację społeczeństw, pogłębiają zaco-fanie i wywołują u zwykłych ludzi nieuzasadnione obawy przed wszelkimi formami cywilizacyjnego postępu. Utrudnia to postępek techniczny i w konsekwencji prowadzi do powiększenia biedy. W kolejnych rozdziałach wykażę, jak bardzo szkodliwe są „proekologiczne” kłamstwa.

Mój artykuł jest ostrą krytyką ekologicznej propagandy, ale nie jest bynajmniej wystąpieniem przeciwko ochronie przyrody. Chcę tylko wykazać, że organizacje ekologiczne powinny zwracać uwagę na rzeczywiste zagrożenia przyrody, a nie urojone lub bardzo nieistotne. Nie trzeba, żeby ludzie bali się rtęci ze stłuczonych termometrów albo śladowych ilości trucizn w pożywieniu, ale potrzebne jest uświadamianie społeczeństwa, że największe dramaty ekologiczne wynikają z przeludnienia, braku wykształcenia, nędzy i niedostatku czystej wody. Najlepiej znanych przykładów dostarczają Indie, Chiny i inne biedne kraje z południa Azji. Nie trzeba ludziom wmawiać, że grożą im spalarnie śmieci, ale trzeba ich jakoś przekonać, by nie zaśmiecali lasów i poboczy dróg i nie odprowadzali nieoczyszczonych ścieków do rzek.

Obszerność i różnorodność ekologicznych problemów oraz niezmiernie duża ilość materiałów źródłowych bardzo utrudniają ujęcie całości ekologicznych zagadnień w niezbyt długim opracowaniu. Niniejszy artykuł jest próbą nadzwyczaj zwięzłego, ale zrozumiałego przedstawienia najważniejszych problemów, do których, według mnie, należy skażenie środowiska produktami przemysłu chemicznego, efekt cieplarniany i wykorzystanie energii atomowej.

Zupełnie pomijam zanieczyszczenia środowiska ściekami sanitarnymi, ponieważ ekowojownicy starannie tej sprawy unikają, całą swoją uwagę poświęcając odpadom stałym. Omawiam jednak problem fal elektromagnetycznych w naszym otoczeniu. Jest to w zasadzie problem błahy, ale domagający się omówienia z powodu dokuczliwych skutków trwającej ciągle i nadzwyczajnie głośnej propagandy ekowojowników, starających się nam wmówić, że urządzenia elektryczne zagrażają naszemu zdrowiu przez emisję fal elektromagnetycznych.

Pełne zrozumienie problemów ekologicznych wymaga głębokiej wiedzy w zakresie fizyki, chemii, biochemii i biologii. Trudno zatem oczekiwać zrozumienia ekologii od przeciętnych obywateli, którzy takiej wiedzy na ogół nie mają. Mając tego pełną świadomość, artykuł ten kieruję jednak nie tylko do wykształconych chemików, ale także do zwykłych ludzi. Spowodowało to konieczność upraszczania problemów, ale dołożyłem starań, by uproszczenia nie powodowały mówienia nieprawdy. Zamiast naukowych szczegółów dyskusji ekologicznych zwracam uwagę na rzadko poruszany, ale niezmiernie istotny problem ideologicznych i politycznych motywacji, które leżą u podstaw antynaukowych zachowań ekologów i decyzji podejmowanych na najwyższych szczeblach państwowych i międzynarodowych. Ideologia i polityka szczególnie dotkliwie dały o sobie znać w sprawach globalnego ocieplenia i radiologicznej ochrony ludności.

Treść tego artykułu jest oparta głównie na materiałach publikowanych w książkach, czasopismach popularnonaukowych i gazetach. Dlatego bardzo nieliczne są odnośniki do czasopism naukowych, zamieszczających oryginalne doniesienia. Liczne odnośniki do gazet codziennych i tygodników mają na celu wykazanie, że panująca obecnie ekologiczna histeria jest w dużym stopniu spowodowana przez niekompetentne informowanie społeczeństwa o ekologicznych zagrożeniach. Dosłowne cytowania kłamliwych wypowiedzi wydrukowano z wcięciem, aby łatwiej je było odróżnić od innych partii tekstu, kursywą natomiast — cytaty zawierające opinie prawdziwe.

## 2. PRZYKŁADY DROBNYCH KŁAMSTW NA POCZĄTEK

Zamieszczone w tym rozdziale przykłady są drobnymi kłamstwami i nie są w żaden szczególny sposób uporządkowane. Celem tego rozdziału jest tylko udowodnienie już na samym początku, że ekowojownicy kłamią właściwie na każdy temat. Kłamstwa większego kalibru omawiane są w dalszych rozdziałach.

### Kłamstwo o nitrozoaminach

„Azotany i azotyny mogą tworzyć w organizmie N-nitrozoaminy o działaniu rakotwórczym” [1].

Prawdą jest, że N-nitrozoaminy są rakotwórcze. Z tego powodu związki te już od wielu lat są w arsenale środków chemicznych, używanych przez ekowojowników do straszenia ludności. Prawdą jest też, że w chemicznych laboratoriach można wytworzyć N-nitrozoaminy z drugorzędowych amin i azotanów, jak też i to, że ludzie stykają się z nitrozoaminami w codziennym życiu, bo drobne ilości tych związków występują np. w dymie papierosowym i w niektórych produktach spożywczych, np. w wędzonych rybach. Nie jest jednak prawdą, że nitrozoaminy powstają w organizmach zwierzęcych z azotanów. Prawdą jest natomiast, że azotany nie są rakotwórcze i nie stanowią zagrożenia ludzkiego zdrowia [2].

### Kłamstwa o wymieraniu gatunków i zatrucaniu wód

„W wyniku działalności człowieka ... gatunki żywych istot wymierają z szybkością dotąd niespotykaną ... Coraz więcej chemicznych odpadów przedostaje się do wód gruntowych i powoduje ich zatrucie” [3].

Wypowiedź ta jest fragmentem przemówienia, jakie wiceprezydent USA Al Gore wygłosił na konferencji Earth Summit w Rio de Janeiro w czerwcu 1992 r. Al Gore jest ideowym działaczem i przywódcą ruchów ekologicznych nie tylko w USA, ale na całym świecie, a stanowisko, jakie zajmuje w rządzie USA, nadaje jego słowom szczególną wagę. Szkoda zatem, że jego ekologiczne poglądy są prymitywne i że w publicznych oświadczeniach na tematy związane z ochroną środowiska często rozmija się z prawdą.

W cytowanej tu wypowiedzi są dwa kłamstwa. Po pierwsze, nie obserwuje się obecnie żadnego bezprecedensowego wymierania gatunków. Kto sądzi inaczej, niech sobie przypomni, że w odległych epokach geologicznych były epizody tak masowego wymierania, iż tylko kilka procent gatunków pozostawało przy życiu. Nie oznacza to wcale, że powinniśmy przemykać oczy na istniejące w naszych czasach niebezpieczeństwo wymierania dużych zwierząt, dla których ekspansja gatunku ludzkiego zostawia coraz mniej miejsca. Chodzi tylko o to, żeby nie malować sytuacji w przesadnie tragicznych barwach, jak to czynią ekowojownicy.

Drugie kłamstwo w cytowanej wypowiedzi dotyczy odpadów chemicznych. Nie jest prawdą, że coraz więcej tych odpadów przedostaje się do wody. Wręcz przeciwnie, w krajach wysoko uprzemysłowionych obowiązują obecnie ostre przepisy o gospodarce odpadami, w wyniku czego ich ilość radykalnie się zmniejszyła w porównaniu z przeszłością. Jest to fakt tak oczywisty, że nie wymaga popierania cytatami z mądrych dzieł naukowych. Starsi ludzie mają jeszcze w pamięci widoczną gołym okiem jakość wód rzecznych dawniej, gdy naszymi rzekami płynęły brunatne ciecze z pianą na wierzchu. Jest częstym zjawiskiem, że ekolodzy, podobnie jak Al Gore, mają w oczach obraz świata sprzed wielu lat i minione zagrożenia przedstawiają jako zagrożenia istniejące obecnie.

### **Kłamstwa o toksyczności DDT**

„Ptak zjadając owady przyjmuje wiele małych dawek DDT. Trucizna ta nie bierze udziału w normalnej przemianie materii i nie rozkłada się, a zamiast tego odkłada się stopniowo w tkance tłuszczowej aż do momentu, gdy ilość trucizny przekroczy wartość krytyczną i wtedy ptak nagle zdycha. Ten zabójczy mechanizm jest szczególnie groźny dla ptaków drapieżnych” [4].

Jest to szczególnie fałszywy i naiwny obraz toksyczności DDT. Prawdą jest, że powszechnie kiedyś stosowanie DDT do zwalczania owadów spowodowało zmniejszenie populacji niektórych ptaków, ale mechanizm tego zjawiska był o wiele bardziej złożony. Nigdy i nigdzie nie znaleziono ptaka, który padł z powodu śmiertelnej dawki DDT. Są natomiast obserwacje świadczące o tym, że cykl reprodukcyjny kilku gatunków ptaków został zaburzony przez to, że pod wpływem DDT samice składały jaja o zbyt cienkich skorupkach, które zgniatały się podczas wysiadywania. Ekowojownicy wolą jednak kultywować fałszywy, ale znacznie bardziej dramatyczny obraz nagle zdychającego ptaka, bo obraz taki lepiej nadaje się do wzbudzania w społeczeństwie strachu przed chemicznymi skażeniami środowiska [5].

„Z powodu wyjątkowej koncentracji DDT w mleku karmiących matek silnemu zatruciu ulegają niemowlęta, nawet gdy ich matki uchodzą za całkiem zdrowe. DDT wykazuje znaczne powinowactwo do gonad, w których dochodzi do jego kumulacji w większym stężeniu niż w innych narządach. Tym też tłumaczy się jego działanie, prowadząc do bezpłodności czy uszkodzenia kodu genetycznego” [4].

Są to wiadomości z kategorii tych „wyssanych z palca”. Nie jest znany ani jeden przypadek zatrucia niemowląt czy ludzi dorosłych przez DDT. Rozpowszechniający takie wiadomości ekowojownicy wyrządzają szkodę ruchom ekologicznym, bo zmniejszają wiarygodność ich publikacji. Sprawa bezpłodności powodowanej rzekomo przez DDT była głośna kilkanaście lat temu, ale co światlejsi ekowojownicy już od kilku lat o tym nie wspominają, ponieważ sensacyjne doniesienia o bezpłodności wywoływanej przez DDT zostały zdyskwalifikowane w wyniku starannie przeprowadzonych badań naukowych i odwołane przez autorów [6].

### **Kłamstwa o ołowiu**

W dzienniku „Rzeczpospolita” w dziale Nauka i Technika znajdujemy fałszywą informację o pochodzeniu ołowiu w powietrzu i w roślinach:

„Według danych z wielu ośrodków, 80–90 procent całkowitej zawartości ołowiu w powietrzu pochodzi ze związków chemicznych

tego metalu zawartych w benzynie. Ołów jest też obecny w pożywieniu, w warzywach wyrosłych na glebie nasiąkniętej spalinami samochodów” [7].

Informacja ta brzmi bardzo wiarygodnie, bo przecież pochodzi „z wielu ośrodków”, ale w tych dwóch zdaniach ukrywają się dwa kłamstwa. Po pierwsze, ilość ołowiu przedostającego się do powietrza ze spalin samochodowych jest w skali globalnej znikomo mała w porównaniu z ilością znajdującą się w powietrzu z przyczyn naturalnych. Po drugie, nie zauważono zależności między ilością spalanej benzyny ołowiowej (etyliny) a stężeniem ołowiu w powietrzu, glebie i roślinach. Dowodzą tego proste liczby: w latach 1940–1965 stężenie atmosferycznego ołowiu w amerykańskich miastach zmalało czterokrotnie, mimo że w tym samym czasie więcej niż dziesięciokrotnie wzrosła ilość spalanej benzyny ołowiowej. W Danii w latach 1962–1976 zawartość ołowiu w pożywieniu zmalała pięciokrotnie, podczas gdy emisja ołowiu w spalinach wzrosła ponad dwa razy. Liczby te dowodzą, że emisja ołowiu z benzyny nie jest istotnym źródłem tego metalu w środowisku. Najwidoczniej większe znaczenie mają inne źródła ołowiu [35]. Ekowojownicy nie cierpią samochodów, a więc nic dziwnego, że artykuł o ołowiu został jakby mimochodem wykorzystany do przypomnienia, jakim to niebezpiecznym trucicielem jest samochód.

„Szacuje się, że średnio w kościach ludności w Polsce zawartość ołowiu wynosi 30 mg/g” [8].

Fałszywość tej informacji jest zupełnie oczywista. Prosty rachunek pokazuje, że przy zawartości 30 mg/g w kilogramie kości znajdowałyby się 30 g ołowiu. Gdyby tak było, to w kościach dorosłego człowieka byłoby ponad 100 g ołowiu, co jest ilością absurdalnie wielką, wielokrotnie przekraczającą dawkę śmiertelną.

Autorka po prostu pomyliła miligramy z mikrogramami i przez to podała zawartość ołowiu tysiąc razy większą od rzeczywistej. Książka poszła jednak w świat i dotarła zapewne do uczniów, bo jest zalecana przez Ministerstwo Edukacji Narodowej do użytku w szkołach średnich. Nie wypadaloby piętnować drobnego błędu drukarskiego, gdyby nie to, że w ekologicznych publikacjach nie ma pomyłek polegających na zmniejszeniu ilości trucizn w środowisku, a często można spotkać wartości zawyżone w porównaniu z rzeczywistościami.

### **Kłamstwa o wzroście zachorowań na nowotwory i o podobieństwie ludzi i zwierząt**

„W ciągu ostatnich trzydziestu lat liczba zachorowań na nowotwory w stosunku do liczby mieszkańców zwiększyła się w Stanach Zjednoczonych o 50 procent.

Toksyny muszą na ludzi działać podobnie jak na zwierzęta, mamy przecież taki sam jak inne kręgowce materiał genetyczny (DNA), podobnie zbudowane białka i wiele analogicznych enzymów potrzebnych do przemiany materii” [9].

W tych dwóch zdaniach są co najmniej dwa kłamstwa. Wbrew uparcie powtarzanym twierdzeniom ekowojowników nie jest prawdą, że wzrasta liczba zachorowań na nowotwory. Problem ten jest szczegółowo omawiany na łamach „Wiadomości Chemicznych” [10].

Wypowiedź o podobnym reagowaniu zwierząt i ludzi na toksyny wprowadza czytelnika w błąd i rozbraja swoją naiwnością. Jednym ze znanych przykładów odmiennego reagowania szczurów i ludzi jest rakotwórcze działanie 2-naftyloaminy. Związek ten nieuchronnie wywoływał nowotwory u robotników zatrudnionych przy jego produkcji, ale w żaden sposób nie udało się za pomocą 2-naftyloaminy wywołać nowotworu u szczurów [11].

### **Kłamstwo o organicznych składnikach nawozów sztucznych**

„Bardzo niebezpieczne są związki organiczne określane skrótem POP (persistent organic pollutants). Są one szeroko rozpowszechnione, zawarte są w nawozach sztucznych” [12].

Jest to fragment wywiadu, jakiego udzielił „Rzeczpospolitej” Frank E. Loy, podsekretarz stanu w rządzie Stanów Zjednoczonych. Wbrew temu, co sądzi pan podsekretarz, nawozy sztuczne są substancjami nieorganicznymi i nie zawierają organicznych składników. Ta elementarna prawda nie wymaga potwierdzenia przez zacytowanie naukowego źródła.

Kłamstwo o zanieczyszczających środowisko organicznych składnikach nawozów sztucznych jest groźne, ponieważ popiera stanowisko ekowojowników, według których nawozy sztuczne są niebezpieczne i ludzkość powinna z nich zrezygnować.

### **Jedno kłamstwo o Czarnobylu**

„W dniu 6 stycznia 1998 roku Telewizja Polska pokazała brytyjski film pt. „Igor — dziecko Czarnobyla”. Większość informacji dotyczących skutków zdrowotnych Czarnobyla, przekazanych w tym wzruszającym obrazie, jest fałszywa. Film przedstawia przypadek niedorozwoju kończyn u chłopca urodzonego w pobliżu Mińska na Białorusi, około dwa lata po wypadku w Czarnobylu. W filmie wielokrotnie stwierdzono, że deformacja kończyn tego chłopca jest skutkiem radioaktywnego pyłu z Czarnobyla. Według filmu, podobne anomalie powstały u miliona dzieci z terenów skażonych. Czarnobyl wywołał też nowe typy wad rozwojowych, przedtem nieznanych na Białorusi. Wszystkie te informacje są nieprawdziwe” [13].

Jest to fragment listu do Krajowej Rady Radiofonii i Telewizji, podpisanego przez 13 wybitnych polskich uczonych, reprezentujących dziedziny nauki związane z badaniami biologicznych skutków radioaktywności. List opisuje przypadek wykorzystania czarnobylskiej tragedii przez nieuczciwych filmowców do zdobycia rozgłosu. Pożar atomowej elektrowni w Czarnobylu był tak wielkim nieszczęściem, że niepotrzebne i wręcz ohydne są próby powiększania tej tragedii w oczach opinii publicznej.

### **Kłamstwo o platformie wiertniczej Brent Spar**

Wiosną 1995 r. ekoterrorystyczna organizacja Greenpeace zmusiła koncern naftowy Shell do porzucenia zamiaru zatopienia wycofanej z eksploatacji platformy wiertniczej Brent Spar w Atlantyku. Było to jedno z najbardziej spektakularnych zwycięstw tej organizacji.

Platformy wiertnicze służą do wydobywania ropy naftowej spod dna morskiego. Są to opierające się o morskie dno ogromne konstrukcje z betonu i stali o wysokości kilkuset metrów i masie kilkunastu tysięcy ton. Po zakończeniu eksploatacji coś trzeba zrobić z tymi konstrukcjami. Możliwe są tylko dwa rozwiązania: zatopienie w morzu albo demontaż na lądzie. W Zatoce Meksykańskiej, gdzie pracuje bardzo dużo platform wiertniczych, już od dawna zużyte platformy są zatapiane w morzu. Jest to dobre, ekologiczne rozwiązanie, bo dla żywych organizmów morskich, od bakterii, koralu i wodorostów do ryb, zatopione konstrukcje są po prostu podmorskimi skałami. Dlatego wnet po zatopieniu rozwija się na nich i wokół nich bujne życie, o wiele bogatsze niż na płaskim, pozbawionym kryjówek dnie morskim. Korzystają z tego rybacy, którzy najlepsze połowy mają właśnie w pobliżu zatopionych platform. Podobnie jest na Morzu Północnym, gdzie od lat rybacy obserwują dużą koncentrację ryb w pobliżu spoczywającej na dnie platformy wiertniczej, która przewróciła się w wyniku nieszczęśliwego wypadku.

W porównaniu z zatopieniem demontaż platform na lądzie jest bardzo kosztowny i antyekologiczny, bo zużywa znaczne ilości energii. Działacze z Greenpeace ogłosili jednak, że zatopienie platformy Brent Spar byłoby śmiertelnym grzechem przeciwko czystości mórz. Żeby temu przeciwdziałać, rozpoczęli wiosną 1995 r. jedną z najbardziej gwałtownych i spektakularnych kampanii propagandowych, jakie zanotowała dotychczasowa historia radykalnych ruchów ekologicznych. Celem tej kampanii było pokazanie, jak to kapitalistyczne przedsiębiorstwa w pogoni za zyskiem lekceważą najbardziej elementarne prawa ludzi, a przede wszystkim ich prawo do czystego środowiska.

„Według organizacji Greenpeace platforma Brent Spar była jedną wielką „wyspą trucizny”, której zatopienie spowodowałoby olbrzymią katastrofę ekologiczną przez nieodwracalne zatrucie Morza Północnego ropą naftową i metalami ciężkimi” [14, 15].

Szczegółowe badania przeprowadzone przez bezstronnych kontrolerów norweskich wykazały jednak, że na pokładzie Brent Spar nie było groźnych trucizn, a ilość znajdującej się tam ropy naftowej była znikomo mała, ponad sto razy mniejsza od ilości ogłaszanej przez Greenpeace. Poza tym platforma miała być zatopiona w Atlantyku, a nie w Morzu Północnym. Wybór miejsca nie miałby większego znaczenia, ale w oskarżeniach wysuwanych przez Greenpeace świadomie wskazywano na Morze Północne, ponieważ jest położone bliżej Niemiec, gdzie znajdowały się główne ogniska propagandowej akcji Greenpeace. Organizatorzy rozumieli, że ludność łatwiej można przestraszyć perspektywą zatopienia groźnej „wyspy pełnej trucizn” u brzegów Niemiec niż na odległym Atlantyku.

Gdy cała sprawa przebrzmiała po rezygnacji z zatopienia Brent Spar, koncern Shell został po prostu przeproszony przez organizację Greenpeace, która jednocześnie przyznała się do kłamstw w tej sprawie. Jeden z aktywistów Greenpeace oświadczył przy tym, że jego organizacja zwyciężyła w sprawie Brent Spar, a zwycięzców nie rozlicza się z prawdomówności [15].

Obecnie incydent z Brent Spar wydaje się drobnym wydarzeniem, nie zasługującym na rozpamiętywanie. W 1995 r. było to jednak wydarzenie pierwszorzędnej wagi, które przez długie miesiące zajmowało opinię publiczną. Potrzeba przypomnienia afery Brent Spar wynika stąd, że jest to jaskrawy przykład chłodnego i bezwzględnie manipulowania uczuciami i przekonaniem prostych ludzi. Przez umiejętną propagandę agentom Greenpeace udało się doprowadzić do masowych protestów w Niemczech i w Holandii łącznie z bojkotem stacji benzynowych koncernu Shell. Doszło nawet do aktów terroru, na szczęście niezbyt groźnych w skutkach, bo nikt nie zginął. Do masowych protestów przyłączyły się nawet różne organizacje, np. stowarzyszenie niemieckich akuserek, a niektóre odłamy kościoła ewangelickiego zobowiązały swoich członków, by nie kupowali benzyny w stacjach Shell. Podobne przypadki masowego ogłupienia społeczeństwa mogą następować także w przyszłości i dlatego dobrze jest znać ich prawdziwe tło.

W sprawie platformy Brent Spar chodziło po prostu o pieniądze. Organizacja Greenpeace egzystuje dzięki datkom napływającym od obywateli chcących wspierać walkę o czystość środowiska. W 1994 r., tuż przed wywołaniem afery Brent Spar, w Greenpeace wystąpił kryzys finansowy, grożący zwolnieniem wielu spośród ponad 1200 etatowych pracowników tej organizacji. Ratunek mógł przynieść tylko wzrost społecznej ofiarności, a do tego potrzebna była spektakularna akcja, pokazująca ludziom, jak to Greenpeace dzielnie walczy o zachowanie wspólnego dobra, jakim są czyste morza i oceany. Aktywiści Greenpeace dobrze wiedzieli, że zatopienie Brent Spar jest korzystne pod względem ekologicznym, ale dla własnych korzyści nie zawahali się przed okłamywaniem swych dobroczyńców, których hojność zapewnia im comiesięczne pensje.

Jednym z najbardziej niepokojących aspektów sprawy Brent Spar jest jej zakończenie przez odstąpienie od zatopienia nieszkodliwego wraku na dnie



oceanu. Jest to smutny przypadek ustępstwa rozumu pod naciskiem obalającego społeczeństwa, zręcznie manipulowanego przez wytrawnych i bezwzględnych graczy [16]. Niestety, świat nauki nie może temu przeciwdziałać i nie może zapobiec powtarzaniu się takich afer w przyszłości, ponieważ uczeni nie dysponują potrzebnym do tego zapleczem propagandowym. Środki przekazu są niestety po stronie tych, którzy szerzą nieuzasadniony strach i niechętnie zamieszczają racjonalne wypowiedzi uczonych.

### **Kłamstwo o bromku metylu**

„Bromek metylu jest gazem używanym w rolnictwie do sterylizacji gleby w celu zwalczania nicieni, grzybów i chwastów w uprawach ogrodniczych, a szczególnie w szklarniach. Gaz ten przyczynia się do rozkładu ozonu w górnych warstwach atmosfery i dlatego wzbudza niepokój organizacji proekologicznych, które domagają się zakazu jego stosowania. Według rządowych decyzji w USA i w Unii Europejskiej zakaz ma być wprowadzony w roku 2005, ale są naciski, żeby to przyspieszyć” [17].

Prawdą jest, że bromek metylu może przyspieszać rozkład ozonu i że jest stosowany w rolnictwie, ale nie jest prawdą, że rolnicze stosowanie tego gazu może być powodem do niepokoju. Tymczasem jednak znów idzie w świat wiadomość o kolejnym zagrożeniu chemicznym i znów podsycą się niechęć do chemii. Aby zrozumieć problem bromku metylu, warto wiedzieć, że jest to związek chemiczny, którego ogromne ilości przedostają się do atmosfery z mórz i oceanów, gdzie jest on wytwarzany przez różne rośliny. Przemysłowa produkcja bromku metylu jest bardzo mała w skali całego globu w porównaniu z ilością wytwarzaną w oceanach, która jest co najmniej dziesięć razy większa. A oprócz tego gaz ten powstaje podczas pożarów lasów, które co rok szaleją na ogromnych obszarach kuli ziemskiej [79]. Wynika stąd, że rolnicze zastosowanie bromku metylu tylko nieznacznie zwiększa ilość tego gazu w atmosferze, a więc nie stwarza podstaw do ekologicznego alarmu. Tego jednak nikt nie powie, bo przecież ekowojownikom i dziennikarzom bardziej opłaca się straszyc niż uspokajać ludzi.

### **Kłamstwo o zatruciu powietrza w Polsce**

„... Dowiedzieliśmy się, że w niektórych rejonach Polski regularnie sprowadza się dzieci pod ziemię do głębokich kopalń, żeby je chronić od różnych gazów i zanieczyszczeń powietrza. Można sobie wyobrazić, jak nauczyciele ostrożnie wychylają się z tych kopalń i sprawdzają, czy już można bezpiecznie wyjść na powierzchnię” [18].

Cytat ten pochodzi z książki wiceprezydenta USA Ala Gore'a pt. *Earth in Balance* (Ziemia na szali). Książka ta jest bardzo popularna w USA, gdzie jest rodzajem biblii dla ekowojowników. Tym większą szkodę przynoszą nieodpowiedzialne wypowiedzi autora. Treść tego cytatu nie nadaje się do komentowania. Jest to jednak świadectwo, że ekowojownikom nie można ufać w żadnej sprawie, bo niefrasobliwie podchodzą do rzetelności informacji.

### 3. DLACZEGO EKOWOJOWNICY KŁAMIĄ?

#### O lekceważeniu nauki przez ekowojowników

Kłamstwa ekologiczne mogą mieć przeróżne przyczyny, ale najważniejsze z nich to ignorancja, ideologia i lekceważenie wyników badań naukowych. Ignorancja najczęściej jest wynikiem niedouczenia i wtedy nie wymaga komentarzy. Niestety, ignorancja u ekowojowników może też mieć głębsze przyczyny, bo może polegać na świadomym nieprzyjmowaniu do wiadomości dowodów naukowych, a to znów wynika z postawy ekowojowników wobec nauki.

Liczne wypowiedzi w prasie zagranicznej i krajowej dowodzą, że „proekologiczni” działacze na całym świecie z najwyższą nieufnością odnoszą się do nauki, a zwłaszcza do fizyki, chemii, biologii i nauk medycznych, negują naukowe prawdy, a uczonych uważają za swoich wrogów. Żeby nie być gołosłownym, przytaczam dwie oryginalne wypowiedzi, zaczerpnięte z jednego tylko numeru pewnego polskiego czasopisma ekologicznego.

„... mamy kretynofobię, która objawia się reakcją alergiczną na krytyków ekologii i ekologicznego myślenia. A takich i w Polsce jest niemało. Miejmy nadzieję, że jednak ci ekologicznie niedouczeni naukowcy wkrótce już wymrą jak dinozaury – tyle że po nich już nikt płakać nie będzie i nikt nie nakręci kolejnego *Parku Jurajskiego*” [19].

„Nie oszukujmy się i nie liczymy na lojalność naukowców. Świat nauki już dawno przestał być uczciwy” [20].

Wynurzenia na temat kretynofobii nie wymagają komentarza, ale nie można pominąć milczeniem stawianego nauce zarzutu nieuczciwości. Nieuczciwość świata nauki należy oczywiście rozumieć jako nieuczciwość ludzi budujących ten świat, a więc uczonych. Jest oczywiste, że ludzie zajmujący negatywne stanowisko wobec uczonych nisko sobie cenią ich opinie i nie wierzą naukowym publikacjom, zwłaszcza gdy ich treść nie jest zgodna z „ekologicznymi” poglądami i przeświadczeniami. Nie chcę jednak w tej chwili mówić o tym, w co wierzą ekowojownicy, a tylko chcę pokazać, jak bardzo prymitywnym kłamstwem jest twierdzenie, że świat nauki jest nieuczciwy.

Nauka nie kłamie nie dlatego bynajmniej, że wszyscy uczeni mają kryształowe charaktery, ale dlatego, że ułomności uczonych przeciwstawia niezawodne mechanizmy kontroli prawdziwości naukowych tez. Nauka po prostu nie może być nieuczciwa, bo u podstaw pracy naukowej leży automatycznie i niezawodnie działający mechanizm eliminowania błędów i nieprawdziwych twierdzeń. Działanie tego mechanizmu wynika ze sposobu porozumiewania się uczonych ze sobą i z resztą świata. Uczeni nie ukrywają wyników swoich dociekań, nie utrzymują w tajemnicy swoich odkryć. Wręcz przeciwnie, ogłaszają je w sposób dostępny każdemu, kto umie czytać i potrafi zrozumieć często bardzo nawet zaawansowane treści.

Liczba publikacji w naukowych czasopismach na całym świecie ciągle rośnie, ale wszystkie są uważnie czytane przez specjalistów w danej dziedzinie, nieustannie poszukujących nowych informacji, których potrzebują we własnej pracy. Dlatego każdy uczony ma pewność, że opublikowane przez niego doświadczenia i hipotezy są starannie sprawdzane przez jego kolegów. I niech się tylko gdzieś tam pojawi błąd, to szybko jest korygowany. Zauważa się nawet, że nasi koledzy i przyjaciele bardzo lubią wytykać nam nasze potknięcia. Błędy zdarzają się w działalności uczonych, tak jak w każdej innej ludzkiej działalności, ale ich żywot jest zawsze krótki, zwłaszcza przy tak szybkim obiegu informacji, jaki mamy obecnie.

Dzięki ciągłym korektom gmach nauki jest zdrowy i oparty na mocnych fundamentach. Gmach ten ciągle jest powiększany i gdzieś tam na kolejno wznoszonych piętrach pojawiają się czasem fuszerki, ale są one skrzętnie usuwane i nie grożą bynajmniej zawaleniem się całej konstrukcji. Niezliczonymi przykładami wiedzy solidnej i nie podlegającej wątpliwościom wypełnione są podręczniki fizyki, chemii, biologii i medycyny. Gdyby ekowojownicy choć trochę zastanowili się nad tym, co mówią, to przestaliby negować naukę, a ich działania stałyby się bardziej racjonalne, z pożytkiem dla ludzi i dla ochrony przyrody.

Negacja nauki, manifestująca się brakiem zaufania do uczonych i do naukowych opinii, znalazła się, niestety, u samych podstaw systemu filozoficznego, stworzonego przez ludzi uprawiających tak zwaną głęboką ekologię. Swoje poglądy nazywają oni „ekofilozofią” i przeciwstawiają je poglądom naukowym. W ich terminologii naukowy światopogląd jest nazywany scjentyzmem. Nie ma w tym artykule miejsca na omawianie scjentyzmu, ekofilozofii i głębokiej ekologii. Zainteresowanych odsyłam do cytowanych wcześniej książek Anny Kalinowskiej i Ala Gore’a [8, 18].

Trudno zrozumieć, dlaczego ekowojownicy negują naukę. Trzeba przyjąć, że są to inteligentni i wrażliwi ludzie, bo przecież prostacy nie interesują się ekologią. Dlaczego więc w swoich poglądach i działaniach tak bardzo roz mijają się z nauką, a nawet pogardzają uczonymi? Dlaczego używają tego raczej pogardliwego terminu „scjentyzm”, który swoim brzmieniem przypomina okultyzm, obskurantyzm i inne ciemne strony ludzkiej działalności? Prze-

cież bez nauki, bez pracy uczonych i bez odkryć przez nich dokonanych ekowojownicy pozostałyby bez chleba, bo to uczeni właśnie odkryli te wszystkie zagrożenia ekologiczne, z których żyje teraz całe mnóstwo ekowojowniczych organizacji. To uczeni stworzyli narzędzia, pozwalające na wykrywanie w powietrzu, glebie, wodzie i żywności znikomo małych stężeń trucizn, którymi ekowojownicy straszą nas tak skutecznie, że wszyscy boją się chemii, tak jak bali się diabłów w ubiegłych wiekach. Uczeni, a nie ekowojownicy odkryli dziurę ozonową i długotrwałe przebywanie chlorowanych pestycydów w środowisku i już w XIX w. uczeni odkryli efekt cieplarniany, dzięki któremu tak wielu ekowojowniczych ekodyplomatów może teraz za pieniądze podatników podróżować po całym świecie z konferencji na konferencję, od Rio de Janeiro i Buenos Aires w Ameryce Południowej poprzez Genewę w Szwajcarii, Bonn w Niemczech i Montreal w Kanadzie aż do Kyoto w Japonii. Niech no jednak tylko jakiś uczoney ośmieli się wystąpić przeciwko przesadnym alarmom straszącym ludzkość: a to radonem, a to znowu promieniowaniem przechodzącym przez dziurę ozonową albo telefonami komórkowymi lub wieloma innymi „zagrożeniami”, to opinia jego zostaje całkowicie zignorowana. Co więcej, uczoney taki zostaje napiętnowany jako wróg świata i niktzemny sługa tych paskudnych kapitalistycznych fabrykantów, co to dla własnego zysku prowadzą świat do niechybnej zguby.

Wymownym przykładem ignorowania naukowych opinii jest reakcja ekowojowników na tzw. „Apel heidelberski”. Jest to krótka odezwa uczonych z całego świata, skierowana do uczestników słynnej konferencji w Rio de Janeiro w 1992 r., gdzie po raz pierwszy przedstawiciele wszystkich krajów reprezentowanych w ONZ podjęli uchwały, zmierzające do ograniczenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery. Apel wzywał do rozwagi i przestrzegał przed złymi skutkami pochopnie podejmowanych decyzji. Nie był to jakiś byle jaki apel, bo został podpisany przez tysiące najwybitniejszych uczonych, w tym wielu laureatów Nagrody Nobla. I cóż zrobili ekowojownicy? Skorzystali z uprawnień, jakie mieli, będąc organizatorami konferencji w Rio, i po prostu nie dopuścili nawet do odczytania tego apelu, bo jego treść nie jest zgodna z ich wierzeniami. Wrócimy jeszcze do tej sprawy w jednym z następnych rozdziałów.

Na zakończenie chcę jeszcze tylko dodać, że wrogość do uczonych i nauki jest cechą nie tylko ekowojowników, bo pojawia się wszędzie tam, gdzie ideologia przesłania rozum. Przeciwnikami nauki są zatem nie tylko ekowojownicy, ale także różdżkarze i wahadełkowcy poszukujący „żył wodnych”, energoterapeuci wszelkiej maści, zwolennicy akupunktury i homeopatii, wszelkiego rodzaju znachorzy i religijni fundamentaliści. Do tej samej kategorii należą też astrologi i ci, którzy wierzą w uzdrawiającą moc piramid i są święcie przekonani, że żyjemy pod kontrolą załóg pojazdów UFO, przybywających do nas z odległych galaktyk. Niestety, przebywanie w towarzystwie ludzi o takich wierzeniach nie wystawia ekowojownikom dobrego świadectwa.

## **U podstaw największych kłamstw ekowojowników leży ekofilozoficzna nienawiść do współczesnej cywilizacji i do całej ludzkości**

Ekowojownicy należący do kręgu „głębokich ekologów” bynajmniej nie kryją się ze swoją nienawiścią do naszej cywilizacji, a nawet do całej ludzkości, i ogłaszają swoje poglądy w licznych publikacjach. Publikacji tych jest tak wiele, że nie można zacytować wszystkich, ale kilka przykładów wystarczy do pokazania, jakimi motywami kierują się ekowojownicy w swoich działaniach.

„Wyznawcy głębokiej ekologii uważają, że człowiek jest zarazkiem, rodzajem wirusa powodującego choroby naszej planety, zagrażające jej życiowym funkcjom. Przypisują oni człowiekowi rolę globalnego nowotworu, który rozrasta się w sposób niekontrolowany i na swoje potrzeby, jak nowotwór, zabiera zasoby potrzebne planecie dla jej zdrowia” [21].

Mogłoby się wydawać, że mistyczne wierzenia głębokich ekologów, według których Ziemia jest żywą istotą wymagającą obrony przed ludźmi, nie zasługują na bliższą analizę, bo nie są niebezpieczne dla ludzkości, a w demokracji każdy może wierzyć, w co chce. Niestety, zagrożenia wynikające z ideologii głębokich ekologów są realne i coraz bardziej wyczuwalne. Dowodzą tego np. ostatnie działania polityczne, zmierzające w majestacie ONZ do ograniczenia działalności przemysłowej przez nałożenie absurdalnych podatków na spalanie węgla, gazu ziemnego i ropy naftowej. Ktokolwiek chce zwalczyć przemysłową cywilizację, musi zaatakować źródła energii, i to właśnie czynią ekowojownicy, działający pod hasłami walki z globalnym ociepleniem. Bezpośrednim i dość makabrycznym dowodem zagrożenia cywilizacji przez ekowojowników są następujące słowa Maurice’a Stronga, sekretarza generalnego konferencji „Szczyt Ziemi”, która w 1992 r. zgromadziła w Rio de Janeiro kilkanaście tysięcy uczestników:

„Człowiek jest gatunkiem wyrwanym spod kontroli. Czyż jedyną nadzieją naszej planety nie jest załamanie cywilizacji przemysłowej? Czy nie jest naszym obowiązkiem spowodowanie takiego załamania?” [22].

Warto w tym miejscu przypomnieć, że naukowy w swej istocie problem tzw. efektu cieplarnianego właśnie od konferencji w Rio de Janeiro stał się problemem geopolitycznym. Konferencja ta wytyczyła zachowany do dziś kierunek zmierzający do ograniczenia działalności przemysłowej przez zmuszenie społeczeństw do zmniejszenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery. Jest coś głęboko niepokojącego w tym, że Maurice Strong, publicznie deklarujący swoją wrogość wobec naszej cywilizacji, był wśród przywódców organizujących polityczne poparcie dla teorii zawinionego rzekomo przez ludzi globalnego ocieplenia. Teoria ta jest dla ekowojowników doskonałą podstawą frontalnego ataku na przemysłową cywilizację.

W tym samym duchu co Maurice Strong wypowiada się Lester Brown, znany przywódca światowych ruchów ekologicznych:

„Stworzenie ekologicznie zrównoważonej przyszłości wymaga nałożenia ograniczeń światowej gospodarki, dramatycznej zmiany ludzkich zachowań dla zmniejszenia przyrostu naturalnego, zmiany systemu wartości i stylu życia. Nie da się szybko tego osiągnąć bez rewolucji” [23].

Lester Brown jest dyrektorem założonego przez siebie ekologicznego instytutu Worldwatch (Czuwanie nad światem) i od kilkunastu lat wydaje książkową serię pt. „State of the World” (Stan Świata), której kolejne tomy ukazują się każdego roku. Wydawnictwo to wywiera znaczny wpływ na działania ekowojowników i dlatego nie można lekceważyć głosu Lestera Browna. Na czym ma polegać zapowiadana przez niego rewolucja i jaką przyszłość ekowojownicy szykują dla świata, dowiadujemy się z książki Christophera Manesa [24]. Autor ten głosi, że uzdrowienie świata wymaga następujących zmian:

„Zaniechania wszelkiej produkcji przemysłowej.

Zmniejszenia liczby ludzi.

Zaniechania wszelkiego wykorzystywania paliw kopalnych przez rezygnację z samochodów, elektrowni opalanych węglem i z wykorzystywania ropy naftowej w celach produkcyjnych.

Rezygnacji z monokulturowych gospodarstw rolnych i z hodowli bydła.

Zaniechania wyrębu lasów.

Przywrócenia pierwotnej przyrody na obszarach zagospodarowanych”.

Niechęć do przemysłu głęboko tkwi w podstawach ekofilozofii. Profesor Henryk Skolimowski, pionier ekofilozofii w Polsce, został kiedyś zapytany, co jest bardziej niebezpieczne: kominy Turosszowa, czy miliony ludzi z milionami plastikowych śmieci? „Szkodliwość wielkiej fabryki jest oczywista i widzi ją każdy” – odparł profesor [25].

Osobliwa to filozofia, która wyolbrzymia zle strony technicznego postępu z jego wielkimi fabrykami, a nie dostrzega, że to właśnie rozwój przemysłu uwolnił człowieka od nieznośnego znoju minionych wieków i dał mu wolny czas, wykorzystywany przez niektórych do ekofilozoficznych rozmyślań.

W ideologii ekowojowników nie brakuje motywów lewicowych, a nawet anarchistycznych. Widać te motywy w przytoczonych przykładach, ale w piśmiennictwie „ekologicznym” można też znaleźć wypowiedzi bardziej zdecydowane. Na przykład Judy Bari, należąca do przywódców radykalnej organizacji ekowojowniczej pod nazwą Earth First! (Ziemia jest najważniejsza!), bynajmniej nie kryje się ze swoimi lewicowymi przekonaniami i pisze wprost:

„Myślę, że nie uwolnimy świata od zagrożeń ekologicznych, dopóki nie obalimy kapitalizmu. Według mnie tylko w socjalizmie może istnieć społeczeństwo z ekologicznie zdrową gospodarką” [3].

### Oszukiwanie jest wpisane w programy działania organizacji ekowojowniczych

O kłamliwości ekowojowników zdecydowała nie tylko charakterystyczna dla nich programowa negacja nauki. Wiele kłamstw ekowojownicy głoszą ze względów propagandowych i nawet wcale się z tym nie kryją. Dr Hans-Jochen Luhmann, kierownik oddziału polityki klimatycznej w jednym z niemieckich instytutów proekologicznych, wyraził się wprost:

„Wiadomość jest prawdziwa wtedy, gdy jest przekazywana w dobrych intencjach i jest dobrze przyjmowana przez odbiorców” [26].

Takie rozumienie prawdy nie jest wyjątkiem, lecz regułą w ekologicznej propagandzie, a dr Luhmann bynajmniej nie jest odosobniony w swoich poglądach. Podobne myśli wyrażał David McTaggart, współtwórca i przywódca organizacji Greenpeace:

„Prawda nie jest rzeczą istotną. Ważne jest tylko to, co w oczach ludzi uchodzi za prawdę” [27].

Znany zwolennik teorii globalnego ocieplenia Stephen Schneider, autor wydanej w Polsce książki [117], bezwstydnie usiłuje uzasadniać okłamywanie społeczeństwa względami propagandowymi:

„Aby opanować wyobraźnię publiczności, musimy składać uproszczone i dramatyczne oświadczenia i nie wspominać o żadnych naszych wątpliwościach. Każdy z nas musi znaleźć właściwą równowagę między skutecznością działania i uczciwością” [28].

Wypowiedź Schneidera pokazuje, jak osobliwe normy etyczne obowiązują w świecie ekowojowników, i narzuca pytanie, czy w swojej książce mówi on prawdę, czy też koloryzuje, aby przekonać czytelnika do swoich poglądów. Przy swoim osobliwym pojmowaniu prawdy ekowojownicy nie muszą mieć wyrzutów sumienia z powodu kłamstw, jakie głoszą, ale czy mogą być z nich dumni?

Właściwa ekowojownikom wykładnia prawdy musi budzić niepokój i nieufność do ekologicznych działaczy, bo przecież nigdy nie można być pewnym, czy autorem informacji o zagrożeniach jest człowiek uczciwy, czy też taki, co skuteczność działania ceni wyżej od uczciwości. Nie powinniśmy się bać rozumnych i uczciwych obrońców przyrody, bo ich działania nie przynoszą szkód, ale trzeba usilnie demaskować i zwalczać tych, co nas okłamują w imię fałszywie pojmowanej ochrony środowiska. Niebezpieczeństwa powstają szczególnie wtedy, gdy nieuczciwi obrońcy przyrody zdobywają poparcie niewykształconych polityków i w sojuszu z nimi usiłują kształtować świat według własnych kanonów wiary.

#### 4. ŻYCIE WŚRÓD TRUCIZN

**W przeszłości przemysł chemiczny był źródłem groźnego zanieczyszczenia środowiska**

Gdyby zawierzyć dziennikarzom, to żyjemy w bardzo niebezpiecznym świecie. W powietrzu grasują „barbarzyńskie freony”, „efekt cieplarniany” grozi potopem i innymi kataklizmami, gdzieś na niebie czatuje groźna i tajemnicza „dziura ozonowa”, obmywają nas „kwaśne deszcze”, żywność jest trująca, bo „naszpikowana chemią”, elektrownie atomowe rozsiewają „śmiercionośne opady radioaktywne” i przenikają nas „groźne fale elektromagnetyczne”. Tak więc do tradycyjnych lęków przed strachami, czarownicami i duchami, jakie od zawsze gnębiły ludzkość, dołączyły nowe obawy, wykarmione postępowaniem naukowym i technicznym. Ludzie zawsze się boją tego, co nieznanego, tajemniczego i niezrozumiałego, a więc boją się chemii i wszystkiego, co jest określane przymiotnikiem „atomowy”, bo przecież ogromna większość społeczeństwa nic nie wie o chemii ani o atomach. Współcześni kapłani ekologicznej grozy, jak szamani w świecie dzikich ludzi, wykorzystują ludzką nieświadomość do szerzenia strachu i przez przesadne albo wręcz kłamliwe przedstawianie zagrożeń pogłębiają irracjonalne lęki. Prowadzi to do nieznośnego pogmatwania i tak już trudnego problemu zagrożeń ekologicznych. Bardzo to utrudnia rozpowszechnianie prawdziwych informacji, bo przy każdej próbie rzetelnego przedstawiania niebezpieczeństw trzeba się przedzierać przez gęste opary irracjonalnych strachów i przekonań, wpojonych nieświadomym ludziom przez ekowojowniczą propagandę, szerzoną za pośrednictwem poszukujących sensacji środków przekazu. Sprawą pierwszorzędnej wagi jest jednak oddzielenie zagrożeń rzeczywistych, dobrze udokumentowanych solidnymi badaniami naukowymi, od zagrożeń nieistotnych lub wręcz urojonych.

Zagrożenie ludzkiego zdrowia przez chemię zostało dostrzeżone już z chwilą pojawienia się w Europie zaczątków przemysłu chemicznego w XVIII w. Jednym z najwcześniejszych świadectw wzbudzanych przez chemię obaw jest taka oto wypowiedź Monteskiusza, francuskiego pisarza z XVIII w.:

„Jestem w Europie od niedawna, ale słyszałem od roztropnych ludzi o spustoszeniach spowodowanych przez chemię. Zdaje się, że jest to jakoby czwarta plaga, która rujnuje i niszczy pomalu, ale ciągle, podczas gdy wojna, zaraza i głód niszczą masowo, ale z przerwami” [29].

Ten przejmujący cytat maluje prawdziwy obraz przemysłu w wieku XVIII, ale w jeszcze większym stopniu pasuje do przemysłowego krajobrazu Europy w wieku XIX i w pierwszej połowie wieku XX. W ludzkiej świadomości jeszcze się wtedy nie zadomowiła potrzeba ochrony środowiska, a przemysł był widziany tylko jako źródło bogactwa, a nie jako zagrożenie zdrowia. Współczesnym młodym ludziom, którzy nigdy tego nie widzieli, trudno zrozumieć, że do



połowy XX w. z każdego fabrycznego komina buchały kłęby czarnego, gęstego dymu, a rzekami płynęły brunatne, spienione cieczki, pozbawione wszelkiego życia. Taki stan był jednak nie do utrzymania i dlatego zadbano o zmianę przemysłowych technologii. W krajach rozwiniętych nowe technologie w produkcji przemysłowej w połączeniu z oczyszczaniem ścieków i dymów kominiowych ograniczyły prawie do zera emisję zanieczyszczeń do wody i powietrza. Bardzo tu pomogły działania społecznych ruchów ekologicznych, gdyż ekologiczni działacze dostrzegali wtedy prawdziwe zagrożenia i nie zajmowali się zagrożeniami urojonymi, jak obecnie.

Teraz jednak, gdy w rzekach europejskich można już łowić ryby i powietrze w ośrodkach przemysłowych jest w miarę czyste, pojawiły się nowe problemy, wynikające z nierealnego dążenia ekologów do środowiska absolutnie czystego, pozbawionego wszelkich trucizn. Problemem jest też istniejąca dalej, a nawet pogłębiająca się chemiofobia, czyli ogólny strach przed chemią. Swoistym paradoksem jest, że chemiofobia występuje nie tylko u ludzi niewykształconych, ale także wśród uczonych profesorów uniwersyteckich. Jednego z nich zapytano w wywiadzie dla „Rzeczpospolitej”, jaką woli żywność, naturalną, czy z roślin zmodyfikowanych genetycznie. Oto odpowiedź pana profesora:

„Wybrałbym naturalną, pod warunkiem, że nie jest naszpikowana związkami chemicznymi” [30].

Odpowiedź ta dowodzi, że potrzebna będzie bardzo długa i cierpliwa działalność edukacyjna, zanim nie tylko prości ludzie, ale nawet profesorowie zrozumieją, że wszelki pokarm jest mieszaniną tysięcy przeróżnych związków chemicznych.

### **Utopijne dążenie do świata bez trucizn**

Walka o czystość środowiska zeszała na manowce już w latach 70., gdy zaczęto się domagać, żeby z fabryk nie wydostawały się na zewnątrz żadne trucizny w najmniejszych nawet stężeniach. Obecnie wiemy już, że taka absolutna czystość jest nierealna, a nawet nie jest potrzebna i żadne państwowe przepisy nie wymagają od fabryk, żeby do zera ograniczały emisję trucizn. Jednak dążenie do środowiska absolutnie wolnego od trucizn dalej pokutuje wśród ekowojowników, czego dowodzą liczne doniesienia prasowe. Przykładem jest artykuł w jednym z poczytnych tygodników, z którego pochodzi następujące zdanie:

„Generacja EKO jest w stanie płacić więcej za żywność, w której nie będzie nawet śladowej ilości metali ciężkich, azotanów i dodatków syntetycznych” [31].

Jest to tylko jedno i to nawet niezbyt długie zdanie, ale znajdujemy w nim jeden ciężki błąd i różne kłamliwe sugestie. Błędem bardzo dużego kalibru

i oszukiwaniem ludzi jest twierdzenie, że można produkować żywność bez śladowych nawet ilości tzw. metali ciężkich i azotanów, a nieprawdziwe sugestie polegają na stwarzaniu wrażenia, że azotany i „syntetyczne dodatki” są tak niebezpieczne, że należy ich unikać za wszelką cenę. Jest też w tym zdaniu sugestia, że to, co syntetyczne, jest złe, w przeciwieństwie do produktów naturalnych, które są nieszkodliwe. Sugestia ta często przewija się w różnych wypowiedziach ekologów, ale jest tak niepoważna, że nawet nie warto się nad nią zastanawiać. Wystarczy dla przykładu wspomnieć, że można się zatruć śmiertelnie, zjadając kilkadziesiąt naturalnych igieł cisa, a najbardziej popularnym lekarstwem, zażywany w dużych dawkach przez miliony ludzi, jest aspiryna, produkt całkowicie syntetyczny.

Do wywołujących najwięcej obaw „ciężkich metali” zaliczamy kadm, rtęć i ołów. Są one naprawdę trujące, ale nie możemy stworzyć świata bez kadmu, rtęci i ołowiu. W mierzalnych ilościach są one wszędzie, w powietrzu, wodzie i w glebie żywiącej rośliny, które spożywamy. I nie ma, naprawdę nie ma żadnego sposobu, żeby je stamtąd usunąć. Dlatego też nie można zapobiec przedostawaniu się tych metali z gleby do naszych pokarmów. Nie powinno to jednak być powodem do zmartwień i nie może być podstawą do straszenia „ciężkimi metalami”, bo ludzkość od początku swego istnienia odżywia się żywnością zawierającą te toksyczne metale. Dlaczego zatem nie odczuwamy objawów zatrucia? Jest to pytanie fundamentalnej natury, a odpowiedź na nie musi się znaleźć u podstaw edukacji społeczeństwa w sprawach ekologicznych zagrożeń.

### Co jest trucizną?

We wszystkich rozważaniach szkodliwych działań substancji obecnych w naszym otoczeniu trzeba brać pod uwagę zależność między wielkością dawki a działaniem biologicznym. Pierwszym uczonym, który zauważył, że toksyczne działanie zależy od dawki, był Paracelsus, niemiecki lekarz żyjący w latach 1493–1541. Słynne jest powiedzenie Paracelsusa, że „wszystko jest trucizną i nie jest trucizną, bo tylko dawka czyni truciznę”. Sens tego powiedzenia jest taki, że każdą substancją można się otruć przy dość wysokiej dawce i żadna substancja nie jest trująca, jeśli zażyta dawka jest odpowiednio mała. Ilustruje to przykład soli kuchennej, której nikt nie uważa za truciznę, bo przecież jest niezbędnym składnikiem naszego pożywienia, zjadanym w ilości około 15 g dziennie. Można się jednak otruć solą kuchenną, a śmiertelna dawka wynosi ok. 200 g dla dorosłego człowieka. Przykładem bardzo silnej trucizny obecnej w ludzkim pożywieniu jest maniok, skrobiowy pokarm biednych ludzi w tropikach. Maniok w stanie surowym zawiera cyjanowodór, którego śmiertelna dawka dla człowieka wynosi około 100 mg. Przygotowanie manioku do spożycia wymaga długotrwałego moczenia w wodzie, aby wypłukać cyjanowodór. Wypłukanie z reguły nie jest całkowite i dlatego, w drobnych ilościach trucizna

ta jest stałym składnikiem ludzkiej diety w rejonach uprawy manioku, bez dających się zauważyć złych skutków. Jeszcze jednym przykładem jest tlenek węgla. Od czasu gdy zaczęto spalać węgiel w domowych piecach, wiele tysięcy ludzi uległo śmiertelnemu zatruciu tlenkiem węgla, ale nie szkodzi nam codzienne wdychanie tego gazu w drobnych ilościach, jakie występują w najczystszych nawet powietrzu. Wielkość dawki decyduje też o leczniczym albo trującym działaniu leków. Jednorazowe spożycie 5 g witaminy D może spowodować śmierć człowieka, ale małe dawki tej witaminy chronią dzieci przed krzywicą.

## 5. HIPOTEZA LINIOWA [32]

Trujące działanie związków chemicznych zmienia się w niezwykle szerokich granicach. Najsilniejszą ze znanych trucizn jest botulina, białko wytwarzane przez bakterie jadu kiełbasianego. Do zabicia człowieka wystarczy  $10^{-9}$  g botuliny. Trucizną z przeciwnego końca skali toksyczności jest alkohol etylowy. Ocenia się, że śmiertelna dawka dla człowieka wynosi około 250 g alkoholu spożytego w krótkim czasie. Podczas „normalnych” libacji spożycie alkoholu rozkłada się na dłuższy czas i dawka potrzebna do śmiertelnego zatrucia jest większa. Innego przykładu zmniejszenia trującego działania przez rozłożenie dawki w czasie dostarcza kofeina, trujący składnik naturalnej kawy. Jednorazowa śmiertelna dawka kofeiny wynosi około 10 g, co odpowiada w przybliżeniu 100 filiżankom kawy. Wypicie takiej ilości kawy w ciągu jednego dnia byłoby niebezpieczne dla życia, ale miliony ludzi wypijają kilka filiżanek dziennie bez złych skutków zdrowotnych.

Znamy obecnie kilkanaście milionów naturalnych i syntetycznych związków chemicznych, z których każdy jest trujący i pod względem toksyczności leży gdzieś między botuliną a alkoholem. Toksykolodzy dążą do ścisłego określenia toksyczności związków najczęściej spotykanych w codziennym życiu, ale jest to bardzo trudne zadanie. Łatwo jest zauważyć i zmierzyć szkodliwe skutki trucizn o silnym i szybkim działaniu, ale znaczne trudności występują, gdy skutki uwidaczniają się dopiero po dłuższym czasie albo tylko przy bardzo wysokich dawkach.

W wypadku substancji podejrzewanych o działanie z opóźnieniem brak działania w ciągu określonego czasu nie jest dowodem, że substancja nie jest trująca, bo nigdy nie wiadomo, czy czas obserwacji był dostatecznie długi. Trudności występują też przy ocenie szkodliwości małych dawek. Jest regułą, że zmniejszanie dawek powoduje zmniejszanie częstości występowania szkodliwych skutków aż do całkowitego ich zaniku przy dawkach dostatecznie małych. Nigdy jednak nie można być absolutnie pewnym, czy szkodliwe objawy nie wystąpiłyby także przy małych dawkach, gdyby przedłużony został czas obserwacji. Można też pomyśleć, że zwiększenie liczby doświadczalnych zwie-

rząt mogłoby pomóc w dostrzeżeniu złych skutków małych dawek badanych związków.

Załóżmy na przykład, że trucizna podawana w pewnej dawce powoduje śmierć 10% badanych zwierząt i że zmniejszenie dawki do połowy zmniejsza śmiertelność do 1%, czyli dziesięciokrotnie. Śmiertelność rzędu 1% trudno byłoby zauważyć, gdyby badaniu poddano grupę liczącą tylko 100 zwierząt, bo wtedy tylko jeden zgon byłby spowodowany badaną trucizną i byłby trudny do zauważenia wśród wypadków śmierci z powodu przyczyn przypadkowych. Uzyskanie wiarygodnej oceny toksykologicznej wymagałoby zwiększenia liczby zwierząt do co najmniej jednego tysiąca. Gdyby zaś zmniejszyć dawkę trucizny nie do połowy, ale do 1/4 dawki początkowej, to śmiertelność zmniejszyłaby się do 0,1%, czyli do jednego zgonu na tysiąc badanych zwierząt i do oceny toksyczności przy takiej dawce potrzebna byłaby grupa licząca co najmniej 10 tys. zwierząt. Wynika stąd, że przy zmniejszaniu dawki objawy zatrucia zmniejszają się tak bardzo, że nie można ich zauważyć, bo przecież nie można do badań używać grup liczących wiele milionów zwierząt.

Powyższe rozważania, jakkolwiek uproszczone, pozwalają na sformułowanie wniosku o fundamentalnym znaczeniu dla oceny zagrożeń ekologicznych: **Doświadczalne badania toksykologiczne pozwalają na wykrywanie trującego działania substancji, ale nie mogą dać podstaw do twierdzenia, że jakaś substancja absolutnie nie jest szkodliwa.** Dlatego nie mają sensu często wysuwane żądania, żeby przedsiębiorstwa chemiczne i farmaceutyczne dostarczały dowodów, że ich produkty nigdy, nikomu i w żaden sposób nie mogą zaszkodzić.

Przy ocenie toksyczności często zapomina się o regule Paracelsusa, że tylko dawka czyni truciznę. Zamiast tego stosuje się tzw. hipotezę liniową, która zakłada, że substancja trująca w dużych dawkach musi być trująca także w dawkach małych. Według tej hipotezy trujące działanie zmniejsza się przy zmniejszaniu dawki, ale nigdy nie spada do zera. Innymi słowy, hipoteza liniowa zakłada, że dla substancji trujących w większych dawkach nie istnieją dawki tak małe, żeby były całkowicie bezpieczne.

Przeciwieństwem hipotezy liniowej jest hipoteza progowa, według której trujące działanie spada do zera poniżej pewnej dawki, nazywanej progową. Hipoteza liniowa dobrze służy do podsycania lęku przed chemią i dlatego znajduje pełną akceptację u ekowojowników. Nie jest jednak zgodna ze zdrowym rozsądkiem i z obserwacjami epidemiologicznymi trwającymi od początku istnienia ludzkości, a także z naszą obecną wiedzą o zdolności żywych organizmów do obrony przed truciznami przez ich wydalanie lub przekształcanie w związki nieszkodliwe. Wiadomo np., że związki rtęci są silnymi truciznami, ale wiadomo też, że nie obserwuje się zatrucia rtęcią, mimo że ludzie od początku świata narażeni są na działanie małych dawek związków rtęci, jakie zawsze są obecne w powietrzu i pożywieniu, a nawet w czystej źródlanej wodzie. To samo dotyczy wielu innych trucizn znajdujących się w otaczającym nas świecie.

Przyjęcie hipotezy liniowej leży u podstaw utopijnego dążenia do świata całkowicie wolnego od trucizn. Dlatego hipoteza liniowa źle przysługuje się światu, bo przyczynia się do oszukiwania społeczeństwa, zaciemnia obraz rzeczywistych zagrożeń i była przyczyną wymiernych szkód spowodowanych przez nieodpowiedzialne regulacje prawne. Jednym z przykładów jest tzw. klauzula Delaney, znana w prawodawstwie amerykańskim. Obowiązująca jeszcze do niedawna głosi, że artykuły spożywcze sprzedawane w USA nie mogą zawierać najmniejszych nawet ilości substancji, które w doświadczeniach na zwierzętach wykazują działanie rakotwórcze [33]. Klauzula Delaney była w 1989 r. przyczyną panicznych reakcji amerykańskiego społeczeństwa na rozpowszechnioną przez środki przekazu wiadomość, że sprzedawane w supermarketach jabłka zawierają niewielkie ilości alaru, substancji stosowanej w sadach do poprawiania jakości owoców. Późniejsze badania wykazały, że nie było nawet najmniejszego zagrożenia zdrowia, ale właściciele sadów jabłkowych ponieśli spowodowane zmniejszonym popytem na jabłka straty mierzone w milionach dolarów [2].

Społeczeństwo trzeba informować, że toksyczne działanie zależy od dawki i że nie ma trującego działania poniżej pewnych dawek. Wiemy o tym już od paruset lat, czyli było dość czasu, żeby wpoić ludziom te podstawowe prawdy. Tymczasem zamiast rzeczowych informacji ciągle spotykamy się z szerzeniem paniki, dlatego tylko, że gdzieś tam wykryto śladowe ilości trucizny. Ciągle też spotykamy się z nawoływaniem do oczyszczenia przyrody z najmniejszych nawet ilości trujących substancji.

## 6. ZAGROŻENIE OŁOWIEM, RTECIĄ I KADMEM

Większość pierwiastków chemicznych wykazuje działanie trujące, ale wśród ekologicznych zagrożeń truciznami najczęściej wymienia się silnie trujące metaliczne pierwiastki ołowu, rtęci i kadmu. Wynika to z szerokiego zastosowania tych metali w różnych działach gospodarki, co zwiększa możliwość narażenia ludzi na ich trujące działanie.

### Ołów

Trujące działanie ołowiu jest dobrze udokumentowane i znane od dawna. Mimo to ciągle jeszcze wśród osób zawodowo narażonych na długotrwałe kontakty z ołowiem i jego związkami zdarzają się ciężkie, a nawet śmiertelne zatrucia. Duże zagrożenie stwarzają zawierające ołów farby i kamionkowe naczynia pokryte glazurą sporządzaną z dodatkiem soli ołowiu. Przechowywane w takich naczyniach kwaśne napoje, np. soki owocowe, były przyczyną licznych zatruc [34]. W przeszłości zatrucia ołowiem powodowane były spożywaniem napojów i potraw przechowywanych w naczyniach cynowych, bo cyna używana do ich wyrobu zawierała dużo ołowiu.

Ołów jest zawsze obecnym składnikiem powietrza, wody, gleby i naszego pożywienia (tab. 1). Wchłanianie stosunkowo drobnych ilości ołowiu zawartych w codziennym pożywieniu nie jest szkodliwe dla zdrowia, ale ilości

Tabela 1. Przykłady średnich zawartości ołowiu, rtęci i kadmu w pożywieniu [32]

Artykuł spożywczy	Średnia zawartość, mg/kg		
	ołów	rtęć	kadm
Mleko	0,02	0,009	0,001
Wołowina	0,07	0,003	0,019
Warzywa	0,10	0,003	0,020
Owoce	0,20	0,002	0,015
Ziemniaki	0,07	0,0003	0,03
Woda wodociągowa	0,009	0,0003	0,001
Ryby	0,12	0,20	0,020

Przyjęte przez WHO maksymalne dawki dzienne ze wszystkich źródeł łącznie wynoszą 0,05 mg Hg, 0,5 mg Pb i 0,075 mg Cd.

stukrotnie większe mogą wywołać chorobę. Według WHO (Światowa Organizacja Zdrowia) nie powinniśmy przyjmować z pożywieniem i wodą więcej niż 3 mg ołowiu na tydzień. Jest to dość duża ilość, bo to przecież silnie trujący pierwiastek, ale u dorosłych osób tylko ok. 10% spożywanego ołowiu przedostaje się do krwi z przewodu pokarmowego. Reszta jest wydalana. Dzieci są bardziej wrażliwe, bo absorbują z przewodu pokarmowego aż do 50% zjedanego ołowiu. Ilość ołowiu wnikającego do naszych organizmów z wdychanym powietrzem stanowi ok. 10% ilości przyjmowanej z wodą i pokarmami. Skoro nie chorujemy mimo ciągłej obecności drobnych stężeń ołowiu w naszych organizmach, to najwidoczniej istnieją mechanizmy obronne, które poniżej pewnych dawek nie dopuszczają do wystąpienia objawów zatrucia.

W latach 80. pojawiły się w medycznej literaturze doniesienia o osłabieniu umysłowej aktywności dzieci, narażonych na nieznacznie podwyższone dawki ołowiu wchłanianego z otoczenia. Doniesienia te były silnie eksponowane w prasie codziennej, ale nie znalazły potwierdzenia w późniejszych badaniach [34]. Przedtem jednak walnie przyczyniły się do powiększenia strachu przed chemią.

W latach 70. i 80. ekowojownicy głosili, że najważniejszą przyczyną zanieczyszczenia środowiska ołowiem jest motoryzacja, ponieważ w samochodach są ołowiane akumulatory, a do ich napędu używa się etyliny, czyli benzyny zawierającej ołów. Można argumentować, że ołów z akumulatorów dostaje się w końcu na wysypiska śmieci, a stamtąd do wody i gleby, ale nie jest to bardzo mocna argumentacja, ponieważ ołów ze zużytych akumulatorów jest ponownie wykorzystywany. Tak ulubiony przez ekowojowników recykling ma większe

zastosowanie w produkcji akumulatorów niż w jakiegokolwiek innej gałęzi przemysłu.

Bardzo pouczająca jest sprawa etyliny. Można by sądzić, że etylina jest bardzo poważnym źródłem ołowiu w środowisku, bo cały ołów zawarty w tym gatunku benzyny wydostaje się do atmosfery z rur wydechowych samochodów. Chodzi tu o niebagatelne ilości, bo w szczytowym okresie stosowania etyliny samochody na całym świecie emitowały do środowiska ponad 500 tys. ton ołowiu na rok. Jest to jednak tylko pozornie duża ilość, bo w glebie i wodzie na kuli ziemskiej jest ołowiu około pięćdziesiąt tysięcy razy więcej. Oznacza to, że ludzkość musiałaby przez kilkadziesiąt tysięcy lat używać samochodów napędzanych etyliną, żeby podwoić ilość ołowiu w naszym otoczeniu [35].

Są to oczywiste fakty, które jednak nie dotarły do świadomości ekowojowników, twierdzących, że motoryzacja zatruwa świat ołowiem. Pod naciskiem zaniepokojonej opinii publicznej zaczęto ograniczać używanie etyliny w samochodach. Ostatecznie jednak problem etyliny rozwiązał się z całkiem innego powodu. Ten gatunek benzyny powoduje zniszczenie katalizatorów oczyszczających gazy spalinowe i dlatego nie może być stosowany w nowoczesnych samochodach.

Zagrożenia ołowiem od dawna są przedmiotem uwagi ze strony gazet, które jak mogą starać się szerzyć strach przed tym pierwiastkiem. Nie można jednak dopuścić, żeby ekologiczna edukacja społeczeństwa opierała się tylko na gazetach. Dowodzi tego następujący wyjątek z cytowanego wcześniej artykułu w „Rzeczpospolitej”:

„Ołowiu natura nie wymyśliła, wprowadził go do środowiska sam człowiek. Dlatego też w procesie ewolucji *Homo sapiens* nie wytworzyły się mechanizmy biologiczne zabezpieczające przed penetracją tej trucizny do wnętrza organizmu. Wobec związków ołowiu nasz organizm jest bezbronny” [17].

Zabawne zaiste jest stwierdzenie, że „ołowiu natura nie wymyśliła”. Po przeczytaniu czegoś takiego ręce musieliby załamać chemik i toksykolog, biochemik i lekarz. Może czytali, ale żaden się nie odezwał, nie zaprotestował „na łamach”. Myślący człowiek nawet bez znajomości biochemii, biologii, toksykologii i medycyny musiałby sam dojść do wniosku, gdyby tylko się nad tym zastanawiał, że muszą być mechanizmy zabezpieczające przed ołowiem, bo przecież gdyby ich nie było, to nie byłoby możliwe życie w środowisku, którego jednym z naturalnych składników jest ołów.

## Rtęć

Już starożytni Rzymianie zauważyli, że niewolnicy wydobywający rtęć z kopalń na Półwyspie Iberyjskim chorują i umierają z powodu zatrucia rtęcią. Przypadki zatruczeń zdarzały się i później, nie wyłączając czasów najnowszych.

Powszechnie znana jest tragedia, jaka rozegrała się w 1956 r. w japońskim mieście Minamata. Wystąpiło tam masowe zatrucie rtęcią, spowodowane spożywaniem owoców morza poławianych w pobliżu miejsca, gdzie odprowadzano ścieki z fabryki chemicznej, w której produkowano aldehyd octowy z acetyleny metodą Kuczerową. Zachorowało wtedy ponad 100 osób, a 46 osób zmarło. Wynika stąd, że nieostrożne obchodzenie się z rtęcią jest niebezpieczne.

W codziennym życiu ludzie najczęściej stykają się z metaliczną rtęcią, bo metal ten wypełnia lekarskie termometry i w formie amalgamatu jest używany przez dentystów do wypełniania ubytków w zębach. Nie ma chyba domu, gdzie nie zdarzyło się przypadkowe stłuczenie termometru i wylanie rtęci na podłogę. Kto miał z tym do czynienia, ten wie, jak beznadziejne są próby zebrania tych maleńkich kropelek błyszczącego metalu, które umykają przed dotknięciem i kryją się pod meblami i w szparach podłogi. Dawniej nikt się tym nie przejmował, ale obecnie, w wieku histerycznej chemiofobii, zdarzają się telefony do instytutów chemicznych, gdyż ludzie pytają o radę, co zrobić z taką rozlaną rtęcią z termometru. Najlepsza rada jest taka, żeby zebrać, co się da i zapomnieć o sprawie, bo takie drobne ilości rtęci nikomu nie mogą zaszkodzić. Zupełnie inne opinie o rtęciowych termometrach wyrażane są w literaturze ekologicznej. W jednej z broszur czytamy:

„Termometry rtęciowe są o tyle niebezpieczne, że – jeśli się stłuką – uwalniają z wnętrza kuleczki „żywego srebra”. Drobiny rtęci, wrzucone np. do zlewu, poprzez ścieki dostają się do wód powierzchniowych i zatrują je. Kiedy rtęć zostanie wyrzucona do śmieci i trafi do spalarni, jej toksyczne opary przedostaną się do atmosfery” [37].

Autor tej notatki skrzętnie korzysta z okazji i przy omawianiu fatalnych skutków wyrzucania rtęci do śmieci pokazuje niebezpieczeństwa, jakie mogą powodować spalarnie śmieci. Przypominają się w tym miejscu ucichłe już na szczęście nawoływania ekowojowników do usuwania zębów z wypełnieniem amalgamatowym przed kremacją zwłok.

Okazuje się jednak, że dramatyzowanie zatrucia środowiska rtęcią jest najzupełniej pozbawione podstaw, jeśli pominąć rzadkie przypadki nagromadzenia rtęci w określonych miejscach, jak w Minamata. W skali globalnej gospodarka ludzka jest najzupełniej nieistotnym źródłem rtęci w środowisku. Prowadzi do tego wniosek prosty rachunek oparty na ilości rtęci przedostającej się do środowiska w wyniku gospodarczej działalności człowieka w porównaniu z ilością, jaka normalnie znajduje się w środowisku. Dla uproszczenia można się ograniczyć do atmosfery. Stężenie rtęci w czystym powietrzu wynosi 2,4 części na miliard [33], a roczna emisja do środowiska, wynikająca z gospodarczej działalności człowieka, wyraża się liczbą ok. 8 tys. ton/rok [38]. Ogólna masa powietrza na kuli ziemskiej wynosi  $5 \times 10^{21}$  g, a więc przy stężeniu 2,4 części na miliard w powietrzu znajduje się 10 milionów ton Hg.



Potrzeba by zatem było ok. tysiąca lat, żeby zawartość rtęci w atmosferze podwoiła się w wyniku ludzkiej działalności. W rzeczywistości czas ten byłby wielokrotnie dłuższy, bo większość rtęci zostaje w wodzie i glebie.

Trujące własności rtęci zależą od tego, z jaką formą występowania tego pierwiastka mamy do czynienia i jaką drogą rtęć dostaje się do organizmu. Rozpuszczalne w wodzie związki rtęci są bardzo silnymi truciznami, ponieważ łatwo przenikają do krwi z przewodu pokarmowego, podczas gdy metaliczna rtęć nie jest trująca, bo nie rozpuszcza się w wodzie i nie może z przewodu pokarmowego przedostać się do krwi. W dawnej medycynie kilkudziesięciogramowe dawki rtęci aplikowano pacjentom jako środki przeczyszczające [36].

Ogół ludności i władze odpowiedzialne za sanitarną ochronę społeczeństwa czerpią wiedzę o truciznach ze środków masowego przekazu, gdzie nie rozróżnia się różnych form występowania pierwiastków i mówi się po prostu, że rtęć jest bardzo groźną trucizną. Prowadzi to czasem do tak komicznych nieporozumień jak to, które w czerwcu 1998 r. wydarzyło się w Katowicach. Jak informowała telewizja w programie „Panorama” nadanym 21 czerwca, na jednym z podwórek w Katowicach dzieci bawiły się kuleczkami rtęci, znalezionej gdzieś koło śmietnika. W celu usunięcia zagrożenia wezwano straż pożarną i strażacy przybyli w pełnym rynsztunku bojowym, chronieni maskami tlenowymi. W wyniku śmiało przeprowadzonej i udanej akcji zebrano ok. pół kilograma rtęci i wywieziono gdzieś w bezpieczne miejsce. Na wszelki wypadek troje dzieci zabrano do szpitala.

Oczywiście nie jest dobrze, gdy metaliczna rtęć wala się gdzieś po podwórkach, ale w takich wypadkach wystarczyłoby zebrać tę rtęć do woreczka i wyrzucić do kosza na śmieci, skąd powędrowałaby na wysypisko nikomu nie szkodząc.

Sprawa zagrożeń metaliczną rtęcią nie jest jednak tak prosta, bo metal ten, nieszkodliwy w dużych nawet dawkach przyjmowanych doustnie, wywołuje ciężkie schorzenia, gdy dostaje się do organizmu z wdychanym powietrzem. Zatrucia drogą oddechową występują u osób, które miesiącami i latami przebywają w pomieszczeniach, gdzie rozlane są duże ilości rtęci, ukryte pod meblami i w podłodze. Tak było dawniej w starych laboratoriach chemicznych. Zatrucia są możliwe dlatego, że rtęć ma dość dużą prężność pary i w zamkniętych pomieszczeniach może pojawić się w powietrzu w stężeniach przewyższających maksymalne stężenie bezpieczne, wynoszące  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ponadto rtęć o wiele łatwiej przenika do krwi z płuc niż z przewodu pokarmowego. Prowadzi to do sytuacji pozornie paradoksalnej, bo bardzo duże ilości rtęci zażyte doustnie nie powodują objawów chorobowych, a drobne ilości przez długi czas dostające się do płuc z wdychanym powietrzem niejednokrotnie były przyczyną groźnych zatruc.

Z naciskiem trzeba podkreślić, że rtęć z termometru przypadkowo rozlana w mieszkaniu nie powinna budzić niepokoju, bo jest jej za mało do wytworzenia niebezpiecznych stężeń w powietrzu.

Związki rtęci są bardziej trujące niż związki ołowiu, ale na nasze szczęście zawartość rtęci w wodzie i w produktach spożywczych jest mniejsza niż zawartość ołowiu (por. tab. 1). Wynika to stąd, że rtęci jest w skorupie ziemskiej ok. sto razy mniej niż ołowiu. Rtęć występuje we wszystkich produktach spożywczych, ale nie powoduje zatruć, ponieważ dawki przyjmowane z pożywieniem są niższe od dawek trujących, a procesy wydalania zapobiegają nagromadzeniu się rtęci w organizmie w stężeniach niebezpiecznych. Tragedia w Minamata była spowodowana wyjątkowo dużym stężeniem rtęci w rybach spożywanych przez tamtejszą ludność. W krańcowych przypadkach znajdowano nawet 30 mg rtęci w kilogramie ryb, czyli ponad sto razy więcej od zawartości normalnie spotykanej.

Powtarzanie w tym miejscu, że trucizny przyjmowane w małych dawkach nie są truciznami nie byłoby potrzebne, gdyby nie to, że ta oczywista prawda nie znajduje dostępu do świadomości ekowojowników. Świadczy o tym rozpowszechnianie twierdzenia, że plomb amalgamatowe, stosowane w stomatologii od 150 lat, są zagrożeniem zdrowia ludzkiego. Stosowane obecnie w dentyście amalgamaty oprócz rtęci zawierają cynę, srebro i miedź. Za pomocą najczulszych metod analitycznych można stwierdzić, że bardzo małe ilości rtęci mogą się wydostawać z plomb amalgamatowych, ale są to ilości wielokrotnie mniejsze od przyjmowanych codziennie z pożywieniem. Trudno zatem zgodzić się z twierdzeniem, że plomb amalgamatowe są niebezpieczne. Nie znaleziono dotąd wypełnień dentystrycznych, które byłyby lepsze od wypełnień amalgamatowych. Mimo oczywistych dowodów nieszkodliwości plomb zawierających rtęć ekowojownicy domagali się, żeby władze sanitarne zakazały stosowania amalgamatu do wypełniania ubytków w zębach. Ich usiłowania nie powiodły się tym razem i jest to jeden z rzadkich, niestety, przypadków zwycięstwa rozsądku nad ekologiczną histerią. Próby zastraszenia społeczeństwa rtęcią w zębach nie udały się dlatego, że setki milionów ludzi od wielu lat noszą rtęć w zębach, a nie zanotowano ani jednego przypadku zachorowania z tego powodu.

### **Kadm**

Kadm nie jest tak powszechnie używany jak ołów i rtęć, ale w stosunkowo małych ilościach stosuje się go do produkcji ogniwi elektrycznych i farb. Kadm dobrze nadaje się do zabezpieczania żelaza przed korozją, podobnie jak cynk, nikiel i chrom, ale już od dawna nie jest do tego celu używany, a inne zastosowania też są ograniczane z powodu trujących własności tego metalu.

Masowe zatrucie kadmem wystąpiło w latach 50. w Japonii w pobliżu jednej z kopalń cynku, gdzie do nawadniania ryżowych pól używana była pochodząca z kopalni woda zawierająca dużo kadmu [39]. Nie są znane inne podobne przypadki. Prawdopodobieństwo zatrucia kadmem jest bardzo małe, ponieważ nie ma stwarzanych przez człowieka źródeł, które mogłyby spowodo-

wać przekroczenie bezpiecznych norm zawartości tego pierwiastka w wodzie i pożywieniu (por. tab. 1).

Późną jesienią 1998 r. rozsądny na ogół tygodnik niemiecki „Der Spiegel” podjął próbę zainicjowania kadmowej historii artykułem, którego treść dobrze oddaje następujący skrót:

„Trucizna w zębach! Badania wykazały, że dentystyczne wypełnienia leczonych zębów zawierają trujący kadm. Miliony obywateli Niemiec są nieświadome tego, że mają kadm w swoich zębach. Kadm pochodzi z gutaperki, kauczukopodobnego tworzywa, używanego do wypełniania zębów przy leczeniu kanałowym. Przeciętne wypełnienie jednego zęba zawiera 4 nanogramy kadmu. Według WHO dopuszczalna tygodniowa dawka kadmu wynosi 500 mikrogramów dla człowieka ważącego 70 kg” [40].

„Der Spiegel”, tygodnik o wielomilionowym nakładzie, opisał to zagrożenie aż na dwóch stronach, a więc dzielnie się przyczynił do szerzenia strachu przed chemią. Zawarte w tym artykule informacje są prawdziwe, ale jednocześnie jest to artykuł kłamliwy, wprowadzający czytelników w błąd przez zatajenie informacji o wielkości zagrożenia w porównaniu z maksymalną dopuszczalną dawką kadmu, jaka urzędowo uznana została za dawkę bezpieczną. „Der Spiegel” podaje odpowiednie liczby: 500 mikrogramów na tydzień jest dawką bezpieczną, a 4 nanogramy znajdują się w każdym zębie leczonym kanałowo. Zwyczajny czytelnik na ogół jednak nie wie, co to są te mikrogramy i nanogramy, nie potrafi wykonać odpowiednich przeliczeń i nie może sobie uświadomić, że dopuszczalna dawka tygodniowa dla człowieka wynosi 500 tysięcy nanogramów. Gdyby więc pacjent zjadł ten swój ząb, do którego dentysta włożył 4 nanogramy kadmu, to przyjąłby w przybliżeniu jedną stutysięczną tygodniowej dawki bezpiecznej. Albo gdyby pacjent miał sto tysięcy zębów zatrutych kadmem przez jego dentystę i gdyby te wszystkie zęby połknął, to jeszcze nie przekroczyłby ilości kadmu, jaką bezpiecznie można zjadać w ciągu tygodnia. Tego rodzaju zagrożenie nawet przy bardzo zaostzonych kryteriach bezpieczeństwa trudno uznać za godne wzmianki, a więc alarm wzniecony przez niemiecki tygodnik niepotrzebnie wzbudził obawy społeczeństwa. Jest to przykład bagatelnej sprawy podniesionej do wymiarów problemu.

Sceptyk może jednak powiedzieć, że lepiej mimo wszystko nie wkładać do zębów trucizny, jeżeli można tego uniknąć. Otóż rzecz w tym, że rozumowanie takie nie jest słuszne, bo kryje się za nim dążenie do całkowitego oczyszczenia świata z trucizn, co jest absolutnie niemożliwe. Ponadto wiadomo już od dawna, że trucizny w małych dawkach nie są truciznami. Trzeba się też zgodzić z faktem, że nie jest możliwe całkowite uniknięcie wszelkich trucizn, ponieważ żyjemy w świecie „zanieczyszczonym” w sposób naturalny, bez naszego udziału. I wcale nie należy się tego bać, ponieważ w toku ewolucji wykształciły się doskonale mechanizmy samoobrony przed truciznami wnikającymi do wnętrza żywych komórek bez przerwy i ze wszystkich stron.

## 7. CZY ZATRUWAJĄ NAS TWORZYWA SZTUCZNE?

We wrześniu 1997 r. w dzienniku „Życie” ukazał się artykuł pod złowieszczym tytułem *Trujące siatki na zakupy*. Artykuł ten jest godnym podziwu zbiorem fałszywych informacji o tworzywach sztucznych, bo prawie każde zawarte w nim zdanie zawiera błąd rzeczowy wynikający z nieznamomości chemii lub fałszywe informacje o szkodliwości powszechnie stosowanych sztucznych tworzyw. Ogólny wydźwięk tego artykułu jest taki, że tworzywa sztuczne zasługują na potępienie i należy za wszelką cenę ich unikać, bo są trujące i mogą zaszkodzić nam i naszym dzieciom. Kilka cytatów z tego artykułu pozwala zauważyć wrogi stosunek ekowojowników do tworzyw sztucznych, beztróskkie podejście do naukowej informacji i naiwność ich oskarżeń.

„Reklamówki i siatki na zakupy są zrobione z polietylenu. Do jego produkcji używany jest benzen – związek uznawany za jedną z przyczyn białaczki.

Innym tworzywem jest polistyren. Produkuje się z niego kubki do piwa i tacki na jedzenie. Polistyren jest produkowany ze szczególnie niebezpiecznej steryny. Żywność w kontakcie z polistyrenem wchłania sterynę, która przydostaje się do organizmu człowieka. Steryna jest bardzo toksyczna. Powoduje uszkodzenia chromosomów, prawdopodobnie jest rakotwórcza. Nie wydostaje się z organizmu człowieka, kumuluje się w tkance tłuszczowej. Najtoksyczniejszy ze wszystkich tworzyw jest polichlorek winylu. Do jego produkcji używa się trujących związków chloru. Gdy PCV zalega na wysypisku, chlor uwalnia się i przedostaje do gleby. A przy próbie spalenia PCV do atmosfery wydzielają się bardzo toksyczne dioksyny” [41].

Benzen nie jest surowcem do produkcji polietylenu, a polistyrenu nie robi się ze steryny, ale tak drobne błędy nie mają żadnego znaczenia dla oceny tego artykułu. Znacznie ważniejsze jest to, że przy omawianiu zagrożeń chemicznych każdy ekowojownik czuje się zobowiązany do przywołania groźby raka, bo żadna choroba nie budzi takiej grozy, jak choroby nowotworowe. A więc nic to, że benzen nie ma nic wspólnego z polietylenem, trzeba o nim wspomnieć, bo jest rakotwórczy i dlatego ma wartość propagandową w szerszym chemiofobii.

U podstaw informacji o polistyrenie leży przekonanie, że jeżeli surowiec do syntezy jakiegoś produktu chemicznego jest trujący, to automatycznie trujący musi też być końcowy produkt. Społecznym obowiązkiem chemików jest uświadamianie ludzi nie znających chemii, że wcale tak nie jest. Jednym z przykładów jest wanilina, substancja zapachowa wanilii. Wanilinę produkuje się z odpadów przemysłu papierniczego, ale można ją też otrzymać z benzenu. Mimo to naturalna wanilia i syntetyczna wanilina nie są truciznami.

Wyrażane w tym artykule twierdzenie, że styren kumuluje się w tkance tłuszczowej, jest po prostu fałszywe. Styren jest zbyt reaktywnym związkami, by mógł dłużej przebywać w żywych komórkach. Sugerując nagromadzenie się tego związku, autor podświadomie zapewne nawiązuje do dobrze znanego faktu, że chlorowane środki owadobójcze, polichlorowane bifenyle i dioksyny gromadzą się w tkankach tłuszczowych zwierząt i ludzi i rozciąga to przeświadczenie na wszelkie trucizny.

Najostrzejsze słowa krytyki autor kieruje pod adresem polichloroku winylu (PCW), bo tworzywo to ciągle zaprzęta uwagę ekowojowników i jest przez nich uważane za jedno z największych zagrożeń ludzkiego zdrowia. Przeciwnicy polichloroku winylu dobrze wiedzą, że jest to nieszkodliwe i pożyteczne tworzywo, mające zastosowanie w tysiącach wyrobów, od ram okiennych i instalacji wodociągowych do folii opakunkowych i rurek, przez które w szpitalach przepływa krew pacjentów podczas zabiegu nazywanego dializą. Dlatego w publikacjach szerzących złą sławę PCW najmocniej podkreśla się rzekome kłopoty, jakie powstają, gdy przedmioty wykonane z tego tworzywa kończą swój pożyteczny żywot i muszą być usuwane przez składowanie na wysypiskach albo spalanie. Tak samo postępuje autor cytowanego artykułu, ale popełnia przy tym dwa grube błędy. Z bardzo zasadniczych przyczyn nigdy nie następuje uwolnienie chloru, gdy PCW zalega na wysypisku, a ilość dioksyn powstających przy spalaniu PCW wbrew powszechnemu mniemaniu wcale nie jest większa niż przy spalaniu drewna albo innych materiałów organicznych [42]. Ekologiczna społeczność z największym trudem przyjmuje ten fakt do wiadomości.

Chemik, czytający tak aż do śmieszności bzdurne artykuły prasowe, uśmiecha się pobłaźliwie i milczy. Ale ktoś przecież musi protestować, i to głośno, a skutecznie protestować mogą tylko specjaliści znający się na sprawie.

Wiele interesujących wiadomości o ekologicznych problemach związanych z polichlorkiem winylu można znaleźć w książce Johna Emsleya [73].

Przedmiotem ataków ze strony radykalnych organizacji ekologicznych są wszystkie tworzywa sztuczne i ciągle słychać nawoływania do zaprzestania ich produkcji. Wyeliminowanie tworzyw sztucznych z naszego życia ograniczyłoby chemiczną produkcję o więcej niż 50%, a więc jest wspaniałym celem dla ekowojowników, zmierzających przecież do załamania przemysłowej cywilizacji. Stąd ich zaciekłość i wytrwałość, jaką wykazują w szerzeniu propagandy skierowanej przeciwko sztucznym tworzywom. Na szczęście jednak największym jak dotąd skutkiem tej kampanii jest kompromitacja organizacji proekologicznych.

Fakty jednoznacznie przemawiają na korzyść sztucznych tworzyw. Żadne badania nie wykazały ich toksyczności. Trudno wprawdzie przekonać o tym ekowojowników, bo przecież programowo negują naukowo dowiedzione prawdy, ale zwykłemu czytelnikowi wystarczy chyba odwołanie się do zdrowego rozsądku. A zdrowy rozsądek stwierdza, że różne sztuczne tworzywa stosowa-

ne są na dużą skalę od dziesięcioleci i nigdy nie zauważono ich szkodliwego działania. Zdrowy rozsądek zauważa też, że niektórzy ekowojownicy mają wykonane z syntetycznych tworzyw sztuczne szczęki, ale nie przychodzi im nawet do głowy, by zrezygnować z tego dobrodziejstwa techniki dentystycznej i przemysłowej chemii. Nie rezygnują też z picia napojów sprzedawanych w butelkach z tworzyw sztucznych, a gdy są w szpitalu, nie protestują przeciwko wprowadzaniu lekarstw do ich żył przez rurki wykonane z polichlorku winylu. Ale gdy tylko wyzdrowieją, znów zaczynają ogłaszać, że polichlorek winylu jest śmiertelnym zagrożeniem ludzkości, że jest najbardziej trującym i najbardziej niebezpiecznym ze wszystkich tworzyw produkowanych w chemicznych fabrykach i że jego produkcja i stosowanie powinny być kategorycznie i niezwłocznie zabronione.

### Trujące smoczki dla niemowląt

Jesienią 1998 r. organizacja Greenpeace zainicjowała niezwykle intensywną kampanię propagandową, nawołującą do wycofania ze sprzedaży dziecięcych zabawek i smoczków wykonanych z polichlorku winylu zmiękzonego estrami kwasu ftalowego. Polichlorek winylu jest jednym z najczęściej używanych tworzyw sztucznych. Jest to jednak mało elastyczne i twarde tworzywo, które do wielu zastosowań musi być zmiękczane przez odpowiednie dodatki. Do zmiękczania najczęściej używa się estrów kwasu ftalowego. Podstawą kampanii Greenpeace było twierdzenie, że ftalany są niebezpieczne dla zdrowia m.in. dlatego, że są rakotwórcze. Oddajmy jednak głos prasie:

„Greenpeace i inne organizacje proekologiczne twierdzą, że zabawki i smoczki mogą zabijać, gdy są wykonane z polichlorku winylu zmiękzonego ftalanami. W całej Europie i w innych częściach świata organizacje proekologiczne domagają się wprowadzenia zakazu stosowania zmiękzonego polichlorku winylu w artykułach przeznaczonych dla dzieci. Organizacje te twierdzą, że ftalany mogą wywoływać nowotwory, uszkodzenia nerek i inne choroby, przejawiające się w starszym wieku” [43–45].

Protesty przeciwko ftalanom nie mają uzasadnienia w wynikach badań naukowych, oprócz badań finansowanych przez Greenpeace. Liczne i długotrwałe studia prowadzone przez obiektywnych uczonych nie wykazały szkodliwości ftalanów dla ludzkiego zdrowia [46]. Obserwowano wprawdzie powstawanie nowotworów u niektórych zwierząt doświadczalnych traktowanych monstrualnie wysokimi dawkami ftalanów, ale wyniki tego rodzaju badań nie są już uważane za dowód rakotwórczego działania na ludzi. Jeśli jednak ktoś nie wierzy uczonym, to niech weźmie pod uwagę, że ftalany są używane od kilkadziesiąt lat i znajdują się nie tylko w smoczkach dla niemowląt, ale także w tysiącach innych wyrobów codziennego użytku, z którymi miliony ludzi

stykają się w zdrowiu i w chorobie. Na przykład butelki do napojów, różnego rodzaju folie i torby, a także rurki, wprowadzające leki do żył pacjentów podczas kroplówek, są wykonane z polichloru winylu zmiękczonego ftalanami. Zostało więc przeprowadzone kolosalne doświadczenie, w którym uczestniczyły setki milionów ludzi w ciągu kilkudziesięciu lat. Wynik tego doświadczenia jest taki, że nigdy nie zauważono żadnego przypadku zachorowania spowodowanego przez tworzywa zmiękczone ftalanami. Trzeba zatem przyjąć do wiadomości, że ftalany w tworzywach sztucznych nie są szkodliwe i że twierdzenie o ich szkodliwości jest kłamstwem. Jest to kłamstwo głoszone wbrew świadectwom naukowym i wbrew zdrowemu rozsądkowi.

Przyczyny tego kłamstwa tkwią głęboko w ideologii fundamentalistycznych ekowojowników, dla których wstrętne i szkodliwe jest wszystko, co jest sztuczne, a zwłaszcza to, co jest produktem przemysłu chemicznego. Ale nie tylko ideologia spowodowała szerzenie kłamstw o ftalanach. Drugą przyczyną, kto wie, czy nie ważniejszą, były pieniądze. Duże organizacje proekologiczne, takie jak Greenpeace, World Wildlife Fund czy Sierra Club są bogatymi instytucjami, których majątek prawie w całości pochodzi z darowizn. Dlatego ciągle urządzone są różne akcje propagandowe, mające przypominać społeczeństwu, że proekologiczne organizacje żyją i walczą o czystą przyrodę i o zdrowie prostych ludzi. Każda udana kampania, zawsze szeroko nagłośniona przez życzliwe środki masowego przekazu, zmiękcza serca obywateli i skutkuje wzmocnionym napływem pieniędzy, potrzebnych na pensje działaczy i na kolejne akcje. A czymże bardziej można zmiękczyć serca rodziców, niż wystąpieniem w obronie zdrowia niemowląt, zatrutych przez pozbawiony wszelkich skrupułów i działający bez kontroli przemysł chemiczny? O intencjach ekowojowników świadczy i to, że ich kampania „antyza-bawkowa” została rozpoczęta tuż przed świętami Bożego Narodzenia, czyli w okresie największych zakupów wszelkich prezentów. Stratedzy z Greenpeace tak wybrali termin ataku, żeby jak najbardziej zaszkodzić przeciwnikowi, czyli w tym wypadku przemysłowi tworzyw sztucznych. Trudno nie odnieść wrażenia, że troska o zdrowie niemowląt nie była najważniejszym motywem tej kampanii.

Kampania przeciwko ftalanom zakończyła się zwycięstwem Greenpeace. Początkowo nie zdołali wprawdzie przekonać miarodajnych instytucji rządowych do wprowadzenia zakazu stosowania ftalanów w artykułach przeznaczonych dla dzieci, ale zamieścili w licznych dziennikach całostronicowe ogłoszenia ostrzegające rodziców przed szkodliwością zabawek i smoczków zawierających te związki. Ogłoszenia te dotarły do tak wielu ludzi i wszystkich tak skutecznie przestraszyły, że wytwórcy wycofali z półek sklepowych wyroby zawierające ftalany. W ślad za tym w kilku krajach zachodnioeuropejskich poszły urzędowe zakazy stosowania ftalanów w wyrobach dla dzieci. Było to nie pierwsze, ale też zapewne nie ostatnie zwycięstwo ciemnoty nad nauką i zdrowym rozsądkiem [47].

Na zapytanie, czy kłamstwa tego rodzaju są szkodliwe, można odpowiedzieć, że nie przyniosły one dużych szkód. Można by nawet zgodzić się z twierdzeniem, że nigdy nie dość ostrożności, gdy chodzi o zdrowie dzieci. Nie powinno się jednak nawet takich drobnych kłamstw pozostawiać bez potępienia, a to przynajmniej z dwóch powodów. Po pierwsze, cała nasza wiedza o chronicznych zagrożeniach pochodzi z prac uczonych, którzy wykrywają i badają takie zagrożenia. Nie ma innych źródeł wiedzy o chemicznych zagrożeniach, oprócz źródeł naukowych. Dlatego więc nasze stanowisko w sprawie takich zagrożeń musi być oparte na wynikach badań naukowych, a nie na przesłankach politycznych, ideologicznych i propagandowych. Po drugie, fałszywe alarmy przynoszą szkodę, ponieważ często zmuszają do wykonywania dodatkowych badań i przez to pochłaniają fundusze, które z lepszym pożytkiem można by wykorzystać na badania rzeczywistych zagrożeń, na poszukiwanie sposobów leczenia dotąd nieuleczalnych chorób.

Zwycięstwo Greenpeace w sprawie smoczków było też zwycięstwem tzw. „zasady przezorności” (*precautionary principle*). Według tej zasady niebezpieczeństwom powinno się zapobiegać natychmiast, gdy pojawią się pierwsze alarmy o zagrożeniu, nawet bez sprawdzenia, czy alarmy te są uzasadnione. W wypadku zagrożeń chemicznych zasada ostrożności nakazuje wycofanie z użycia podejrzanych o szkodliwość substancji chemicznych. Nie jest to zasada racjonalna, a jej stosowanie powodowało już wiele zamieszania i przyniosło wymierne szkody. Najbardziej jaskrawym przykładem było wycofanie tzw. wkładek silikonowych, wykorzystywanych do poprawienia urody, a przede wszystkim do powiększania damskich biustów. Przez wiele lat miliony kobiety były szczęśliwymi nosicielkami wkładek silikonowych, ale zdarzały się skargi, których nie można uniknąć przy masowych zabiegach chirurgicznych. Pojawili się też uczeni, którzy w sądach za odpowiednią opłatą mądrze dowodzili, że silikonowe wkładki mają różne złe skutki zdrowotne. Były też głosy przeciwnie, ale zwyciężyła zasada przezorności i wkładki zostały wycofane. Później jednak szczegółowe badania bezspornie udowodniły, że była to przedwczesna decyzja, bo wkładki nie są szkodliwe. Najpierw jednak w licznych procesach sądy amerykańskie przyznały skarżącym się kobietom odszkodowania w łącznej wysokości kilku miliardów dolarów [48, 49].

## 8. SPALANIE ŚMIECI

Straszenie różnymi zagrożeniami zaowocowało już społecznymi protestami, które niekiedy osiągają tak znaczne rozmiary, że zmuszają do rezygnacji z bardzo potrzebnych inwestycji i powodują duże straty ekonomiczne. W Polsce dobrze znane są protesty wynikające z obaw przed szkodliwym działaniem pól elektromagnetycznych i przed zanieczyszczeniem powietrza przez produkty spalania śmieci. Stanowisko ekowojowników w sprawie pól elektromagnetycz-



nych, wyrażane w licznych kampaniach propagandowych skierowanych przeciwko budowie masztów radiowych oraz instalacji przekaźnikowych dla telefonii komórkowej, przyniosło naszemu społeczeństwu poważne straty materialne. Jeszcze większe szkody powstały w wyniku protestów przeciwko budowie spalarni odpadów komunalnych. W obu wypadkach protesty pogłębiły nasze zacofanie techniczne i przyczyniły się do tego, że w społecznej świadomości ugruntował się zupełnie fałszywy obraz ekologicznych zagrożeń związanych z technicznym postępem.

Z powodów, które chyba tylko oni dobrze znają, ekowojownicy są bezkompromisowymi i zażartymi przeciwnikami spalania komunalnych odpadów, czyli po prostu naszych codziennych śmieci. Każdy projekt budowy spalarni spotyka się z natychmiastowym protestem, organizowane są spotkania z mieszkańcami „zagrożonych” terenów, zbiera się listy z podpisami protestujących osób i organizuje referenda. Akcje te są, niestety, bardzo skuteczne, ponieważ ekowojowniczy agitatorzy bez najmniejszych skrupułów okłamują nieświadomych istoty sprawy obywateli i do tego stopnia ich przestraszają, że nie mają trudności ze zbieraniem podpisów na listach, które mają dowodzić, że większość mieszkańców jest przeciwna budowie spalarni. Ogólnopolskie Towarzystwo Zagospodarowania Odpadów (jest to jedna z organizacji zwalczających spalanie odpadów komunalnych) szczyci się tym, że do roku 1997 uniemożliwiło zbudowanie w Polsce 23 spalarni śmieci.

Oprócz protestów zbałamuconej ludności ekowojownicy w walce ze spalarniami wykorzystują drogę sądową, a także środki bezprawne w postaci fizycznego terroru. Na drodze sądowej kwestionuje się zgodność z prawem już wydanych decyzji zezwalających na budowę spalarni. Dobrego przykładu dostarcza ciągnąca się od lat i wciąż daleka od zakończenia budowa spalarni we wsi Osetnica w województwie dolnośląskim. W tym wypadku jednak sprawa nabrała całkiem osobliwego posmaku, bo wójt gminy Osetnica, który w 1995 r. wydał zgodę na budowę spalarni, został za to w 1999 r. postawiony przed sądem [50]. Współoskarżonym w sprawie spalarni jest także jeden z wysokich urzędników na szczeblu wojewódzkim. W swoich zeznaniach sądowych wójt opowiadał m.in. o aktach zastraszania przez wybijanie szyb w jego domu i uszkodzeniu samochodu przez wrogich spalarni ekowojowników.

Podobnie jak w innych sprawach, ekowojownicy walczący ze spalarniami bez żadnych zahamowań posługują się kłamstwami rozmaitego kalibru. Bardzo wielkim, a jednocześnie bardzo prymitywnym i łatwym do zdemaskowania kłamstwem jest twierdzenie, że w krajach przemysłowych odchodzi się od unieszkodliwiania śmieci przez spalanie. Dowodem niech będą fragmenty artykułu, jaki ukazał się w jednym z najpoważniejszych polskich tygodników.

„W Austrii i Hiszpanii od 10 lat nie powstała ani jedna spalarnia odpadów komunalnych i przemysłowych, w Belgii wprowadzono pięcioletnie moratorium na budowę nowych spalarni odpadów,

w Kanadzie w stanie Ontario wprowadzono całkowity zakaz budowy spalarni, w USA od 1985 r. odrzucono 281 projektów spalarni, w tym ponad 50 w ostatnich trzech latach” [51].

I cóż w takiej sytuacji czynią stojące w obliczu bankructwa przedsiębiorstwa budujące spalarnie śmieci? Dowiadujemy się o tym w innym miejscu tego samego artykułu:

„Budujący spalarnie nie mają wyjścia: wobec restrykcyjnej polityki ekologicznej w swoich krajach ujęcie dla tego typu technologii znajdują w Europie Wschodniej. Protesty ekologów są tu mniejsze, prawo nieskuteczne, a decydenci łatwiejsi do pozyskania” [51].

Nie wiadomo, skąd czerpał informacje autor tego artykułu, ale informacje te nie odpowiadają prawdzie. Jak to naprawdę jest ze spalaniem śmieci w różnych krajach bardziej cywilizowanych od naszego pokazuje tab. 2. Jest to

Tabela 2. Unieszkodliwianie śmieci przez spalanie w różnych państwach

Państwo	Udział śmieci spalanych, %	Dane z roku	Źródło
Austria	11	1995	[29]
	23	1996	[52]
Belgia	54	1995	[29]
Dania	48	1995	[29]
	70	1996	[52]
Francja	42	1993	[53]
	75	1996	[52]
Hiszpania	6	1995	[29]
	10	1996	[52]
Holandia	35	1995	[29]
	50	1998	[52]
Irlandia	0	1993	[53]
Japonia	75	1995	[29]
Luksemburg	75	1995	[29]
Niemcy	36	1993	[53]
	40	1996	[52]
Szwajcaria	59	1993	[53]
	80	1996	[52]
Szwecja	47	1995	[29]
USA	16	1995	[29]
Wielka Brytania	16	1995	[29]
	20	1996	[52]

bardzo pouczająca tabela, zasługująca na chwilę uwagi. Wynika z niej np., że w gęsto zaludnionych, bogatych krajach znanych z wysokiego poziomu techniki oraz długowieczności i dobrego zdrowia mieszkańców (Belgia, Dania, Francja, Japonia, Szwajcaria, Luksemburg) spalanie jest najważniejszą, powszechnie stosowaną metodą usuwania odpadów komunalnych i że liczba spalarni ciągle wzrasta. Ekowojownicy wątpiący w prawdziwość danych zamieszczonych w tej tabeli niech zechcą zauważyć, że większość zawartych w niej liczb pochodzi z broszury wydanej przez proekologiczną instytucję w Bielsku-Białej.

Więcej informacji można znaleźć w artykule Wielgościńskiego [52]. Są tam informacje niezwykle istotne dla zrozumienia technicznych i politycznych aspektów problemu spalania śmieci, ale niestety nie są rozpowszechniane przez środki masowego przekazu i znane tylko nielicznym, bo któż czytuje czasopismo „Orbital” oprócz garstki chemików? Oto kilka informacji zaczerpniętych z tego artykułu.

„W państwach Unii Europejskiej:

W chwili obecnej położono silny nacisk na wykorzystanie procesów spalania do rozwiązania problemu odpadów komunalnych.

Nie ma się co łudzić, w Unii Europejskiej został wytyczony kierunek w gospodarce odpadami i nie podlega on już żadnej dyskusji — odpady komunalne należy spalać.

Konsekwencją przyjętych ustaleń jest wzrost liczby spalarni i procentu spalanych odpadów we wszystkich państwach Unii Europejskiej.

Jeżeli rzeczywiście chcemy przystąpić do Unii Europejskiej, to musimy zastosować się do obowiązujących w tej organizacji zasad gospodarki odpadami”.

Gwoli sprawiedliwości trzeba dodać, że pozytywne informacje o zagranicznych spalarniach śmieci sporadycznie ukazują się w polskich gazetach codziennych, na przykład w „Rzeczpospolitej” znajdujemy artykuł o zaletach jednej z dużych spalarni w pobliżu Londynu [54]. Niestety, później ta sama gazeta zamieściła artykuł pt. *Wojna o śmieci*, ostro krytykujący spalanie śmieci i rozpowszechniający stereotypowe kłamstwa na temat zagrożeń wynikających z unieszkodliwiania odpadów przez spalanie [153].

Pojawia się jednak nadzieja, że polscy działacze ekologiczni zaczną powoli zmieniać swoje krytyczne nastawienie w sprawie spalania śmieci. Zapowiedź takich zmian widzę w niektórych artykułach, jakie można znaleźć w czasopismach znanych z proekologicznego nastawienia. Na przykład miesięcznik „Aura” zamieścił dwa artykuły Edwarda Garści, w których można znaleźć elementy rzetelnej oceny problemu spalarni. Szkoda tylko, że jeden z tych artykułów autor kończy słowami: [w Polsce] „odpady muszą być segregowane, zbierane i przetwarzane. Budowę spalarni zostawmy sobie na koniec”. Wnoszę stąd, że przemawiające za spalaniem śmieci własne argumenty autora jednak nie do końca go przekonały [55, 56].

Jednym z argumentów, jakie wysuwają przeciwnicy spalania odpadów, jest rzekome zatrucie atmosfery przez produkty spalania. Niezliczone publikacje ekowojowników na ten temat usiłują przerazić czytelnika strasznymi skutkami spalania śmieci. Małą zaledwie próbką litanii nieszczęść jest taki oto fragment artykułu z tygodnika „Wprost”:

„Spalarnie emitują do środowiska – nawet jeśli zainstalowano w nich najbardziej nowoczesne filtry – metale ciężkie, chloropochodne, w tym groźne dla ludzi dioksyny i furany. Z metra sześciennego spalonych śmieci powstaje 6–8 tys. m<sup>3</sup> spalin i pyłów. Z tony odpadków – ponad 300 kg wysokotoksycznego popiołu. Z kilograma smażącego się polichlorku winylu, najpowszechniejszego tworzywa sztucznego, wydziela się ponad 280 litrów żrącego chlorowodoru. Kilogram płonących poliuretanów wydziela zaś 50 litrów cyjanowodoru i jednej z najsilniejszych trucizn – kwasu pruskiego. Nie są w stanie zredukować tego najskuteczniejsze choćby filtry” [57].

Większość zdań składających się na ten fragment domaga się krytycznej analizy, ponieważ zawiera jakieś kłamstwo małe lub duże. Pierwsze zdanie, informujące o emisji niebezpiecznych substancji do środowiska, jest najbardziej kłamliwe, mimo że pozornie mówi prawdę. Jest bowiem prawdą, że dioksyny można wykryć w gazach wydobywających się z kominów spalarni, ale ich zawartość jest znikomo mała, dziesięć razy mniejsza od dopuszczalnej zawartości 0,1 ng/m<sup>3</sup> gazów odlotowych (wg normy niemieckiej [58]). Szkodliwe metale, takie jak ołów, w ogóle nie mają szans na wydostanie się ze spalarni, ponieważ występują w pyłach, które są wychwytywane przez specjalne filtry. Nowoczesne filtry eliminują ponad 99% pyłów.

W drugim zdaniu mamy przerażającą liczbę kilku tysięcy metrów sześciennych spalin, powstających z jednego metra sześciennego śmieci. Liczba ta może jednak przerazić tylko osoby nie zastanawiające się nad spalaniem. Na owe 6 do 8 tysięcy metrów sześciennych składa się kilkaset metrów sześciennych nieszkodliwego dwutlenku węgla i jeszcze mniej szkodliwej pary wodnej. Reszta to tylko powietrze, które przeszło przez palenisko i zostało tylko częściowo zużyte w procesie spalania.

Trzecie zdanie zawiera dwa kłamstwa, mimo że jest takie krótkie. Z jednej tony śmieci powstaje 100 do 200 kg popiołu, który nie stwarza żadnych problemów zdrowotnych ani ekologicznych.

Podana na końcu informacja o nieskuteczności filtrów jest najzupełniej fałszywa i świadczy o niedocenianiu możliwości współczesnej techniki. Poza tym autor udowodnił, że nieznanostwo chemii nie jest przeszkodą w publicznym i stanowczym wypowiedzianiu się na chemiczne tematy.

Jest oczywiste, że powoływanie się na prawa obowiązujące w Unii Europejskiej i na wzrost liczby spalarni na świecie nie jest równoznaczne z przed-

stawieniem dowodu, że spalarnie są nieszkodliwe dla zdrowia, że nie zatrują powietrza. Dowodów na nieszkodliwość dostarczają techniczne ekspertyzy, oparte na analizach stałych produktów spalania śmieci i gazów wydostających się na zewnątrz przez kominy spalarni. Niestety, ekowojownicy zgodnym chórem odrzucają opinie ekspertów, zwłaszcza gdy nie są one zgodne z ich własnymi poglądami, z ich głębokim przeświadczeniem. Z tego powodu nie jest możliwe przekonanie przeciwników spalania śmieci, że ich poglądy są niesłuszne. Dyskusja jest tym trudniejsza, że wśród przeciwników spalarni można znaleźć przedstawicieli władz państwowych, którzy przecież powinni wiedzieć lepiej, a przynajmniej chcieć lepiej. Wymowną ilustracją aktualnego stanowiska władz państwowych w Polsce w sprawie spalarni odpadów komunalnych jest wywiad, udzielony jednemu z miesięczników ekologicznych przez Radosława Gawlika, wiceministra ochrony środowiska, posła na Sejm RP i założyciela Forum Ekologicznego Unii Wolności. Oto kilka wyjątków z wypowiedzi pana ministra:

„U nas, niestety, spalanie staje się powoli podstawową metodą usuwania odpadów komunalnych. Tu leży problem! Zresztą często dopiero wraz z decyzją o budowie spalarni zaczynają się problemy. Trudności są z lokalizacją, bo władze napotykać na opór lokalnej społeczności, a w decyzjach dotyczących gospodarki odpadami należy uwzględniać opinię publiczną. Z drugiej strony pojawia się wiele problemów związanych z utylizacją odpadów po spalaniu.

Segregacja odpadów, recykling i składowanie pozostałości na wysypiskach będzie 3-krotnie tańsze niż budowa spalarni... Pomiar emisji ze spalarni jest bardzo utrudniony” [59].

W wypowiedziach tych znajdujemy te same elementy, które występują w propagandowych materiałach rozpowszechnianych przez ekowojowników. Mamy więc na samym początku stwierdzenie, że spalanie śmieci stwarza problemy. Pan minister stwierdza, że jednym z problemów jest opór ludności, ale nie zauważa, że opór stawia ludność otumaniona, oszukana kłamstwami agitatorów. Nie zauważa też, że jest rzeczą wręcz niemoralną powoływanie się w takich technicznych sprawach, jak spalanie śmieci, na opinie prostych ludzi, którzy mają na ten temat tylko taką wiedzę, jaką im przekazują fanatyczni przeciwnicy postępu technicznego.

Pan minister kładzie nacisk na problemy utylizacji odpadów po spalaniu, chociaż w rzeczywistości jest to bardzo drobna sprawa, zwłaszcza w porównaniu z problemami, jakie stwarzają rosnące wokół miast góry śmieci składowanych na wysypiskach. W porównaniu ze składowaniem spalanie jest radykalnym, higienicznym i tanim sposobem usuwania śmieci. Powstający po spalaniu żużel ma małą w porównaniu z surowymi śmieciami objętość, nie jest trujący i może po prostu być wysypywany na wysypisko jak gruz budowlany albo używany jako podłoże przy budowie dróg.

Następnie mamy wypowiedź fałszywie oceniającą koszt spalania w porównaniu z kosztem osławionego recyklingu i składowania na wysypiskach. W licznych publikacjach podkreśla się, że spalanie jest korzystne także dlatego, że spalarnie śmieci są po prostu elektrociepłowniami, które nie tylko unieszkodliwiają odpady komunalne, ale w dodatku wytwarzają energię elektryczną i ciepłą, wykorzystywaną do ogrzewania domów. Bardzo to obniża koszty spalania [60].

Tak zwany recykling, czyli segregowanie śmieci w celu odzyskania materiałów nadających się do ponownego wykorzystania, zdaje egzamin tylko w odniesieniu do papieru, opakowań szklanych i metali. Odzysk metali, szkła i papieru jest zresztą praktykowany od wielu lat i rządzi nim reguły opłacalności. Uporczywie lansowane przez ekowojowników segregowanie w celu oddzielenia tworzyw sztucznych jest pomysłem wyjątkowo nieudanym, bo tworzywa w odróżnieniu od papieru, szkła i metali nie nadają się do ponownego wykorzystania jako surowce przemysłowe. Dlatego po żmudnym i bardzo kosztownym wydobyciu tych wszystkich kubków po śmietanie i jogurcie ze śmieci (operacja ta nie nadaje się do zmechanizowania i musi odbywać się ręcznie) „odzyskane” tworzywa sztuczne zalegają na składowiskach i nie wiadomo, co z nimi robić.

Na koniec wreszcie jest zatroskana uwaga pana ministra, że pomiar emisji (analiza gazów odlotowych — przyp. mój) jest bardzo utrudniony. Kryje się za tym zręczna sugestia, że nie można za bardzo wierzyć tym wszystkim ekspertom, zapewniającym nas o nieszkodliwości spalarni.

Skoro jednak nie można wierzyć ekspertom, to może warto uwierzyć mieszkańcom Wiednia, którzy w centrum miasta od wielu lat mają wielką spalarnię śmieci i nie tylko nie protestują, ale nawet nie zauważają jej istnienia. Są to tacy sami ludzie, jak my, tylko że bardziej wyczuleni na prawdziwe problemy czystości środowiska, a ich kraj jest bardziej czysty niż nasz. Może więc warto pójść za przykładem wiedeńców? W Polsce nie jest to jednak możliwe, bo wiedeńska spalarnia jest w samym środku miasta, a nasze przepisy wymagają, żeby spalarnie były oddalone co najmniej o 500 m od domów mieszkalnych [51]. Nie znający się na rzeczy prawodawcy założyli, że spalanie śmieci pociąga za sobą zagrożenia zdrowotne i przesadnie ostrożnym zarządzeniem uwiarygodnili protesty ekowojowników.

Pod koniec drugiego tysiąclecia niewiara w opinie ekspertów od spalania jest po prostu śmieszna, tak samo jak śmieszne jest przypuszczenie, że technika XX w., która wyprawiła człowieka na Księżyc, stworzyła radio, telewizję i komputery, w niewiarygodnym wręcz stopniu ułatwiła podróże międzykontynentalne, wyeliminowała ospę i paraliż dziecięcy oraz rozwiązała wiele innych, trudnych problemów, nie potrafi bezpiecznie spalić kupy śmieci.

Trudno oprzeć się wrażeniu, że protesty ekowojowników, tak całkowicie ignorujące aktualny stan techniki spalania, oparte są na wspomnieniach z dawnych lat, kiedy to częstym zjawiskiem wokół miast były tłące się wysypiska

miejskich odpadów. Takiemu spalaniu śmieci towarzyszyły gęste, duszące i trujące dymy, a emisja dioksyn z takich pożarów była nawet większa (z powodu niższej temperatury) niż przy spalaniu drewna w domowych kominkach i w miliardach palenisk, przy których ludzie grzeją się i gotują swoje posiłki w biednych krajach.

## 9. SUBSTANCJE RAKOTWÓRCZE

Z powodu wieloletniego, upartego i nachalnego straszenia chemią powszechny jest obecnie pogląd, że przemysł chemiczny powoduje zagrożenie ludzkiego zdrowia, czego jednym z objawów ma być wzrost zachorowań na nowotwory [68]. Pogląd ten nie jest prawdziwy i jest pozostałością z czasów do połowy XX w., kiedy to przemysłowe zanieczyszczenia wody i powietrza osiągnęły katastrofalne rozmiary, a w fabrykach nie były stosowane prawie żadne środki ostrożności do ochrony pracowników przed niebezpiecznymi substancjami. Obawy opartych na warunkach z dawnych lat nie można jednak bezkrytycznie przenosić na czasy obecne, bo żyjemy teraz w całkiem innym świecie. Rozwój nauki i techniki zaowocował m.in. tym, że ludzie żyją teraz o kilkadziesiąt lat dłużej niż 100 lat temu. Spada też liczba zachorowań na nowotwory. Można o tym przeczytać np. w dzienniku „Rzeczpospolita”, gdzie w roku 1998 zamieszczono następującą informację:

*Choroby nowotworowe w odwrocie. Lata dziewięćdziesiąte mogą zapoczątkować w światowej onkologii trwały spadek zachorowalności na raka. Największy sukces odniosły Stany Zjednoczone, gdzie po raz pierwszy zmniejszyła się liczba zgonów z powodu chorób nowotworowych [61].*

Mnóstwo interesujących informacji o zagrożeniach nowotworami można znaleźć w „Wiadomościach Chemicznych”, w artykule, którego jednym z autorów jest profesor Bruce N. Ames, światowy autorytet w sprawie wywoływania nowotworów przez związki chemiczne [10].

Przez wiele lat przy ostrzeganiu ludności przed substancjami rakotwórczymi wprowadzanymi przez człowieka do środowiska opierano się na badaniach wykonywanych na zwierzętach, najczęściej na gryzoniach, którym podawano duże, bliskie toksycznych dawki substancji podejrzanych o rakotwórczość. Gdy stwierdzano powstawanie nowotworów u choćby najmniejszej liczby badanych zwierząt, nawet jeśli wymagało to monstrualnie dużych dawek, na podstawie hipotezy liniowej substancję uznawano za rakotwórczą także w małych dawkach i automatycznie zakładano, że może wywoływać nowotwory u ludzi. W kręgach ekologicznych jeszcze teraz popularne jest twierdzenie, że nawet jedna cząsteczka związku rakotwórczego może wywołać chorobę nowotworową. Z powodu takich poglądów podejmowane były kroki zmierzające do całkowitego wyeliminowania ze środowiska związków chemicz-

nych podejrzewanych o wywoływanie nowotworów. W USA np. od 1958 r. obowiązuje wspomniana wcześniej „klauzula Delaney’a”, według której żywność nie może zawierać nawet najmniejszych ilości związków chemicznych wywołujących nowotwory w doświadczeniach na zwierzętach. Obecnie senat USA przygotowuje się do uchwalenia ustawy znoszącej klauzulę Delaney’a [62]. Więcej na ten temat można znaleźć w Internecie [63].

Wśród specjalistów przeważa obecnie pogląd, że rakotwórcze działanie dużych dawek, stwierdzone w badaniach na zwierzętach, nie może być podstawą przewidywania rakotwórczości w małych dawkach. Przemawia za tym choćby to, że według metody dużych dawek rakotwórcze działanie wykazuje ok. 60% wszystkich zbadanych dotychczas substancji naturalnych i syntetycznych. Zbadano np. rakotwórczość 26 związków chemicznych występujących w palonej kawie i okazało się, że 19 z nich wywołuje nowotwory u doświadczalnych gryzoni [10]. Związki chemiczne uznawane za rakotwórcze według testów na zwierzętach występują w różnych owocach jadalnych, np. w ananasach, bananach, gruszkach, grejpfrutach, malinach, pomarańczach, i w jarzynach, takich jak bakłażany, sałata, rzepa [64]. Gdyby rośliny te były obecnie wynalezionymi produktami chemicznych fabryk, to przy aktualnie obowiązujących przepisach nie miałyby najmniejszych nawet szans na dopuszczenie do obrotu handlowego. Powszechność występowania związków rakotwórczych w jadalnych roślinach jest nadzwyczaj mocnym dowodem nieszkodliwości małych dawek.

Kiedy już w świadomości urzędników utrwali się nowa interpretacja rakotwórczości ocenianej według testów na zwierzętach, znacznie się zmniejszy liczba związków chemicznych, które obecnie tylko dlatego są uznawane za niebezpieczne, że w dużych dawkach wywołują nowotwory u zwierząt. Zmniejszy się też zamieszanie wywoływane przez powtarzające się ciągle alarmy, że coś tam jest szkodliwe, bo rakotwórcze.

Bardzo pouczającego przykładu fałszywego i tragicznego w skutkach alarmu dostarczyło nawoływanie do rezygnacji z chlorowania wody pitnej w wodociągach. Nowoczesne metody analityczne pozwalają na stwierdzenie, że chlorowana woda wodociągowa zawiera chloroform, związek oficjalnie uznany za rakotwórczy na podstawie doświadczeń na zwierzętach. Chloroform występuje wprawdzie w owocach cytrusowych oraz w innych roślinach jadalnych i nikomu nie szkodzi, ale podnosiły się głosy, żeby nie narażać ludności na jego rakotwórcze działanie i zrezygnować z chlorowania wody wodociągowej. Organizacją najbardziej energicznie występującą przeciwko chlorowaniu wody jest Greenpeace. W materiałach rozpowszechnianych przez Greenpeace sprawa jest stawiana jasno i stanowczo:

„Konieczna jest rezygnacja z używania chloru do dezynfekcji wody pitnej. Działanie chloru na organiczne substancje znajdujące się w wodzie prowadzi do powstawania rakotwórczych związków, między innymi chloroformu. Spożywanie chlorowanej wody jest przyczyną licznych chorób nowotworowych i chorób serca” [67].



Wysuwając takie żądanie, ekowojownicy nie brali pod uwagę, że chlorowanie jest najbardziej skuteczną i najczęściej stosowaną metodą dezynfekcji wody w wodociągach i w publicznych basenach kąpielowych. Surowa woda jest nośnikiem bakterii chorobotwórczych, powodujących takie choroby, jak cholera, dur brzuszny, biegunka, żółtaczką i wiele innych. Wiadomo, że cholera nie występuje w krajach, gdzie powszechnie stosuje się chlorowanie wody. Dzięki bakteriobójczym własnościom chloru możemy bezpiecznie pić wodę z kranu i kąpać się w przepelnionych ludźmi basenach.

Tragiczne skutki zaniechania dezynfekcji wody chlorem objawiły się w Peru, gdzie zbałamucone przez ekowojowników władze sanitarne w 1991 r. zrezygnowały z chlorowania wody wodociągowej. Zaowocowało to prawie natychmiastowym wybuchem poważnej epidemii cholery, w wyniku której zachorowało ponad milion ludzi, a 20 tysięcy zmarło [65, 84].

Ocenia się, że w biednych krajach brudna woda jest przyczyną ok. 80% wszystkich zachorowań i powoduje każdego dnia śmierć 25 tysięcy dzieci. Trudno wobec tego zrozumieć, jak w takiej sytuacji Greenpeace może nawoływać do rezygnacji z chlorowania wody, przecież ma to posmak nawoływania do ludobójstwa.

Współodpowiedzialność za epidemię w Peru ponosi amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA, Environment Protection Agency). Jest to bardzo prestiżowa, państwowa instytucja, ale niestety znana jest ze zbyt pochopnych postanowień. W wypadku chlorowania wody błąd EPA polegał na uznaniu za prawdziwe zagrożenie rakiem przez chloroform obecny w chlorowanej wodzie. O rakotwórczym działaniu chloroformu miały świadczyć doświadczenia na gryzoniach, którym przez wiele lat podawano nieprawdopodobnie wysokie dawki tego związku. Nie ma żadnych absolutnie wskazówek epidemiologicznych świadczących o wywoływaniu raka przez chlorowaną wodę. Kto nie wierzy świadectwom uczonych, musi przynajmniej przyjąć do wiadomości, że już od kilkudziesięciu lat niezliczone miliony ludzi piją chlorowaną wodę i nikt z tego powodu nie zachorował, a równie niezliczone miliony zachorowały przez picie brudnej wody.

W sprawie chlorowania wody zwyciężył jednak rozsądek, bo tylko chlorowanie zapewnia tanią wodę wolną od bakterii i dzięki temu chroni nas przed epidemiami. Proponowane w zamian ozonowanie nie przyjęło się w dużej skali, bo ozon wprawdzie zabija bakterie, ale w przeciwieństwie do chloru szybko znika z wody i nie chroni jej przed wtórnym zakażeniem w sieci wodociągowej. Gdyby nie metoda dużych dawek i hipoteza liniowa, to nie byłoby tego zamieszania z chlorowaniem wody, bo nikt nie mógłby uznać chloroformu za niebezpieczną substancję rakotwórczą [65–67].

### Urzędowe kryteria rakotwórczości

Rysujące się obecnie zmiany kryteriów oceny rakotwórczości nie dotarły jeszcze do świadomości urzędników i dlatego różne niegroźne związki chemiczne znajdują się na urzędowych listach substancji stwarzających zagrożenie dla

zdrowia i życia. Jedna z takich list została opracowana w Ministerstwie Zdrowia i Opieki Społecznej [69]. Jest to obszerne opracowanie o objętości przekraczającej 270 stron dużego formatu. Na stronie 19 znajdujemy kryteria, na podstawie których substancje klasyfikuje się jako rakotwórcze. Oto dosłowny fragment tego opracowania:

*Uwzględniając aktualny stan wiedzy, substancje rakotwórcze podzielono na trzy kategorie:*

*Kategoria 1*

*Substancje o udowodnionym działaniu rakotwórczym dla człowieka. Są to substancje, dla których istnieją wystarczające dowody wskazujące na związek przyczynowy pomiędzy narażeniem człowieka na te substancje a powstaniem raka.*

*Kategoria 2*

*Substancje, które powinny być rozpatrywane jako rakotwórcze dla człowieka. Są to substancje, dla których istnieją wystarczające dowody pozwalające na przyjęcie założenia, że narażenie człowieka na te substancje może w rezultacie prowadzić do powstania raka. Na przyjęcie takiego założenia pozwalają dane uzyskane w oparciu o:*

- odpowiednie, długoterminowe badania na zwierzętach,
- inne istotne informacje.

*Kategoria 3*

*Substancje o możliwym działaniu rakotwórczym na człowieka. Są to substancje, co do których dostępne informacje nie pozwalają na przeprowadzenie zadowalającej oceny. Istnieją dla nich pewne dowody pochodzące z odpowiednich badań na zwierzętach, ale są one niewystarczające, aby umieścić te substancje w kategorii 2.*

Powyższe kryteria klasyfikacji są szeroko i ze znanstwem zagadnienia rozwinięte i uzupełnione na stronach 20 i 21 cytowanego Dziennika Ustaw. Możemy się jednak ograniczyć do krytyki przytoczonego fragmentu, żeby zwrócić uwagę na szkodliwe skutki takiego podejścia do substancji rakotwórczych. Krytykę można zawrzeć w następujących punktach:

1. Wszystkie substancje należące do kategorii 1, 2 i 3 nazwano rakotwórczymi, podczas gdy naprawdę rakotwórcze są tylko substancje należące do kategorii 1. Nie wolno używać takich sformułowań, jak „narażenie człowieka na te substancje może doprowadzić do powstania raka”, ponieważ to samo może się odnosić także do wszystkich związków chemicznych, które jeszcze nie były badane na rakotwórczość. U podstaw zaliczania substancji do kategorii 2 i 3 leży wywoływanie nowotworów u zwierząt traktowanych niewiarygodnie dużymi dawkami testowanych substancji. Wyniki takich badań nie są miarodajne i nie mogą być podstawą uznawania substancji za rakotwórcze [10].

2. Ostrzeżenie przed substancjami, których rakotwórcze działanie na ludzi nie zostało udowodnione, nie służy ochronie zdrowia ludzi, a tylko wznie-

caniu strachu przed wszystkim, co chemiczne. Niepotrzebne alarmy zakłócają działalność gospodarczą i powodują wielomilionowe straty, jak podczas wspomnianej wcześniej histerii jabłkowej w USA.

3. Nieuzasadnione alarmy są wodą na młyn ekowojowników, którzy nie pominą żadnej okazji, by nas straszyć kolejnymi zagrożeniami, bo w ten sposób mogą powodować zaburzenia gospodarki i przyspieszać upragniony przez nich koniec naszej cywilizacji. Nie trzeba tej destrukcyjnej działalności wspomagać urzędowymi listami substancji rzekomo rakotwórczych.

4. Urzędowe zaklasyfikowanie substancji do czynników rakotwórczych automatycznie pociąga za sobą mniej lub bardziej uciążliwe regulacje prawne. Należy tu m.in. obowiązek rejestrowania znajdujących się w miejscach pracy substancji uznanych za niebezpieczne. Wśród rakotwórczych substancji wymienionych w Dzienniku Ustaw występują aldehydy mrówkowy i octowy oraz wspomniany już chloroform. Umieszczanie aldehydów mrówkowego i octowego wśród niebezpiecznych substancji rakotwórczych jest szczególnie śmieszne, bo aldehydy te są normalnymi składnikami piwa, wina i ludzkiej krwi. Nie wiadomo, czemu służy obowiązek rejestracji i czy choć w jednym przypadku przyczynił się do uratowania ludzkiego zdrowia. Na pewno jednak do ochrony zdrowia nie przyczyni się brak na omawianej liście rakotwórczych pyłów z drewna bukowego i dębowego, które są znaną przyczyną nowotworów nosa u pracowników zatrudnionych przy obróbce drewna [81].

### Nawozy sztuczne i azotany w roślinach jadalnych [73]

Do szczególnie ulubionych przez ekowojowników środków walki ze społeczeństwem należy straszenie azotanami. Po klęsce, jaką ekowojownicy ponieśli, próbując wymusić w USA wprowadzenie zakazu stosowania azotanów do konserwowania mięsa, główne uderzenie jest skierowane na azotany w wodzie pitnej i w roślinach.

W ekowojowniczych publikacjach problem azotanów zwykle wiązany jest z problemem nawozów sztucznych. Są one często przeciwstawiane nawozom organicznym, takim jak kompost i zwierzęce odchody. Nie wiadomo nawet, czego ekowojownicy nienawidzą bardziej, nawozów sztucznych, czy azotanów. W każdym razie częściej i więcej słyszy się o nawozach. Organizacje ekologiczne prowadzą szeroko zakrojoną akcję propagującą tzw. rolnictwo ekologiczne, zwane też biodynamicznym lub organicznym. Naczelną cechą tego rolnictwa jest całkowite zaniechanie stosowania nawozów sztucznych i zastąpienie ich nawozami organicznymi, a wśród nich ekskrementami zwierzęcymi, nie wyłącza-  
jąc ludzkich. Głoszony jest pogląd, że rośliny uprawiane na nawozach naturalnych są dla nas najzdrowsze. Trudno jednak zrozumieć, dlaczego warzywa wyrosłe na ekskrementach mają być bardziej wartościowymi składnikami naszego pożywienia od warzyw, które zbiera się z pól zasilanych nawozami sztucznymi. Przecież każde dziecko uczy się w szkole na lekcjach biologii, że rośliny po-

bierają z gleby tylko składniki nieorganiczne, niezależnie od tego, czy są zasilane nawozami mineralnymi, czy organicznymi. Nawozy organiczne, te wszystkie komposty, gnojówki i oborniki, nie mają dla roślin żadnej szczególnej wartości poza tym, że zasilają glebę w azot i fosfor, dwa pierwiastki niezbędne do życia roślin. Wpływu obornika i kompostu na strukturę gleby nie trzeba przeceniać, bo przecież w krajach pustynnych na Półwyspie Arabskim, które stać na używanie odsolonej wody morskiej do nawadniania pól, zbiera się bogate plony z pozbawionych próchnicy piasków pustyni zraszanych wodą z dodatkiem sztucznych nawozów.

Najbardziej fatalny jest jednak pogląd, że ludzkość mogłaby się wyżywić bez nawozów produkowanych przez fabryki chemiczne. Ekowojownicy zupełnie ignorują to, że w czasach, gdy nie było sztucznych nawozów, wydajność plonów rolnych była wielokrotnie niższa od uzyskiwanej obecnie. Tylko dzięki sztuczным nawozom może teraz żyć na Ziemi 6 miliardów ludzi i nie są już znane klęski głodowe, jakie występowały w ubiegłych wiekach [71].

Zarzuty stawiane przez ekowojowników nawozom sztucznym w największym stopniu odnoszą się do nawozów azotowych. Nawozy te zasilają glebę w niezbędny dla roślin azot i według ekowojowników są najważniejszym źródłem azotanów w glebie. Nie jest to prawdą, bo azotany są naturalnym produktem, wytwarzanym przez bakterie z innych związków azotu obecnych w glebie. Zawartość azotanów w glebie bardziej zależy od intensywności nawożenia niż od rodzaju nawozu. Nie może być żywej gleby bez bakterii i bez związków azotu, a więc nie może być gleby bez azotanów. Z tego powodu nie może być roślin bez azotanów, bo azotany łatwo przechodzą do tkanek roślinnych. Nie powinno to jednak budzić naszych obaw, bo azotany nie są trujące. Świadczą o tym ich wysokie dopuszczalne stężenia w produktach rolnych. Na przykład w Polsce minister zdrowia i opieki społecznej zdecydował, że najwyższa dopuszczalna zawartość azotanów w sałacie wynosi 2 g/kg. Jest to mniej więcej tyle, ile zwykle dodajemy do potraw soli kuchennej. Pan minister zarządził jednocześnie, że w takich roślinach, jak marchew lub pomidory, dopuszczalna zawartość azotanów jest prawie dziesięć razy mniejsza. Tab. 3, mimo że ma wagę aktu prawnego, nie może być poważnie traktowana, ponieważ zawiera dwa duże błędy. Po pierwsze, tytuł tabelki sugeruje, że azotany w roślinach pochodzą z azotanów stosowanych przy uprawie, czyli z nawozów mineralnych. Jest to poważny błąd rzeczowy, a także błąd taktyczny, bo dzięki tej tabelce ministerstwo udziela urzędowego poparcia przeciwnikom stosowania nawozów mineralnych, czyli przeciwnikom nowoczesnego rolnictwa. Po drugie, podzielenie roślin na kategorie pod względem dopuszczalnych zawartości azotanów sugeruje, że są azotany gorsze i lepsze. Te w cebuli mogą być uważane za bardziej niebezpieczne, bo ich zawartość może wynosić co najwyżej 250 mg/kg, a te w szpinaku są według tej tabelki mniej groźne, skoro może ich być aż 2000 mg/kg. Jeśli tabelka ta ma na celu ochronę zdrowia ludzi, to wystarczyło zamiast niej podać maksymalną dopuszczalną zawartość azotanów, jednakową dla wszystkich warzyw.

Tabela 3. Najwyższe dopuszczalne pozostałości azotanów stosowanych przy uprawie roślin, które mogą znajdować się w roślinnych środkach spożywczych [72]

Produkt	Dopuszczalna zawartość azotanów w mg NaNO <sub>3</sub> /kg
Sałata, rzodkiewka, burak, rzepa, kalarepa, szpinak, koper	2000
Kapusta, szczypior	1000
Marchew, pietruszka, ogórek, kalafior, por, seler, czosnek	500
Pomidor, ziemniak, cebula, papryka, fasola	250

### Środki konserwujące żywność

Do podstawowych kanonów ekologicznej wiary należy twierdzenie, że syntetyczne dodatki do żywności są szkodliwe i należy ich unikać [31]. Dlatego ekowojownicy od lat prowadzą uporczywą kampanię przeciw dodawaniu do żywności związków organicznych, które zapobiegają rozwojowi bakterii i grzybów. Związki te są potocznie nazywane konserwantami. Propagandowa akcja, której ślady znajdujemy w każdej niemal publikacji na tematy związane z żywnością i na opakowaniach artykułów żywnościowych, przyniosła już wyraźne skutki w postaci negatywnego nastawienia konsumentów wobec wszystkich nowoczesnych metod zabezpieczania żywności przed zepsuciem. Ekowojownicy nie chcą jednak zauważyć, że dzięki konserwantom mamy obecnie żywność tańszą, lepszą i zdrowszą niż w dawnych latach, gdy nie umiano jej chronić przez odpowiednie dodatki.

Często słyszymy, jak w radiu i telewizji przejęci swoją rolę prezenterzy ze wstrętem wymawiają słowo „konserwanty” i gorąco namawiają nas, byśmy jedli tylko żywność nie przetworzoną, starannie czytali napisy na opakowaniach i nigdy nie kupowali artykułów spożywczych, gdy na opakowaniu jest informacja, że produkt zawiera konserwanty. Dodawanie do żywności substancji konserwujących jest jednak faktem i jest konieczne do ochrony ludzkiego zdrowia. Dlatego potrzebne jest rozwianie aury groźnej tajemniczości, jaką wokół konserwantów roztaczają umieszczane na opakowaniach artykułów spożywczych symbole w rodzaju E250, E331 i inne podobne.

Najstarszym środkiem konserwującym mięso jest sól kuchenna. Już hiszpańscy rybacy, którzy na wiele lat przed Kolumbem masowo poławiali ryby w północnozachodnim Atlantyku u wybrzeży Ameryki Północnej, przywozili swoją zdobycz w postaci zasolonej. Sól działa konserwująco, ponieważ w wysokich stężeniach hamuje rozwój bakterii i pleśni. Tę samą rolę odgrywają obecnie organiczne związki chemiczne, które wywierają działanie ochronne

w małych stężeniach i przez to nie psują smaku żywności, w przeciwieństwie do soli. Najczęściej używanymi konserwantami hamującymi rozwój bakterii i pleśni są organiczne związki naturalne, takie jak kwasy benzoesowy, salicylowy i sorbowy. Są to związki najzupełniej nieszkodliwe, np. u ludzi trujące działanie kwasu benzoesowego objawia się dopiero przy dawkach powyżej 50 g [74]. Związkami syntetycznymi są antyutleniacze, czyli substancje zapobiegające psuciu się żywności z powodu utleniania pod działaniem powietrza. Substancje te umożliwiają bezpieczne przechowywanie żywności przez dłuższy czas, co znacznie przyczyniło się do obniżenia ceny artykułów spożywczych. Nie trzeba się bać konserwantów, bo stosowanie dodatków konserwujących jest ściśle kontrolowane przez powołane do tego instytucje państwowe i żaden dodatek do żywności nie zostaje dopuszczony do obrotu bez przekonywających dowodów jego nieszkodliwości.

Konserwantami od dawna stosowanymi w przemyśle mięsnym są sole kwasu azotowego(V) i azotowego(III). Dodawanie azotanów ma bardzo istotne znaczenie dla naszego zdrowia, bo chroni mięso przed bakteriami wytwarzającymi tzw. jad kiełbasiany. Jest to śmiertelnie groźna trucizna, która spowodowała liczne zgony ludzi spożywających źle zabezpieczone wyroby mięsne, przechowywane w warunkach beztlenowych. Nie zauważono natomiast żadnych złych skutków zdrowotnych spowodowanych przez obecność azotanów w mięsie, mimo że miliony ludzi od wielu lat spożywają wyroby mięsne konserwowane azotanami.

Obecne nawoływania ekowojowników do walki z azotanami są pozostałością po latach 70., kiedy to konsumentkie organizacje w USA, zbałamuczone przez agitatorów „ekologicznych”, domagały się eliminacji azotanów z produktów mięsnych. Ekowojownicy uzasadniali swoją akcję twierdzeniem, że azotany są rakotwórcze. Czasy te minęły i obecnie mamy już pewność, że azotany rakotwórcze nie są.

Przeświadczenie o rakotwórczej aktywności azotanów jest wynikiem nadmiernie uproszczonej interpretacji następujących faktów naukowych, omawianych w elementarnych podręcznikach:

- azotany(III) powstają przez redukcję azotanów(V);
- w reakcji azotanów(III) z aminami drugorzędowymi w obecności kwasów powstają N-nitrozoaminy;
- drugorzędowe aminy występują w żywych komórkach;
- nitrozoaminy są rakotwórcze.

Rozumując naiwnie, można z tych faktów wyprowadzić poprawny formalnie wniosek, że rakotwórczość azotanów nie ulega wątpliwości, bo ma uzasadnienie w prostych reakcjach chemicznych. Problem polega jednak na tym, że reakcje nitrozowania amin nie zachodzą w żywych komórkach i dlatego azotany nie są rakotwórcze. Tak więc najprostsza wiedza nie zawsze jest źródłem prawdy. W latach 70. rząd USA wydał miliony dolarów na ustalenie

prawdy w sprawie rakotwórczości azotanów. Był to poważny problem, bo wycofanie azotanów nieuchronnie musiałyby doprowadzić do zachorowań spowodowanych jadem kiełbasianym.

Brak rakotwórczego działania udowodniono w doświadczeniach na szczurach i chomikach, którym podawano przez długi czas ogromne dawki azotanu(III) sodu. Początkowo wydawało się, że doświadczalne zwierzęta wykazują większą od normalnej zachorowalność na niektóre nowotwory, ale ostatecznie sprawa wyjaśniła się po dokładnej analizie wyników sześcioletnich badań. Uznano, że wyniki te nie pozwalają na stwierdzenie, że azotany są rakotwórcze w małych dawkach u ludzi. Jedną z przyczyn takiej konkluzji było to, że ślady działania rakotwórczego były zauważalne tylko wtedy, gdy zwierzętom podawano dawki azotanów równoważne dawkom, jakie przyjmowałby człowiek zjadający dziennie 200 kg mięsa konserwowanego azotanami [70]. Obecnie sprawa azotanów w mięsie całkowicie ucichła, ale azotanami w marchewce wciąż straszy się matki niemowląt.

Nawoływania do rezygnacji z konserwantów i spożywania tzw. „żywności ekologicznej” nie mają więcej uzasadnienia niż żydowskie reguły koszerności. Żydzi jednak nie narzucają swoich przekonań innym, w przeciwieństwie do ekowojowników, którzy chcieliby życie wszystkich ludzi ukształtować według własnych przekonań.

### Azbest

W sprawie azbestu nie ma w piśmiennictwie istotnych kłamstw ekologicznych. Mineral ten, powszechnie do niedawna używany w budownictwie i wielu innych gałęziach gospodarki, jest niebezpieczną substancją rakotwórczą, wywołującą nieuleczalne nowotwory płuc. Ocenia się, że w ciągu ostatnich stu lat zmarło na raka kilkadziesiąt tysięcy osób, które w swoich miejscach pracy narażone były na wieloletnie kontakty z azbestem [75].

Zagrożenie zdrowia przez azbest było znane już starożytnym Rzymianom [76], ale działanie rakotwórcze zostało rozpoznane dopiero w połowie XX w. [77]. Przyczyną opóźnienia jest niemożność wczesnego rozpoznania choroby, bo pierwsze oznaki występują nie wcześniej niż po 15 latach od pierwszego zetknięcia z azbestem. Bardzo to utrudniło powiązanie choroby z jej przyczyną. Nowotwory są wywoływane przez włókienka azbestu przedostające się do płuc z wdychanym powietrzem. Za niebezpieczne uznaje się stężenie przekraczające 400 włókienek/m<sup>3</sup>.

Stosowanie azbestu zostało obecnie zakazane lub znacznie ograniczone, a więc problem ten powoli przestaje być aktualny. Tym niemniej trwają dalej dyskusje w sprawie zagrożeń, stwarzanych przez małe i bardzo małe stężenia włókienek azbestowych w powietrzu. Przy dążeniu do absolutnej czystości środowiska dyskusje te nigdy się nie skończą, bo niewielkie stężenia azbestowych włókien wykrywa się nawet w czystym powietrzu i nie ma żadnej

możliwości eksperymentalnego udowodnienia szkodliwości lub nieszkodliwości bardzo małych stężeń.

Podobnie jak w innych wypadkach zanieczyszczenia środowiska daje się zauważyć przesadne reagowanie władz na problemy powodowane przez azbest w naszym otoczeniu. Jak zwykle, przesada wyrządziła więcej złego niż dobrego. Tak było na przykład z azbestem w budynkach szkolnych. Azbest był dawniej używany w budownictwie do izolacji cieplnej i można go jeszcze teraz spotkać w licznych budynkach. Jest on tam ukryty pod warstwami tynku i nie jest niebezpieczny, bo nie może przenikać do powietrza. Tym niemniej w USA i w innych krajach zarządzono usuwanie azbestu z budynków szkolnych, a to dopiero spowodowało zagrożenie, bo przy rozbijaniu murów obłoki azbestowych pyłów unosiły się w powietrze. W Polsce jednym z przykładów nadmiernej reakcji władz było przymusowe usuwanie tak zwanych siatek azbestowych z laboratoriów chemicznych. Nie było to potrzebne, bo nie jest znany ani jeden przypadek nowotworu spowodowanego przez te laboratoryjne siatki. Raczej należało dążyć do usunięcia gazowych palników, bo te spowodowały niezliczone pożary w chemicznych laboratoriach.

W Polsce poważniejszym problemem jest usuwanie resztek azbestu z terenów pozostałych po przemysłowych zakładach, które produkowały wyroby azbestowe do wprowadzenia zakazu w 1998 r. [106]. Koszty likwidacji zagrożeń szacowane są na wiele milionów złotych, z czego można wnosić, że planuje się usunięcie azbestu do ostatniego włókienka. Tymczasem azbestowe odpady można po prostu wywieźć na dowolne wysypisko śmieci, bo nie ma możliwości, żeby włókienka azbestu wznosiły się stamtąd w powietrze i zagrażały zdrowiu. Nie ma też zagrożenia ze strony wyrobów azbestowo-cementowych, takich jak płyty eternitowe używane dawniej do pokrywania dachów. W wypadku azbestu, podobnie jak w sprawach innych zagrożeń ekologicznych odrobina rozsądku nic nie kosztuje, a może przynieść ogromne oszczędności.

## 10. EKOWOJOWNIKÓW ŚWIĘTA WOJNA Z CHLOREM

Ekowojownicy, na wielu frontach prowadzący swoją wojnę z postępem naukowym i technicznym, w 1991 r. wyruszyli do boju z chlorem. Organizacja Greenpeace oficjalnie postanowiła, że jedyną bezpieczną formą chloru jest chlorek sodu, a wszystkie jego związki organiczne i sam chlor w postaci wolnej są niebezpieczne dla życia i niezwłocznie powinny być wyeliminowane z powierzchni Ziemi. W broszurach wydawanych przez Greenpeace znajdujemy np. takie śmiało wypowiedzane twierdzenia [78]:

„Nauka popełniła dwa grzechy śmiertelne. Jednym z nich było rozszczepienie atomu, a drugim rozszczepienie soli kuchennej.

Przyroda starannie unika wykorzystania chloru do syntezy składników żywych komórek”.



Są to absurdalnie nonsensowne twierdzenia, zawierające jedno z największych kłamstw, jakie zostały kiedykolwiek wypowiedziane na tematy chemiczne. Do zrozumienia całego ogromu nonsensu zawartego w tych cytatach potrzeba jednak kilku wyjaśnień.

Dzięki kontrolowanemu rozszczepieniu atomu w elektrowniach atomowych ludzkość pierwszy raz w swojej historii uzyskała dostęp do nieograniczonych ilości energii. Ekowojownicy widzą jednak tylko grozę atomowych wybuchów i niebezpieczeństwa powodowane przez materiały radioaktywne. Uznając rozszczepienie atomu za jedno z największych zagrożeń, połączyli je w jednym zdaniu z mniej znanym ogółowi rozszczepieniem soli kuchennej, aby w ten sposób stworzyć atmosferę grozy także wokół rozszczepienia soli. Spróbujmy jednak wyjaśnić, o co tu chodzi.

Właściwości pierwiastków chemicznych zależą od formy ich występowania. Chlor w stanie wolnym, czyli gdy nie jest połączony z żadnym innym pierwiastkiem, jest trującym gazem, który zabija wszelkie życie. Dlatego właśnie nie podczas I wojny światowej był używany jako gaz bojowy. W soli kuchennej chlor jest połączony z sodem i w tej formie nie tylko nie jest trujący, ale jest niezbędnym składnikiem naszej diety. Rozszczepieniem soli kuchennej ekowojownicy nazywają wydzielenie wolnego chloru. Rzekomo groźne dla ludzkości skutki mają wynikać stąd, że wolny chlor jest potrzebny w przemyśle chemicznym do produkcji licznych związków tego pierwiastka, które, według ekologicznych wierzeń, wszystkie bez wyjątku są niezwykle trujące. Ekowojownicy są przekonani, że gdyby nie było wolnego chloru, to nie byłoby jego trujących związków organicznych i wszystkich nieszczęść, jakie według nich związki te sprowadzają na świat.

Przytoczone uprzednio twierdzenie, że przyroda unika zastosowania chloru do syntezy składników żywych komórek, nie odpowiada prawdzie. Z organizmów roślinnych i zwierzęcych wydzielono dotychczas ponad 1500 różnych organicznych związków chloru. Są one niezbędne do życia roślin i zwierząt, a niektóre z nich są antybiotykami stosowanymi do leczenia ludzi (chloromycyna, aureomycyna, wankomycyna). Niektóre organiczne związki chloru są przez przyrodę wytwarzane w kolosalnych ilościach, znacznie przekraczających wielkość produkcji w fabrykach chemicznych [79, 80]. Ekowojownicy zapewne znają prawdę o naturalnych związkach chloru, ale ją przemilczają ze względów taktycznych, żeby nie osłabiać propagandowej argumentacji, za pomocą której chcą zmusić świat do rezygnacji z chloru i jego związków.

Walka z chlorem jest w rzeczywistości walką z przemysłem chemicznym, który automatycznie zmniejszyłby się co najmniej o połowę, gdyby zakazano produkcji związków zawierających chlor. Zwycięstwo ekowojowników w tej sprawie byłoby zwycięstwem filozofii nawołującej do eliminacji przemysłu i powrotu ludzkości do stanu pierwotnego. Tak więc zwalczanie chloru jest tylko jednym z przejawów ekofilozofii w działaniu praktycznym. Ekofilozofia wydaje się jedynym uzasadnieniem wojny z chlorem, bo oskarżanie związków chloru

o stwarzanie śmiertelnie niebezpiecznych zagrożeń nie wytrzymuje naukowej krytyki ani próby zdrowego rozsądku.

Stanowisko organizacji ekologicznych wobec chloru i wobec przemysłu opartego na tym pierwiastku jest opisywane w licznych ulotkach i broszurach, rozpowszechnianych przez Greenpeace i inne ekowojownicze organizacje. Bezmiar kłamstw tam zawartych jest wprost przerażający. Szczegółowe ich omówienie wymagałoby obszernego tomu, jednak w wielu wypadkach wystarcza kilka zdań, by przeciwstawić prawdę nieprawdzie. W celu uporządkowania dyskusji zagrożeń rzekomo wywoływanych przez chlor i jego związki posłużymy się ulotką pt. *Globalny kryzys spowodowany przez chlor*, rozpowszechnianą w Internecie przez organizację Greenpeace [67].

„Zanieczyszczeniu środowiska związkami chloru można skutecznie zapobiec tylko przez całkowite zaniechanie produkcji chloru i jego stosowania w przemyśle chemicznym” [67].

Za tym twierdzeniem kryje się przekonanie, że stworzony przez człowieka przemysł chemiczny jest jedynym źródłem organicznych związków chloru. Tymczasem, jak już wspomniano, przyroda wytwarza tych związków więcej niż człowiek we wszystkich swoich fabrykach.

„W pierwszej kolejności należy zrezygnować z polichloroku winylu, znanego pod skrótową nazwą PCW, ze względu na wyjątkową szkodliwość tego tworzywa. Pilną sprawą jest też rezygnacja z używania chloru do wybielania celulozy w przemyśle papierniczym” [67].

Są tu poruszone dwie całkowicie różne sprawy. Najmniej ważny jest problem stosowania chloru w przemyśle papierniczym. Głównym argumentem ekowojowników przeciwko wybielaniu celulozy chlorem jest powstawanie dioksyny. Jest to prawda, dioksyna powstaje w tym procesie, ale prawdziwą wagę tego problemu można ocenić dopiero wtedy, gdy się wie, że fabryki celulozy i papieru na całym świecie wytwarzają zaledwie kilka kilogramów dioksyn w ciągu roku [82]. Jest to ilość tak mała, że nie może zaszkodzić ludzkości. Aby właściwie ocenić problem emisji dioksyn z fabryk celulozy, trzeba wiedzieć, że o wiele większe ilości tej trucizny pochodzą z innych źródeł, nad którymi człowiek nie ma kontroli.

Problem PCW jest znacznie poważniejszy, bo jest to tworzywo powszechnie stosowane. Polichlorek winylu zawiera dużo chloru i dlatego jest ze szczególną gwałtownością atakowany przez ekowojowników. Nie ma drugiego produktu przemysłowego, który byłby zwalczany z równą zjadłością i to od wielu już lat. Jednym z zarzutów jest to, że PCW obecny w śmieciach jest największym źródłem dioksyny powstającej w spalarniach śmieci. Problem ten został szczegółowo zbadany i okazało się, że zwiększenie ilości PCW w spalanych śmieciach nie wpływa na ilość wytwarzanych dioksyn [42]. Jest to sprzeczne z poglądami, jakie ciągle są lansowane w publikacjach ekologicznych.

„Chlorowane pestycydy są istotnym źródłem zanieczyszczenia środowiska niebezpiecznymi związkami chloroorganicznymi. Stosowanie pestycydów nie jest potrzebne, bo nowoczesne metody rolnictwa ekologicznego, polegające wyłącznie na naturalnych sposobach ochrony roślin, zapewniają wysokie plony” [67].

Pestycydy są stosowane w rolnictwie do ochrony roślin uprawnych przed owadami, chwastami i chorobami. We współczesnym rolnictwie stosuje się pestycydy, które są skuteczne w bardzo małych stężeniach i nie zalegają w środowisku, ponieważ ulegają szybkiemu rozkładowi. Dlatego pestycydy obecnie nie zanieczyszczają środowiska, jak to czyniły dawniej. Rozpowszechniane przez ekowojowników poglądy w tej sprawie są oparte na sytuacji sprzed trzydziestu lat i nie odpowiadają współczesnej rzeczywistości.

Ekowojownicy rozpowszechniają pogląd, że świat może się wyżywić bez chemicznych środków ochrony roślin. Jest to pogląd równie naiwny jak ten, że świat mógłby się wyżywić bez nawozów sztucznych. Wysoka wydajność współczesnego rolnictwa i jakość produktów rolnych byłyby niemożliwe do utrzymania bez środków ochrony roślin. Taka jest powszechna opinia ekspertów od spraw rolnictwa, a lepiej chyba wierzyć ekspertom niż niewykształconym zwolennikom „zdrowej żywności” [71].

„Liczne związki chloru powodują niebezpieczne zaburzenia hormonalne. Jednym z objawów jest zmniejszenie liczby plemników w spermie przez chloroorganiczne trucizny wprowadzone do środowiska przez przemysł. Najwięcej obaw budzi jednak fizyczny i umysłowy rozwój dzieci, narażonych w łonie matki na działanie związków chloru występujących w środowisku” [67].

Wypowiadając takie twierdzenia, ekowojownicy podchwytyją pojedyncze doniesienia w naukowych czasopismach, które były później odwoływane przez ich autorów. Tak było m.in w wypadku bardzo nieudanej pracy duńskich uczonych, którzy w 1992 r. spowodowali światowy alarm o malejącej zdolności mężczyzn do reprodukcji [65, 85, 86].

Wojna z chlorem przybrała już takie rozmiary, że zmusza uczonych do zabierania głosu. Niestety, głosów uczonych nie słychać w środkach przekazu, a ponadto ich opinie nie są dostępne zwykłym ludziom, bo są wyrażane technicznym językiem, łatwo zrozumiałym tylko dla specjalistów. Takie są np. artykuły I. Amato w „Science” [87] i B. Hileman w „Chemical Engineering News” [88]. Uczni powinni wzorować się na ekowojownikach, których wypowiedzi są radykalne, jasne i dla każdego zrozumiałe. Najwyższy czas, żebyśmy zaczęli przemawiać w podobny sposób, bo inaczej zostaniemy zakrzyczani i pozbawieni wszelkiego wpływu na rozwój naszej cywilizacji.

## 11. PROBLEM DIOKSYNY

„Chlor występuje w najbardziej znanych truciznach zanieczyszczających środowisko. Są wśród nich dioksyny, DDT, polichlorowane bifenyle (PCB) i freony niszczące warstwę ozonową. Oprócz tego są jednak jeszcze tysiące innych, nie mniej szkodliwych związków chloru” [67].

W potocznym znaczeniu dioksynami nazywamy zawierające chlor pochodne dibenzodioksyny. Najczęściej o dioksynach wspomina się w liczbie mnogiej, ale w problematyce ekologicznej bardziej właściwe jest stosowanie liczby pojedynczej, bo tylko jedna z licznych dioksyn jest obecna w środowisku w stężeniach godnych uwagi. W publikacjach dotyczących dioksyny zazwyczaj wspomina się też o występowaniu w przyrodzie i szkodliwym działaniu tzw. furanów. Jest to grupa związków wywodzących się z dibenzofuranu, podobnych pod względem budowy chemicznej do dioksyn. Nie mają one większego znaczenia, ale ekolodzy lubią je wymieniać obok dioksyn jako jeszcze jeden element chemicznej grozy. Najwidoczniej uważają, że ludzie bardziej się przestraszą, dowiadując się, że nie tylko dioksyna, ale jeszcze jakieś tam niesłychanie groźne furany czyhają na ich zdrowie.

Problemowi dioksyny w otaczającym nas świecie poświęcono już ok. 50 tys. publikacji. Jest to wymownym świadectwem ogromnego zainteresowania, jakie związek ten budzi wśród ekologów i uczonych. Mnogość drukowanych materiałów powoduje jednak, że prawda o dioksynie jest głęboko ukryta w nieprawdopodobnym gąszczu publikacji i z nawału informacji każdy bierze to, co najbardziej odpowiada jego przekonaniom i politycznym celom. W polskim piśmiennictwie niewiele jest poważnych publikacji o dioksynie w przyrodzie [29, 73, 89, 92].

W publikacjach „ekologicznych” niezmiennie małowany jest przerażający obraz szkodliwego działania dioksyny na nasze zdrowie. W miesięczniku „EKOświat” np. opublikowano niedawno artykuł, w którym szkodliwość dioksyn została wykorzystana w argumentacji przeciwko spalaniu śmieci. Znajdujemy tam następujące zdanie:

„O szkodliwości dioksyn może świadczyć wstępny raport opracowany przez pracowników Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska, w którym stwierdzono, że nawet jedna cząsteczka dioksyny może spowodować raka” [90].

Nie potrzeba tu długiej dyskusji, bo wystarczy przytoczyć jeden fakt naukowy, który ostatecznie rozwiewa często przez ekologów powtarzamy mit o wywoływaniu nowotworu przez jedną cząsteczkę związku rakotwórczego. Otóż z pomiarów ilości dioksyny normalnie występującej w organizmie człowieka wynika, że w każdej ludzkiej komórce znajdują się średnio cztery cząste-

czki tego związku. Gdyby jedna cząsteczka dioksyny wywoływała raka, to już dawno na Ziemi nie byłoby ani jednego człowieka.

Dioksynie przypisuje się zdolność do wywoływania nie tylko nowotworów, ale także całego mnóstwa różnych chorób. Przykładową wyliczankę znajdujemy w jednym z artykułów w dzienniku „Rzeczpospolita”. Podobne zestawienia chorób przypisywanych dioksynie można znaleźć w wielu innych źródłach.

„Dioksyny powodują powstawanie chorób nowotworowych, uszkadzają system odpornościowy, niszczą ważne składniki układu hormonalnego – estrogen, testosteron, insulinę, hormony tarczycy. Są odpowiedzialne za częste występowanie raka jądra, raka piersi, wad rozwojowych męskich narządów płciowych, obniżenie liczby plemników i bezpłodność” [91].

Mamy doprawdy wielkie szczęście, że żadna z podanych tu informacji nie została potwierdzona ani w laboratoryjnych badaniach naukowych, ani też w obserwacjach epidemiologicznych, podczas których badano stan zdrowia tysięcy ludzi narażonych na duże dawki dioksyny. Takie fałszywe informacje ciągle jednak są powtarzane i rozpowszechniane w publikacjach ekologicznych. Najwidoczniej ekolodzy uważają, że nie obowiązują ich normy etyczne, według których autorzy powinni sprawdzać rzetelność informacji przed ich rozpowszechnianiem.

Właściwa ocena problemu dioksyny jest trudna także dlatego, że jest to przedziwna substancja. Dioksyna jest bardzo silną trucizną, której toksyczność została ponad wszelką wątpliwość udowodniona w licznych doświadczeniach na zwierzętach, ale jednocześnie okazało się, że różne zwierzęta wykazują różną wrażliwość na działanie dioksyny. Do zabicia jednej świnki morskiej wystarczy jeden mikrogram tej trucizny, ale do uśmiercenia chomika potrzeba dioksyny aż 5 mg, czyli 5 tysięcy razy więcej [89]. Dawka śmiertelna dla ludzi nie jest znana, ponieważ nie jest znany ani jeden przypadek śmierci człowieka spowodowanej działaniem dioksyny.

Epidemiolodzy mieli dużo okazji do badania zatruc ludzi dioksyną, ponieważ związek ten powstaje w chemicznych fabrykach, gdzie jest niepożądanym produktem ubocznym, tworzącym się podczas syntezy środka chwastobójczego znanego pod skrótową nazwą 2,4,5-T. Środek ten ma zastosowanie w rolnictwie. Dawniej dioksyna występowała jako zanieczyszczenie preparatów chwastobójczych zawierających 2,4,5-T, ale obecnie jest całkowicie eliminowana w czasie produkcji i już nie stanowi zagrożenia dla rolników.

Dioksyna jest jednak zagrożeniem dla pracowników fabryk wytwarzających preparaty chwastobójcze, ponieważ zawsze istnieje niebezpieczeństwo wydostawania się tego związku do atmosfery w wyniku awarii reaktorów. Po wieloletnich badaniach obejmujących tysiące osób okazało się jednak, że dioksyna nawet w dużych dawkach nie jest tak groźna jak początkowo myślano.

Od początku przemysłowej produkcji 2,4,5-T do chwili obecnej nastąpiło osiem awarii, które spowodowały emisje dużych ilości dioksyny do atmosfery [89]. Najpoważniejszy był wypadek w miejscowości Seveso we Włoszech, gdzie w 1976 r. na skutek wybuchu reaktora okolica została skażona przez kilka kilogramów dioksyny. Badania przeprowadzone przez Instytut Chorób Zawodowych uniwersytetu w Mediolanie wykazały, że u osób najsilniej skażonych zawartość dioksyny w tkankach wzrosła od normalnego poziomu 0,01  $\mu\text{g}/\text{kg}$  do 5 tysięcy razy wyższego poziomu 0,05  $\text{mg}/\text{kg}$  [73].

Ofiary wypadku w Seveso są bacznie obserwowane do chwili obecnej, czyli przez ponad 20 lat. Mimo niezwykle dużego stężenia dioksyny w tkankach ofiar wypadku jedynym zauważalnym skutkiem zdrowotnym była choroba skóry nazywana trądem chlorowym. Jest to przykra choroba, ale nie zostawiająca trwałych śladów. Nie zauważono wyższej od normy zachorowalności na raka ani złych skutków u dzieci matek narażonych na działanie dioksyny. Podobnym badaniom poddano kilkaset osób zatrutych dioksyną w wyniku awarii, jakie wydarzyły się przed katastrofą w Seveso i też nie zauważono złych skutków poza przypadkami trądu chlorowego. Obszerniejszą analizę skutków zatrucia dioksyną w wyniku awarii przemysłowych można znaleźć w artykule Gordona W. Gribble'a [93].

Mała toksyczność dioksyny dla ludzi jest więc faktem bezspornie dowiedzianym przez badania epidemiologiczne. Trudno wobec tego zrozumieć, dlaczego w czasopismach ekologicznych dioksyna ciągle jest nazywana najgroźniejszą z trucizn stworzonych przez człowieka. Wydaje się jednak, że ekolodzy powoli zaczynają rozumieć, że już nie można straszyć toksycznością i rakotwórczymi właściwościami dioksyny i wobec tego straszą skutkami, które trudno udowodnić. Alarmują mianowicie, że dioksyna może osłabiać odporność organizmów i wywoływać złe skutki zdrowotne dopiero po wielu latach. Trudno sprawdzić, czy są to prawdziwe zagrożenia, a udowodnienie ich nieprawdziwości jest zupełnie niemożliwe.

Pozostaje jeszcze sprawa stałej obecności dioksyny w ludzkich tkankach. Jest to ważny problem, ponieważ wiąże się ze źródłami dioksyny występującej w środowisku. Ekowojownicy uparcie twierdzą, że dioksyny są wytworem przemysłu chemicznego, dla którego nie ma źródeł naturalnych, pozostających poza ludzką kontrolą. Jest to jeden z argumentów, który ma uzasadniać głośne żądania likwidacji przemysłu opartego na chlorze. Okazuje się jednak, że przemysłowa emisja dioksyn do środowiska jest nieistotna w porównaniu z emisją ze źródeł naturalnych.

Dioksyna powstaje zawsze podczas spalania drewna i węgla, a więc wydobywa się z kominków, palenisk do grilla i z miliardów ognisk i opalanych węglem lub drewnem pieców na całym świecie. Jednym z największych źródeł dioksyny są pożary lasów. Pomiary wykonane w Kanadzie i USA wykazują, że w wyniku pożarów północnoamerykańskich lasów do atmosfery dostaje się około 100 kg dioksyny rocznie. Znacznie większe niż na kontynencie północ-

noamerykańskim pożary lasów występują w Ameryce Południowej, na Syberii i na południu Azji. Uzasadnia to przypuszczenie, że na całym świecie płonące lasy dostarczają do atmosfery kilkaset kilogramów dioksyny rocznie, chociaż nie są tu możliwe żadne ścisłe pomiary. Jest to co najmniej o rząd wielkości więcej, niż wydostaje się ze wszystkich źródeł przemysłowych razem wziętych. Nie ma zatem sensu oskarżanie przemysłu, że jest szczególnie niebezpiecznym źródłem dioksyny [94].

Pożary lasów i stepów są na naszym globie naturalnym zjawiskiem od chwili, gdy w atmosferze pojawiły się dostateczne ilości tlenu, a więc już od wielu milionów lat. Można więc sądzić, że od milionów lat zawsze obecnym składnikiem atmosfery i żywych istot jest dioksyna. Żywe organizmy miały więc dużo czasu, żeby w toku ewolucji nabrać odporności na trujące działanie małych stężeń tej trucizny. Z tego powodu nie odczuwamy złych skutków dioksyny stale obecnej w naszych komórkach.

Z najnowszych odkryć wynika, że do naturalnych źródeł dioksyny zaliczyć należy także procesy enzymatyczne zachodzące w przyrodzie. Jednym z przykładów jest kompost. Ekowojownicy uważają kompost z odpadów rolnych i ogrodniczych za absolutnie zdrowy, ekologiczny produkt, który powinien zastąpić te paskudne nawozy sztuczne. Ich przekonania zostaną zapewne zachwiane, gdy się dowiedzą, że dioksyna powstaje w wyniku enzymatycznych reakcji, jakie zachodzą w kompoście ogrodniczym [95]. Nie ma natomiast dioksyny w nawozach mineralnych, produkowanych w chemicznych fabrykach.

## 12. DDT I GROŻNA GRUPA POP

### DDT sztandarową trucizną ekowojowników

Młodzi Europejczycy już nawet wyobrazić sobie nie potrafią, jak straszną plagą były kiedyś owady. Słyszą wprawdzie od czasu do czasu o komarach szerzących malarię w ciepłych krajach, ale nikt już teraz nie wspomina o innych owadach, które były uciążliwymi, a nawet groźnymi współmieszkańcami ludzkich siedzib, dopóki chemia nie dostarczyła skutecznych środków do ich zwalczania.

Będąc chemikiem nie uniknę zapewne osądzeń o brak obiektywności i przesadną ocenę zagrożeń powodowanych przez owady w porównaniu z zagrożeniami chemicznymi. Dlatego pozwałam sobie przywołać na pomoc Czesława Miłosza, którego przecież nie można posądzić o stronniczość w sprawie owadów:

*Jednakże ludzkim myślom, uczuciom i decyzjom towarzyszyły pchły, wszy i pluskwy, jako że pozbyć się ich nie umiano, co najwyżej paląc miasta, choć robiono to dla innych celów. Kalifornijscy Indianie załatwiali to skutecznie w ten sposób, że co pewien czas palili swoją wioskę i przenosili się na inne miejsce, ale łatwo im to przychodziło, bo ich domy były z trzciny [96].*

Skuteczne środki owadobójcze wprowadzono do powszechnego użytku dopiero w połowie XX w. Jednym z najlepszych jest chlorowany węglowodór, znany pod skrótową nazwą DDT. Zastosowanie DDT było przełomowym wydarzeniem w walce człowieka z owadami, ponieważ związek ten niezwykle skutecznie zwalcza owady, a jednocześnie odznacza się bardzo niewielką szkodliwością dla ludzi i innych kręgowców. Po raz pierwszy zastosowano go na wielką skalę podczas II wojny światowej i natychmiast otrzymano rewelacyjne wyniki w postaci likwidacji wszy przenoszących tyfus. Dawniej wszy były nieznosną plagą żołnierzy i ludności cywilnej, bo w okopach trudno zachować czystość, a podczas wojen mieszkańcy wsi i miast nie mieli łatwego dostępu do mydła. Podczas I wojny światowej więcej ludzi zmarło na tyfus przenoszony przez wszy niż od działań wojennych.

Największym sukcesem DDT było niemal całkowite zlikwidowanie malarii przez wytępienie komarów roznoszących tę chorobę. Według oceny przeprowadzonej przez WHO zastosowanie DDT uratowało życie kilkuset milionów ludzi zamieszkujących obszary malaryczne. Skuteczność DDT w walce z malarią ilustruje tab. 4.

Tabela 4. DDT i malaria w różnych krajach [5]

Kraj	Liczba przypadków malarii w ciągu roku	
	przed zastosowaniem DDT	po zastosowaniu DDT
Bułgaria	144 000	10
Indie	ponad milion	287 000
Rumunia	338 000	4
Turcja	1 189 000	2173
Włochy	144 000	10

Sukces DDT był tak wielki, że odkrycie jego owadobójczego działania zostało zaliczone do największych osiągnięć naukowych i uhonorowane w 1948 r. Nagrodą Nobla dla Paula Müllera, szwajcarskiego chemika. W ciągu ponad 20 lat masowego stosowania DDT pojawiły się jednak niepokojące objawy. Zauważono przede wszystkim, że w tkankach tłuszczowych ludzi i zwierząt na całym świecie gromadzi się DDT w stężeniach nawet powyżej 10 ppm. Nie było wprawdzie sygnałów o zachorowaniach ludzi, ale sam fakt gromadzenia się obcej substancji w naszych tkankach był sygnałem wystarczającym do niepokoju i nawołującym do bliższego zbadania sprawy. Obawy powodowała także niezwykle wysoka toksyczność DDT dla wszystkich owadów i wynikający stąd brak selektywności działania. Konsekwencją braku selektywności przy bardzo dużej skuteczności działania było całkowite wytępienie owadów na obszarach intensywnego stosowania DDT.



Jednym z pierwszych głosów ostrzegających przed złymi skutkami DDT była słynna książka Racheli Carson *Milcząca wiosna*, której pierwsze wydanie ukazało się w USA w 1962 r. Książka ta rysuje dramatyczny obraz świata zatrutego przez chemię, świata, w którym już nie ma wiosennego śpiewu ptaków, bo wszystkie wyginęły zatrute przez DDT, który Rachel Carson nazwała „eliksirem śmierci”. Opublikowanie książki *Milcząca wiosna* zaznaczyło zwrot w sposobie myślenia ludzi o przyrodzie i o rozwoju przemysłu. Zaczęto wtedy rozumieć, że nie powinno się zatruwać przyrody produktami przemysłowymi stosowanymi bez zastanowienia i bez ograniczeń. Pogłębiająca się świadomość zagrożeń doprowadziła do zakazu stosowania DDT w krajach rozwiniętych. Było to wielkie zwycięstwo światowego ruchu ekologicznego.

Rezygnacja z DDT była pozornie słuszną decyzją, bo przecież nie wydaje się rozsądne wprowadzanie do przyrody substancji, które nagromadzają się w żywych tkankach, wędrują między zwierzętami z różnych szczebli łańcucha pokarmowego i bardzo długo przebywają w środowisku, nawet jeśli substancje te nie mają zauważalnego działania trującego. Niestety, ochrona środowiska stwarza wiele bardzo trudnych problemów, bo interesy ludzi nie zawsze można pogodzić z dążeniem do jak najmniejszego zaburzania przyrody. Tak jest też w wypadku DDT.

Wpisanie DDT na listę substancji zabronionych zostało bardzo źle przyjęte w krajach tropikalnych o dużym zagrożeniu malarią. O wielkości zagrożenia świadczy fakt, że obecnie ok. 500 mln ludzi choruje na malarię, a liczba przypadków śmiertelnych na świecie zbliża się do 3 mln rocznie [97].

Skutki zakazu DDT były fatalne. Wymowny jest tu przykład Sri Lanki, gdzie w 1946 r. na malarię chorowały prawie 3 mln ludzi, a po zastosowaniu DDT liczba przypadków tej choroby spadła do zaledwie 17, czyli praktycznie do zera. Po wycofaniu DDT choroba wróciła i już w roku 1969 chorowały na malarię ponad 2 mln mieszkańców Sri Lanki [98]. Są wprawdzie inne środki owadobójcze, które nie gromadzą się w środowisku, bo ulegają szybkiemu rozkładowi i są równie skuteczne jak DDT, ale są droższe, a więc trudniej dostępne w biednych krajach. Dlatego biedny świat wraca do DDT i sam zaopatruje się w ten preparat we własnych fabrykach.

Jest faktem historycznym, że zakaz stosowania DDT spowodował ciężką chorobę i śmierć wielu milionów ludzi. Trudno wobec tego powstrzymać się od pytania, czy zakaz ten, wywołany obawą przed nie sprecyzowanymi bliżej skutkami nagromadzania się DDT w środowisku, był całkowicie słuszny i czy nie byłoby rozsądniej ograniczyć zakres stosowania tego insektycydu zamiast bezwarunkowego zakazu jego stosowania. Trudno też oprzeć się wrażeniu, że urzędnicy zakazujący DDT popełnili zbrodnię ludobójstwa, i to świadomie, bo byli ostrzegani przed powrotem malarii. Organizacje ekologiczne, które prowadziły przez wiele lat intensywną kampanię propagandową przeciwko DDT, też są współwinne w tej sprawie.

Ekowojownicy nie mają jednak najmniejszych wątpliwości i są święcie przekonani, że DDT jest śmiertelnie groźną trucizną, która powinna być zupeł-

nie wyeliminowana z powierzchni Ziemi. DDT jest dla nich sztandarową trucizną, której zła sława ma ich wspierać w walce z naszą przemysłową cywilizacją. Dlatego w ekowojowniczych publikacjach uparcie jest podtrzymywany mit o wielkiej szkodliwości DDT. W dzienniku „Rzeczpospolita” można było np. przeczytać następujące wypowiedzi:

„Śmiertelnie groźny pestycyd DDT jest nadal produkowany w wielkich ilościach.

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem już w 1974 r. opublikowała przegląd eksperymentów wskazujących na rakotwórcze działanie DDT.

DDT Amerykanie odkryli w nasieniu męskim. Badania potwierdzili Francuzi, którzy na dodatek wykazali, że nasienie zawiera coraz mniej plemników i jest coraz słabsze. DDT jest jedną z przyczyn coraz częstszej niepłodności pozornie zdrowych kobiet i mężczyzn.

DDT lubi się osadzać w tkance tłuszczowej, gdzie może przebywać przez wiele lat, by zaatakować nagle, powodując ciężkie schorzenia” [99].

A więc śmiertelnie groźny DDT, rakotwórczy postrach ludzkości! Fakty są jednak inne. Nigdy w ciągu przeszło 30 lat obfitego stosowania i licznych badań toksykologicznych nie stwierdzono rakotwórczego działania DDT ani innych groźnych dla zdrowia skutków. DDT jest skutecznym i bardzo tanim środkiem owadobójczym i dlatego był stosowany masowo, a nawet przesadnie. Gospodynie na polskiej wsi zwalczały muchy w chałupach przez wysypanie garści azotoksu (pod taką nazwą DDT był sprzedawany w Polsce) na rozpaloną blachę kuchenną i polewanie wodą. W kłębach pary śmiertelnie groźna dla much trucizna unosiła się w powietrze i tak szybko porażała muchy, że w locie spadały na ziemię. Gospodynie zmiatały potem te muchy i wynosiły je na podwórko, dla kur. Ludzie wtedy mieszkali, jedli i spali w domach, gdzie stężenie DDT przekraczało wszelkie normy skażenia tą rzekomo śmiertelną trucizną, ale żadne statystyki nie zauważały wzrostu zachorowań. Wynika stąd, że określenie „śmiertelnie groźna trucizna” nie pasuje do DDT. Nie jest znany ani jeden przypadek śmierci człowieka czy zwierzęcia spowodowany przez DDT. Potrzebne do tego dawki byłyby zresztą bardzo wysokie. Ocenia się, że dla człowieka dawka śmiertelna wynosi co najmniej kilkanaście gramów. Trzeba zatem zjeść sporą garść tej substancji, żeby popełnić samobójstwo [100]. Prawdą jest, że DDT nagromadza się i długo przebywa w tłuszczowych tkankach zwierząt i ludzi, ale nie jest prawdą, że czai się tam, by „zaatakować nagle, powodując ciężkie schorzenia”. Po prostu nie zanotowano ani jednego takiego przypadku, choć wszyscy od kilkudziesięciu lat nosimy w sobie mieralne ilości DDT.

## Polichlorowane bifenyle [101]

Związki należące do kategorii polichlorowanych bifenyli są określane pochodzącym z języka angielskiego skrótowo PCB (*polychlorinated biphenyls*). Są to mało toksyczne, niepalne związki organiczne, które w przeszłości były używane w przemyśle elektrotechnicznym do wypełniania transformatorów. Po demontażu zużytych transformatorów polichlorowane bifenyle nie były dawniej odpowiednio zabezpieczane i przedostawały się do środowiska w ilościach na tyle dużych, że można je obecnie wykrywać w tkankach ludzi i zwierząt za pomocą bardzo czułych metod analitycznych. Podobnie jak DDT polichlorowane bifenyle trudno ulegają rozkładowi i czas ich przebywania w środowisku jest bardzo długi. Już to samo wystarczyłoby do zwrócenia uwagi na możliwość wystąpienia niebezpiecznych skutków PCB, ale bezpośrednim powodem zaalarmowania opinii publicznej był wypadek w Japonii, gdzie ponad tysiąc osób zachorowało po spożyciu oleju, pomyłkowo zanieczyszczonego dużymi ilościami PCB. Choroba objawiała się wysypką na skórze, podobnie jak w przypadkach zatrucia dioksyną [154].

Długi czas przebywania PCB w środowisku i skutki zdrowotne zademonstrowane wypadkiem w Japonii uznano za dostateczny powód do zakazania produkcji PCB. Obecnie polichlorowane bifenyle już nie są wytwarzane w skali przemysłowej i stężenie ich w środowisku powoli maleje. W ekologicznych publikacjach ciągle jednak wymienia się PCB jako jedno z dużych zagrożeń spowodowanych przez chemię.

Polichlorowane bifenyle nie należą do szczególnie niebezpiecznych substancji. Nikt nie zmarł z ich powodu ani nie zapadł na poważną chorobę, oprócz tej skórnej wysypki w Japonii. Nie powiodły się liczne próby udowodnienia, że PCB są rakotwórcze, a wieloletnie badania robotników zatrudnionych przy ich produkcji i przy napełnianiu transformatorów nie wykazały żadnych złych skutków zdrowotnych. Tym niemniej PCB pozostają nadal w arsenale ekowojowników jako jeszcze jedna broń do walki z przemysłem chemicznym. Jest to jednak dość tępa broń, bo przecież za wypadek w Japonii odpowiedzialne jest karygodne ludzkie niedbalstwo, a nie przemysł chemiczny.

Wydaje się, że ekowojownicy stworzyli sobie własny świat ponurych ekologicznych baśni, świat, w którym niemowlęta wysysają z piersi matek całą gromadę trucizn, picie wodociągowej wody grozi rakiem, powietrze jest przesycone śmiertelnie groźnymi truciznami, a dziura ozonowa zapowiada rychły koniec wszelkiego życia na naszej planecie. Każdemu wolno mieć własny obraz świata, byle tylko nie straszyl innych. Tymczasem ekowojownicy nie pomijają żadnej, nawet najdrobniejszej okazji do szerzenia obaw, nawet jeśli wymaga to rozmijania się z prawdą. Świeżym przykładem jest artykuł pod wymownym tytułem *Toksykologiczny alarm wśród wiecznych lodów*, zamieszczony niedawno w niemieckim tygodniku „Der Spiegel”. Czytamy tam m.in.:

„Zauważono, że 1,5% białych niedźwiedzi na Szpicbergenie wykazuje zaburzenia w rozwoju organów płciowych. Uczeni nie znają przyczyny, ale wskazują, że nienormalny rozwój może być spowodowany przez polichlorowane bifenyly i różne pestycydy. Substancje te są podejrzewane o zmniejszanie odporności na choroby i wywoływanie nowotworów” [102].

Artykuł ten nie ma żadnej wartości naukowej i przypuszczalnie jest po prostu zmyślony, ponieważ nie można na Szpicbergenie nałapać tak dużo niedźwiedzi, by w statystycznie znaczący sposób stwierdzić, że akurat 1,5% wykazuje zaburzenia rozwojowe. Warto jednak cytować ten artykuł, bo jest typowym przykładem publikacji, w których poszczególne związki chemiczne są oskarżane o wyrządzanie szkód w przyrodzie nawet wtedy, gdy przyczyny szkód nie są znane.

### Związki z grupy POP

Od kilku lat w piśmiennictwie ekologicznym pojawia się hasło POP. Ten pochodzący z angielskiego skrót oznacza trudne do usunięcia związki organiczne zanieczyszczające środowisko. W jednym z najnowszych numerów miesięcznika „Wiedza i Życie” jest wykaz 12 związków należących do grupy POP. Autorka nadała tym związkom wdzięczną nazwę „parszywa dwunastka” [103]. Należą do nich różne chlorowane pestycydy razem z DDT, dioksyna, polichlorowane bifenyly i freony. Ostatnio na międzynarodowych konferencjach organizowanych przez ONZ zbierają się różne gremia, radzące jak pozbyć się tej „parszywej dwunastki”. Pierwsze dwie konferencje pod hasłem walki z POP odbyły się w Nairobi i Montrealu. Uczestnicy tych konferencji zapewne wiedzą, że od wielu już lat obowiązują i są przestrzegane zakazy produkcji i stosowania PCB i chlorowanych pestycydów zaliczanych do POP, ale hasło POP jest tak piękne i jest tak pyszną okazją do podróżowania ekodyplomatów po całym świecie, że nikt nie chce z niego zrezygnować. Jednym ze związków z grupy POP jest dioksyna, ale żadne konferencje nie wpłyną na stężenie dioksyny w naturalnym środowisku, bo nie ma urzędów tak potężnych, żeby mogły zmniejszyć naturalne pożary lasów.

Trzeba się, niestety, obawiać, że stworzenie w oczach opinii publicznej prawdziwego obrazu zagrożeń przez POP nie będzie możliwe jeszcze przez wiele lat, ponieważ w prasie popularnej i naukowej wciąż pojawiają się sprzeczne informacje. Wiadomo np. już od wielu lat, że nie było wzrostu zachorowań na nowotwory wśród zatrutych dioksyną ofiar wypadków w fabrykach chemicznych, ale w popularnonaukowym tygodniku „New Scientist” można przeczytać, że wypadki te spowodowały zwiększenie liczby zachorowań na raka [104].

Wymownym świadectwem zamętu jest artykuł w „Wiedzy i Życiu”, gdzie tuż obok siebie znajdują się trzy informacje, które trudno ze sobą pogodzić [105]:

„W 1994 roku naukowcy z Francuskiej Akademii Nauk doszli do wniosku, że nie ma wystarczających dowodów, by dioksyny zaliczyć do głównych zagrożeń dla zdrowia ludzkości”.

„W 1997 roku International Agency for Research on Cancer uznała dioksynę za czynnik rakotwórczy o udowodnionym działaniu”.

„Istnieją też przesłanki, aby sądzić, że śladowe ilości dioksyn mogą mieć korzystny wpływ na zdrowie, na przykład mogą zapobiegać rozwojowi komórek rakowych”.

Wobec takiego zamętu informacyjnego nasuwa się bardzo zasadnicze pytanie: komu ma wierzyć zagubiony czytelnik?

Z dotychczasowej historii badań nad rakiem wynika, że w wypadku sprzecznych publikacji o rakotwórczym działaniu jakiegokolwiek związku chemicznego najbardziej wiarygodne są doniesienia, że związek nie jest rakotwórczy. Trzeba zaufać nauce, że potrafi bez żadnych wątpliwości zidentyfikować substancje, które rzeczywiście wywołują raka. Wiemy na pewno, że sadza kominiarza powoduje nowotwory skóry u kominiarzy, ponieważ zawiera silnie rakotwórcze węglowodory. Wiemy też, że robotnicy zatrudnieni przy produkcji niektórych związków chemicznych, np. naftyloaminy i benzydyny, często zapadali na raka, tak samo jak robotnicy narażeni na wieloletnie stykanie się z azbestem lub ze związkami chromu. Skoro jednak wśród ludzi narażonych na działanie dioksyny nie stwierdzono wzrostu zachorowań na raka, to wniosek może być tylko taki, że dioksyna nie jest rakotwórcza u ludzi i faktu tego nie zmieniają żadne publikacje głoszące, że jest inaczej. W środkach masowego przekazu nie ma jednak miejsca na takie informacje, bo brak szkodliwego działania nie ma najmniejszego posmaku sensacji i nie wzbudza zainteresowania czytelników. A ekowojownicy długo jeszcze będą szerzyli kłamstwa o dioksynie, bo nie jest im łatwo zrezygnować z czegoś, co przez wiele lat uważali za świetny oręż do walki z chemią.

Problem rakotwórczości POP został niedawno podjęty przez „New England Journal of Medicine” [107]. Jest to jedno z najważniejszych czasopism medycznych, cieszące się zaufaniem uczonych. Znajdujemy tam zwięzłe wyliczenie warunków, jakie muszą być spełnione, żeby udowodnić jakiegokolwiek szkodliwe działanie trucizn obecnych w środowisku. Są to następujące warunki:

*Musi być korelacja między stężeniem trucizny a częstotliwością występowania choroby.*

*Wyniki ogłaszane w poszczególnych publikacjach muszą być potwierdzone przez innych autorów, wykonujących podobne badania.*

*Toksyczne działanie musi się potwierdzać w badaniach laboratoryjnych na doświadczalnych zwierzętach.*

*Pożądaną, ale nie konieczną są dowody oparte na obserwacjach ludzi narażonych na duże dawki trucizny.*

Warunki te nie są spełnione w oskarżeniach dioksyny i innych POP o wywoływanie chorób. Społeczeństwo jednak o tym nie wie i dlatego nie ma obrony przed kłamstwami ekowojowników. Dlatego obowiązkiem dziennikarzy i prawodawców jest rozróżnianie dowiedzionych prawd naukowych od niesprawdzonych hipotez. Potrzebne do tego jest zwracanie się po opinię do wiarygodnych uczonych. Inaczej nie obroni się społeczeństwa przed zalewem informacji, szerzonych metodami przypominającymi działanie nieuczciwych fotoreporterów znanych pod nazwą *paparazzi*.

### Freony i dziura ozonowa

Do trudno usuwalnych ze środowiska związków organicznych należą również freony. Są to łatwo skraplające się gazy, które przez wiele lat były produkowane w skali przemysłowej, ponieważ stosowano je jako przenośniki ciepła w urządzeniach chłodniczych, m.in. w domowych lodówkach. Po złomowaniu zużytych lodówek freony wydostawały się do atmosfery, gdzie wnet nagromadziły się w ilościach dających się mierzyć. Początkowo nie budziło to obaw, bo freony nie stanowią żadnego zagrożenia dla ludzkiego zdrowia, ale wnet okazało się, że związki te bardzo długo przebywają w atmosferze, zanim ulegną rozkładowi. Z tego powodu ich stężenie w powietrzu ciągle wzrastało. Zaniepokoiło to uczonych, ponieważ nie jest dobrze, gdy w powietrzu służącym nam do oddychania pojawia się coraz więcej obcych substancji, których tam nigdy nie było. Z powodu nieszkodliwości freonów początkowo nie podejmowano żadnych działań zmierzających do ograniczenia ich emisji do atmosfery.

Sytuacja zmieniła się jednak, gdy w 1985 r. odkryto zjawisko potocznie nazywane dziurą ozonową. Tę brzydką nazwę wymyślili dziennikarze, ponieważ hasło „dziura ozonowa” bardziej przemawia do ludzi niż prawidłowe określenie „okresowe zmniejszanie się stężenia ozonu w stratosferze”. Zjawisko to polega na tym, że nad Antarktydą we wrześniu i październiku, czyli podczas antarktycznej wiosny, występuje w stratosferze powtarzający się z roku na rok spadek ilości ozonu. Jest to duży spadek, sięgający nawet 80%. Można to uznać za powód do niepokoju, bo stratosferyczny ozon jest niezbędny do istnienia życia na naszej planecie. Ochronne działanie ozonu polega na absorbowaniu słonecznego promieniowania ultrafioletowego, które zabija żywe komórki [108–110].

Związek między pojawianiem się dziury ozonowej a freonami polega na tym, że freony w stratosferze biorą udział w reakcjach chemicznych, których wynikiem jest rozkład ozonu. Wyciągnięto stąd wniosek, że powstawaniu dziury ozonowej można przeciwdziałać przez zmniejszenie stężenia freonów w powietrzu. Jediną drogą do osiągnięcia takiego celu jest zakaz produkcji i stosowania freonów, a więc zakaz taki pospiesznie został uchwalony na międzynarodowych konferencjach w Montrealu w 1987 r. i w Londynie w 1990 r. Od tego czasu freony już nie są produkowane w krajach uprzemysłowionych,

a ich produkcja w innych krajach jest niewielka [109]. Należy wobec tego oczekiwać, że stężenie freonów w powietrzu będzie się stopniowo zmniejszać i że zacznie powoli znikać zagrożenie dziurą ozonową. Nie można się jednak spodziewać, że dziura ta całkiem zniknie, gdy już nie będzie freonów w powietrzu, ponieważ są jeszcze inne związki, np. tlenki azotu, które nie mniej skutecznie niż freony rozkładają ozon. Związki te są naturalnymi składnikami atmosfery i człowiek nie ma wpływu na ich stężenie w powietrzu.

Pozostaje jeszcze pytanie, czy należy się bać dziury ozonowej. Wkrótce po jej odkryciu mnożyły się w prasie doniesienia o różnych złych skutkach promieniowania ultrafioletowego, obserwowanych u zwierząt i ludzi na południowej półkuli, ale doniesienia te były efektem zwykłej dziennikarskiej nadgorliwości i poszukiwania sensacji. Poważny zanik ozonu występuje tylko nad Antarktydą i tam też podczas każdej antarktycznej wiosny wzrasta natężenie promieniowania ultrafioletowego. Nikomu to nie przeszkadza, bo nikt tam nie mieszka, a już tym bardziej nikt nie opala się na słońcu [89].

Antarktyczna dziura ozonowa jest krótkotrwałym zjawiskiem sezonowym znikającym po kilku miesiącach, gdy nad Antarktydę napływa bogate w ozon powietrze z północy. W skali globalnej ubytek ozonu spowodowany spadkiem jego stężenia nad Antarktydą jest bardzo niewielki, bo wynosi tylko ok. 5% całkowitej ilości ozonu w atmosferze ziemskiej. Należy pamiętać, że w górnych warstwach atmosfery nieustannie odbywa się synteza ozonu z tlenu pod wpływem światła słonecznego, tak że nie grozi nam dziura ozonowa obejmująca cały glob. Ograniczenie tego zjawiska do Antarktydy jest wynikiem złożonych procesów chemicznych i meteorologicznych, których omawianie w tym miejscu nie jest potrzebne.

W sprawie antarktycznej dziury ozonowej nie ma zasadniczych kontrowersji naukowych. Wiele się pisze na ten temat w ekologicznej literaturze, ale stosunkowo rzadko można spotkać publikacje ewidentnie fałszywe.

### 13. EFEKT CIEPLARNIANY

Od kilkunastu co najmniej lat w naukowej literaturze i w środkach masowego przekazu dużo miejsca zajmują dyskusje o klimatycznych skutkach gospodarczej działalności człowieka. Wobec koszmarniej liczby publikacji próba przedstawienia ścierających się poglądów na kilkunastu stronach może być uznana za beznadziejną. Moje zadanie jest jednak łatwiejsze, niż mogłoby się wydawać, bo dyskutantów zabierających głos w sprawie klimatu można podzielić na zaledwie trzy grupy. Po jednej stronie stoją fanatyczni zwolennicy teorii, że człowiek powoduje katastrofalne zmiany klimatu, a pozycje po drugiej stronie barykady zajmują ich przeciwnicy, kwestionujący istnienie wywołanego przez człowieka efektu cieplarnianego. Środkowe miejsce, jak zwykle przy ścierających się poglądach, zajmują umiarkowani sceptycy. Wszyscy uczestnicy

dyskusji od samego początku sporu używają takich samych argumentów, bo w dziedzinie światowego klimatu od wielu już lat nie ma istotnych postępów naukowych, które zmuszałyby do zmiany sposobu myślenia. Dlatego nie ma potrzeby analizowania szczegółów, a podstawowe fakty można zmieścić w niewielu zdaniach. Dyskusja trwa, a jej zakończenie nastąpi dopiero wtedy, gdy uczeni poznają czynniki, które od początku istnienia naszego globu decydują o zmianach klimatycznych.

Istotę sporów klimatycznych można poznać przez lekturę trzech książek przetłumaczonych na język polski. Dzieło S. H. Schneidera (tego samego, który skuteczność działania wyżej ceni od uczciwości) przedstawia stanowisko nieugiętych zwolenników efektu cieplarnianego [117], a J. Emsley przedstawia poglądy przeciwne [73]. Umiarkowanych sceptyków reprezentuje książka niemieckiego klimatologa, profesora C. D. Schönwiesego [118].

### **Definicja efektu cieplarnianego**

Ziemia nieustannie jest ogrzewana promieniami słonecznymi, a jednocześnie ochładza się, ponieważ jej powierzchnia traci energię w postaci promieniowania podczerwonego, wysyłanego w przestrzeń kosmiczną. Wszyscy wiemy, że w nocy powietrze ochładza się, a w dzień, zwłaszcza słoneczny, szybko się ogrzewa. Nocne ochładzanie jest właśnie wynikiem utraty energii przez emisję promieniowania podczerwonego. Gdyby nie było żadnych czynników utrudniających wydostawanie się promieniowania z powierzchni Ziemi w kosmos, to nawet przy świecącym słońcu nasz glob szybko zamieniłby się w pokrytą lodem kulę. Przeciwdziałają temu składniki ziemskiej atmosfery, które absorbują część promieniowania podczerwonego i przez to zmniejszają uciekanie energii z powierzchni Ziemi. Zjawisko to nazywamy efektem cieplarnianym, a gazy absorbujące promieniowanie podczerwone nazywamy gazami cieplarnianymi. Są to przede wszystkim para wodna, dwutlenek węgla i ozon. Największy udział w efekcie cieplarnianym ma para wodna [135].

Tak rozumiany efekt cieplarniany rozważali już Jean de Fourier we Francji w 1827 r. i John Tyndall w Irlandii w 1861 r. [111]. Znany z podręczników chemii szwedzki uczyony Svante Arrhenius był pierwszym, który zastanawiał się nad rolą dwutlenku węgla wytwarzanego przez spalanie węgla i w 1896 r. próbował oszacować wpływ wzrastającego stężenia tego gazu na klimat. Te wczesne rozważania wybitnych uczonych nie spotkały się z żadnym zainteresowaniem ze strony świata nauki, a do zwyczajnych ludzi te sprawy jeszcze nie docierały, bo nie było wtedy telewizji ani radia, a gazety mało kto czytał. Dopiero w latach 70. efekt cieplarniany ponownie stał się przedmiotem zainteresowania uczonych, a jednocześnie niektóre naukowe przepowiednie przyszłego klimatu zostały dostrzeżone przez dziennikarzy jako pierwszorzędnym materiał o dużym ładunku sensacji. Od tego czasu uczeni klimatolodzy ciągle dyskutują o przyszłym klimacie naszego globu i efekt cieplarniany jest niekoń-



czącym się tematem dla dziennikarzy. Jednocześnie radykalnej zmianie uległo podejście do tego zjawiska. W dyskusjach najczęściej zapomina się o rzeczywistym efekcie cieplarnianym, dzięki któremu nasz glob nadaje się do życia, a dyskutuje się tylko domniemane skutki klimatyczne gospodarczej działalności człowieka.

W potocznym rozumieniu efektem cieplarnianym jest obecnie nazywany wzrost temperatury w przyziemnej warstwie atmosfery, spowodowany emisją dwutlenku węgla i innych „gazów cieplarnianych” (metan,  $N_2O$ , freony), będących ubocznymi produktami naszej przemysłowej cywilizacji. Z największym naciskiem trzeba podkreślić, że tak zdefiniowany efekt cieplarniany nie jest zjawiskiem rzeczywistym, a jedynie postulowanym na podstawie komputerowych modeli globalnego klimatu. Obserwacje klimatu w ciągu ostatnich 100 lat pokazują, że w ciągu tego czasu nastąpił wzrost średniej temperatury szacowany na 0,5 do 0,1 °C, ale nie przyniosły dowodu, że przyczyną ocieplenia jest wzrost stężenia dwutlenku węgla w powietrzu. Musi sobie z tego zdawać sprawę każdy, kto chce choć trochę zrozumieć toczące się obecnie dyskusje o wpływie ludzkiej działalności na klimat.

#### **Stanowisko organizacji sponsorowanych przez ONZ w sprawie efektu cieplarnianego spowodowanego gospodarczą działalnością człowieka**

Komputerowe symulacje odgrywają dużą rolę we współczesnej nauce, ale z powodzeniem mogą być stosowane tylko wtedy, gdy dobrze znane są fizyczne podstawy badanych zjawisk. Nie można tego, niestety, powiedzieć o zjawiskach klimatycznych i dlatego komputerowe przewidywania przyszłego klimatu trzeba traktować z najwyższą ostrożnością. Rozsądnej ostrożności nie widać jednak w opiniotwórczych raportach międzynarodowej instytucji, powołanej przez ONZ do analizy globalnych zmian klimatycznych. Instytucją, o którą tu chodzi, jest Międzynarodowa Komisja do Spraw Zmian Klimatu, nazywana w skrócie IPCC, od angielskiej nazwy *International Panel on Climate Change*. W jednym z raportów tej instytucji, opublikowanym w 1992 r., stwierdza się w sposób kategoryczny:

„Z powodu emisji gazów cieplarnianych w ciągu nadchodzącego stulecia nastąpi wzrost średniej globalnej temperatury w dolnej warstwie atmosfery o 3 °C, a spowodowany tym wzrost poziomu oceanów do końca następnego stulecia wyniesie około 60 cm. Zahamowanie tego procesu wymagałoby natychmiastowej redukcji emisji dwutlenku węgla o 60%” [112].

Równie kategoryczne są wypowiedzi polityków. Na przykład w tzw. Deklaracji Ministrów z okazji drugiej światowej Konferencji Klimatycznej ONZ w Genewie w 1990 r. czytamy m.in.:

„My, ministrowie i inni przedstawiciele 137 krajów, oświadczamy niniejszym, że rozmiary zmian klimatycznych prognozowanych przez IPCC na nadchodzące stulecie są jak dotychczas bezprecedensowe. Wynika to głównie ze stałej akumulacji gazów cieplarnianych, będących rezultatem działalności człowieka od czasów rewolucji przemysłowej do chwili obecnej, głównie w krajach wysoko rozwiniętych. Możliwe skutki takich zmian klimatycznych mogą spowodować w środowisku naturalnym zmiany o nie znanych dotychczas rozmiarach; mogą też zagrozić rozwojowi społecznemu i gospodarstwu w niektórych regionach. Mogą nawet zagrozić egzystencji kilku małych państw wyspiarskich oraz utrudnić życie w nisko położonych regionach nadmorskich. Możliwe poważne konsekwencje zmian klimatycznych stanowią wystarczający powód do podjęcia środków zapobiegawczych. Podkreślamy w pierwszym rządzie konieczność ograniczenia emisji gazów cieplarnianych”.

Deklaracja ta stwierdza więc w kategorięczny sposób, że nadchodzą zmiany klimatyczne, a ponadto określa ich przyczyny i proponuje środki zaradcze. Pierwszy to w historii przypadek, że ministrowie przypisali sobie prawo do decydowania w sprawie zmian klimatu. Dotychczas nawet król, który kazał się nazywać słońcem, prawa takiego sobie nie nadawał.

### **Bezwzględne straszenie społeczeństwa**

Wypowiedzi polityków i klimatologów o przyszłym klimacie na Ziemi pozostają jak dotąd bez konsekwencji, bo klimat bynajmniej nie zależy od ludzkich dyskusji. Jedynym jak dotąd skutkiem ponurych prognoz jest rozpowszechnienie w społeczeństwie przekonania o nieuchronności groźnych następstw wywołanego przez człowieka efektu cieplarnianego. Przekonanie to stało się tak powszechne, że dotarło do podręczników szkolnych, a jego ślady można znaleźć nawet w mądrych z definicji artykułach naukowych. W jednym z takich artykułów ostrzeżenie przed efektem cieplarnianym brzmi jak wyjątek z księgi *Apokalipsy*:

„Jeśli spalanie paliw kopalnych rosłoby o 4% rocznie, to za 30–50 lat wystąpi stopienie lodów Zachodniej Antarktydy i podniesienie oceanu światowego o ok. 6 m. Maksymalnie poziom ten może się podnieść nawet o 70 m i woda zaleje ogromne, gęsto zamieszkałe obszary, co byłoby katastrofą o niewyobrażalnych konsekwencjach” [113].

Dziennikarz z tygodnika „Wprost” ujmuje sprawę bardziej lapidarnie, bez rozpraszania się na niepotrzebne szczegóły. Przestrasza nas jednak dogłębnie,

przypominając, że to wprawdzie jeszcze nie my, ale już nasze ukochane dzieci ucierpią od tego strasznego efektu cieplarnianego.

„Już nasze dzieci doświadczą katastrofy klimatycznej, która jest dla nas niewyobrażalna” [14].

Pełna szczegółów jest za to inna przepowiednia tygodnika „Wprost”, gdzie wśród innych nieszczęść roztacza się przed nami budzący grozę obraz skorpionów i jadowitych węży, zmuszonych przez efekt cieplarniany do wędrówki na północ, do Europy.

„Fale upałów mogą stać się jedną z głównych przyczyn zgonów. Przybędzie też chorych na alergię, bo wzrost temperatury spowoduje też zwiększenie stężenia pyłków roślin i grzybów. Zmiany klimatyczne mogą spowodować wzrost liczby i siły sztormów, huraganów oraz powodzi. Szerzyć się będą choroby zakaźne: cholera, dur brzuszny, zapalenie wątroby i salmonellozy. Nawet nieznaczny wzrost temperatury może skłonić skorpiony i jadowite węże do wędrówki na północ. Do Europy mogą też dotrzeć komary przenoszące malarię i inne choroby” [115].

Dziennikarze, uczeni, fanatycy ekologiczni i politycy mogą sobie mówić i pisać co chcą, bo demokracja zapewnia wolność słowa. Nie wolno jednak nauczycielom kłamać w szkole i dlatego nie można pobłażać autorom szkolnych podręczników, którzy w swoich dziełach propagują teorię zawinionego przez człowieka efektu cieplarnianego, mimo że jest to teoria jeszcze nie sprawdzona i budząca wiele bardzo zasadniczych wątpliwości. Przykładem mącenia w dziecięcych umysłach jest następujący fragment jednego z podręczników chemii dla gimnazjum:

„Badacze klimatu nie mają wątpliwości, że temperatura na naszej planecie rośnie. Człowiek w ostatnich dziesięcioleciach uruchomił w naturze mechanizmy, które doprowadzą do dramatycznej zmiany obrazu świata. Ogromne ilości spalanych przez człowieka paliw spowodowały wzrost zawartości dwutlenku węgla w powietrzu. Klimat ociepla się, powodując topnienie lodów Antarktydy. Spowodowałoby to wzrost poziomu mórz o ponad 70 cm. Obecnie poziom mórz podnosi się o około 3 mm rocznie i tempo tego procesu zwiększa się. Za 200–500 lat wody oceanu mogą podnieść się nawet o 6 m. Wzrost temperatury już w najbliższym czasie może spowodować zakłócenie wegetacji roślin. Zmiany klimatu zmuszą naszych rolników do zmiany rodzajów upraw, do rezygnacji z żyta i ziemniaków. Za kilkadziesiąt lat, nie zmieniając miejsca zamieszkania, człowiek będzie żył w innych warunkach niż obecnie” [116].

Teksty takie jak ten wzbudzają oburzenie klimatologów i rolników, bo klimatolodzy wiedzą, że stopienie czap lodowych wymaga tysięcy, a nie setek

lat, a rolnikom znany jest fakt, że żyto i ziemniaki można uprawiać nie tylko na północy Europy, ale także w krajach śródziemnomorskich, gdzie jest znacznie cieplej niż u nas. Powinni o tym wiedzieć także nauczyciele biologii i geografii i dlatego można mieć nadzieję, że teksty tego rodzaju zostaną kiedyś wyeliminowane z książek szkolnych. Najgorsze jednak jest to wzbudzanie w dzieciach strachu przed złowrogim efektem cieplarnianym, o którym nie wiadomo nawet, czy istnieje w wersji propagowanej przez ekowojowników.

Straszenie społeczeństwa klimatycznymi katastrofami spowodowanymi przez przemysłową działalność człowieka jest zgodne z doktryną wiary ekowojowników i ma na celu wywołanie u ludzi poczucia winy i skruchy za grzechy przeciwko przyrodzie. Trudno znaleźć inne uczciwe uzasadnienie, bo nie ma uzasadnień naukowych. Są jednak nie całkiem uczciwe motywy finansowe. Badania efektu cieplarnianego pochłaniają kilka miliardów dolarów rocznie, a więc trzeba porządnie straszyć podatników, żeby chcieli wykładać tyle pieniędzy.

Na szczęście dla nas głosiciele przerażających proroctw klimatycznych pozostają w sprzeczności ze zdrowym rozsądkiem i zupełnie rozmiijają się z opiniami rzetelnych klimatologów. Straszenie nas stopieniem lodów w obszarach okołobiegunowych po prostu nie ma sensu. Zjawisko takie jest wprawdzie możliwe, ale kilka tysięcy lat musielibyśmy poczekać, zanim stopi się zachodnia część antarktycznego lądolodu, a stopienie całej pokrywy lodowej na Antarktydzie musiałoby trwać ok. 15 tys. lat. Trudno nam wyobrazić sobie procesy odbywające się w geologicznej skali czasowej i dlatego mamy mimowolną tendencję do ich przyspieszania. Jest to zapewne jedna z przyczyn wiary w szybkie zmiany klimatyczne spowodowane emisją gazów cieplarnianych.

### **Czy ocieplenie klimatu byłoby groźne dla ludzi?**

Spowodowany przez człowieka efekt cieplarniany ma swoich zwolenników wśród uczonych, ale ma też przeciwników. W czasopiśmie naukowych toczą się dyskusje, w których coraz częściej pojawiają się głosy krytykujące pogląd, że gospodarcza działalność człowieka decyduje o zmianach klimatu. Niestety, głosy te pozostają nieznanne szerszemu ogółowi, bo z trudem docierają do masowych środków przekazu i są zagłuszane przez klimatologów skupionych wokół Międzynarodowej Komisji do Spraw Zmiany Klimatu. Dyskusje o klimacie dotyczą bardzo trudnych problemów fizyki atmosfery i dlatego są niezrozumiałe dla zwykłych śmiertelników, którym trudno jest na podstawie tych dyskusji wyrobić sobie własny pogląd. Na szczęście jednak odrobina wiedzy z historii klimatu na Ziemi wystarczy, by zrozumieć, że obecne prognozy klimatu, opierające się na komputerowych symulacjach, nie wytrzymują krytyki zdrowego rozsądku i że proroctwa groźnych następstw ewentualnego ocieplenia są sprzeczne z informacjami o skutkach wahań globalnej temperatury, jakie następowały w ciągu ostatnich kilku tysięcy lat.

Ślady pozostawione przez lodowce w minionych erach geologicznych dowodzą, że na naszej planecie w ciągu ostatnich dwóch miliardów lat było pięć epok lodowcowych, a szósta trwa jeszcze w tej chwili. Żyjemy zatem w epoce lodowcowej, o czym szczególnie powinni pamiętać ci, którzy boją się ocieplenia. Epoki zlodowacenia trwały po kilkadziesiąt milionów lat, czyli w sumie nie więcej niż 10–20% historii Ziemi i były przedzielone długimi okresami ociepleń. W okresach ociepleń Ziemia była całkowicie wolna od lodu nawet w okolicach okołobiegunowych, a średnia temperatura była znacznie wyższa od obecnej. Świat dinozaurów np. był tropikalnie ciepły, z temperaturą o 10 °C wyższą od panującej obecnie [118].

Ostatnie zlodowacenie, trwające do dziś, zaczęło się ok. 2 mln lat temu. Od tego czasu panuje na Ziemi zimny klimat z grubymi na tysiące metrów czapami lodowymi wokół biegunów. Nie był to jednak okres o ustabilizowanym, niezmiennym klimacie. Wręcz przeciwnie, geologiczne ślady pozostawione przez przesuwanie się lodowce świadczą o tym, że zlodowacenia miały zmienny zasięg, co dowodzi występowania zmian temperatury. W okresach cieplejszych lodowce cofały się w stronę biegunów, a w zimniejszych zwiększały swój zasięg, przesuując się w kierunku równika. Okresy cieplejsze nazywamy interglacjami. Ocieplenia i oziębienia powtarzały się cyklicznie po kilka razy na milion lat. Charakterystyczne jest to, że interglacjami były krótkie i trwały tylko po kilkanaście tysięcy lat, podczas gdy okresy zimne były kilkakrotnie dłuższe.

Obecnie żyjemy w kolejnym interglacjale, który zaczął się ok. 11 tys. lat temu. Słabość klimatologii wyraża się m.in. w tym, że nie potrafi przewidzieć, kiedy skończy się nasz interglacjal. Nie musimy się jednak obawiać, że potężny lodowiec niebawem przykryje północną i środkową Polskę, jak kiedyś bywało, bo powstawanie lodowców, tak jak ich topnienie, wymaga tysięcy lat.

Zmiany klimatu daje się zauważyć także w skali zaledwie kilkuset lat. Są to wprawdzie zmiany o wiele mniejsze od tych, jakie następują w ciągu tysięcy czy milionów lat, ale są bardzo pouczające, bo każą trzeźwo spoglądać na wszelkie klimatyczne prognozy. W naszym interglacjale okresy ciepłe przeplatały się z zimniejszymi. Najcieplej było ok. 7 tys. lat temu i ocieplenie trwało długo, bo około 2 tys. lat. W następnym ciepłym okresie najwyższa temperatura panowała 4500 lat temu, gdy powstawały pierwsze wielkie cywilizacje. Kolejne ocieplenia wystąpiły w czasie trwania imperium rzymskiego i w średniowieczu, a ostatnie zimne okresy miały miejsce w czasie wędrówki ludów i w latach 1400–1800. Podczas średniowiecznego ocieplenia maksymalne temperatury wystąpiły w latach 1000–1100. Ocieplenie było wtedy tak duże, że umożliwiło założenie ludzkich osad na Grenlandii i uprawę winorośli w Anglii, a nawet w Polsce. Po średniowiecznym ociepleniu nastąpiło oziębienie klimatu, które trwało kilkaset lat i było tak dotkliwe w środkowej i północnej Europie, że zostało nawet nazwane małą epoką lodową [118].

Nie ma powodu do przypuszczeń, że cykl naturalnych wahań temperatury w naszym interglacjale już doszedł końca, a więc można się spodziewać, że

obserwowane od 100 lat ocieplenie, wynoszące około  $0,5^{\circ}\text{C}$ , jest po prostu wynikiem naturalnego cyklu, czyli że oznacza normalne ocieplenie się klimatu po oziębieniu w małej epoce lodowej. Nie znamy, niestety, przyczyn zmian klimatu i nie wiemy, dlaczego na Ziemi epoki lodowe występują na przemian z okresami ciepłymi. Póki nie poznamy czynników decydujących o naturalnych zmianach klimatu, to żadne prognozy klimatyczne nie będą mogły być poważnie traktowane, nie wyłączając prognoz opartych na efekcie cieplarnianym, spowodowanym przez wzrost stężenia dwutlenku węgla w powietrzu. Nie można zupełnie wykluczyć istnienia efektu cieplarnianego spowodowanego przez człowieka, ale nie można tego efektu uważać za jedyną przyczynę zmian klimatycznych, co jest obecnie codzienną praktyką w działalności IPCC i innych organizacji sponsorowanych przez ONZ.

Najbardziej nawet wyrafinowane symulacje komputerowe nie mogą dobrze przewidywać klimatu, jeśli nie uwzględnią tych potężnych a nieznanych czynników, które kształtowały klimat na Ziemi w przeszłości, kiedy to jeszcze nie było przemysłu, zwiększającego stężenie dwutlenku węgla w atmosferze. Można się tylko dziwić, czytając przepelnione pewnością siebie prognozy publikowane przez IPCC, w których zaledwie bardzo pobieżnie wspomina się o naturalnej zmienności klimatu i nie wyciąga się z tej zmienności żadnych wniosków.

### Protest uczonych

Przeciwnicy efektu cieplarnianego są przez klimatologów z kręgu IPCC nazywani małą grupką uczonych i oskarża się ich, że są opłacani przez przemysłowe koncerny [119]. IPCC stara się stworzyć wrażenie, że tylko przemysł sprzeciwia się ograniczeniom emisji dwutlenku węgla przez zmniejszenie zużycia kopalnych źródeł energii, czyli węgla, ropy naftowej i gazu. Ponadto, zamiast rzeczowej dyskusji, usiłuje się pozbawić przeciwników wiarygodności, odmawiając im kompetencji do sprzeciwiania się opiniom IPCC [120]. Jest to zgoła osobliwy sposób dyskutowania, zważywszy zwłaszcza, że oponenti IPCC są uczonymi takiego kalibru, jakich nie ma w IPCC i posądzanie ich o brak kompetencji jest po prostu śmieszne. Pouczający w tym względzie jest przypadek Jamesa Hansena, dyrektora jednego z instytutów NASA i swego czasu gorącego zwolennika efektu cieplarnianego.

Latem 1988 r. prof. Hansen na posiedzeniu komisji senatu USA argumentował, że spowodowany przez człowieka efekt cieplarniany jest faktem, przewidywał razem z innymi uczonymi katastrofalne skutki globalnego ocieplenia i nawoływał do ograniczenia emisji dwutlenku węgla przez zmniejszenie spalania paliw kopalnych [121]. Prof. James Hansen jest wybitnym klimatologiem o dużym prestiżu międzynarodowym i dlatego jego wypowiedź w senackiej komisji w znacznym stopniu przyczyniła się do rozpowszechnienia idei efektu cieplarnianego ze wszystkimi konsekwencjami politycznymi. Jednak po 10 la-

tach Hansen doszedł do wniosku, że czynniki decydujące o zmianach klimatu nie są znane w stopniu wystarczającym do przewidywania ocieplenia, spowodowanego wzrostem stężenia dwutlenku węgla w powietrzu [122]. Wycofanie przez profesora Hansena jego poparcia dla idei efektu cieplarnianego było dużą stratą dla klimatologów z kręgu IPCC, bo stracili wpływowego poplecznika, a w tej komisji mało jest prawdziwie uczonych znawców problemów klimatycznych.

W latach 1992–1998 ogłoszone zostały cztery zbiorowe protesty uczonych, zaniepokojonych poczynaniami IPCC i akcjami w ramach ONZ, inicjowanymi przez polityków, którzy dali wiarę propagandzie szerzonej przez IPCC i radykalnych działaczy ekologicznych. Pierwsze z tej serii protestów było opublikowane w lutym 1992 r. oświadczenie uczonych, specjalizujących się w badaniach atmosfery i klimatu. Wymowę tego oświadczenia pokazują następujące obszernie wyjątki.

#### *Oświadczenie w sprawie efektu cieplarnianego [123]*

*Washington, D.C., luty 1992. Jako niezależni uczeni, badający atmosferę i klimat, jesteśmy zaniepokojeni planowanym porządkiem dziennym organizowanej przez ONZ ogólnoswiatowej konferencji poświęconej sprawom środowiska i rozwoju. Problemy przewidywane do omawiania na tej konferencji są obecnie ustalane przez grupy aktywistów ekologicznych i niektórych przywódców politycznych. Konferencja ta, potocznie nazywana Szczytem Ziemi, ma się odbyć w Brazylii w czerwcu 1992 r., a jej celem jest uchwalenie postanowień, nakładających na państwa uprzemysłowione uciążliwe podatki od zużycia paliw kopalnych.*

*Ta inicjatywa polityczna wywodzi się z wysoce niepewnych teorii naukowych, według których spalanie kopalnych paliw powoduje katastrofalne ocieplenie i potrzebne są natychmiastowe działania, żeby temu zapobiec. Nie zgadzamy się z tym.*

*Przeprowadzona w roku 1991 ankieta wśród amerykańskich uczonych specjalizujących się w badaniach atmosfery wykazała, że istnieją rozbieżne poglądy na temat przyczyn ocieplenia, obserwowanego w ciągu ostatnich stu lat. Większość ankietowanych jest zdania, że przewidywań przyszłego ocieplenia nie można opierać na teoretycznych modelach klimatu, a jednak tylko na modelach oparte są obecne przewidywania.*

*Niepokoń nas, że aktywiści, których celem jest zahamowanie ekonomicznego wzrostu, usiłują przeforsować drastyczne postanowienia bez zwracania uwagi na podstawy naukowe takiego postępowania. Obawiamy się, że ustanowione w pośpiechu przepisy prawne o zasięgu globalnym mogą mieć katastrofalny wpływ na światową gospodarkę, bezrobocie, poziom życia i opiekę zdrowotną, przy czym w największym stopniu ucierpią ubodzy i kraje rozwijające się.*

Szczyt Ziemi w Rio de Janeiro odbył się w czerwcu 1992 r. i był pierwszą z wielkich konferencji ekologiczno-politycznych, czyli ekopolitycznych. Konferencja ta wywarła ogromny wpływ na światową politykę ekologiczną i sprawiła, że efekt cieplarniany stał się międzynarodowym problemem politycznym.

Z okazji Szczytu Ziemi w 1992 r. opublikowano protest uczonych nazywany *Apelem heidelberskim*. Apel przeciwstawia się jednostronnej ocenie problemów ekologicznych, nawołuje do rzetelnego przedstawiania zagrożeń i wskazuje na niesłuszność potępienia osiągnięć cywilizacyjnych i technicznych. Potępienie tych osiągnięć stało się jedną z przewodnich idei konferencji w Rio, ponieważ konferencja ta była zdominowana przez przedstawicieli radykalnych organizacji ekologicznych.

*Apel heidelberski* jest wyważoną, spokojną i mądrą wypowiedzią uczonych, mimo to został zignorowany przez środki przekazu. Dlatego mało kto nawet o nim słyszał, mimo że został podpisany przez ponad 4 tysiące najwybitniejszych uczonych z całego świata, w tym kilkudziesięciu laureatów Nagrody Nobla [124]. Warto przytoczyć ten apel w całości.

### *Apel heidelberski*

*Chcemy przyczynić się do zachowania naszego wspólnego dziedzictwa, jakim jest planeta Ziemia.*

*Jednakże, na progu XXI w., jesteśmy zaniepokojeni pojawieniem się irracjonalnej ideologii, która sprzeciwia się postępowi naukowemu i technicznemu oraz hamuje rozwój ekonomiczny i społeczny.*

*Jesteśmy zdania, że nie istnieje „stan naturalny”, tak idealizowany przez organizacje ekologiczne zwracające się ku przeszłości, i prawdopodobnie nie istniał od momentu pojawienia się człowieka w biosferze, ponieważ postęp zawsze polegał na coraz większym wykorzystywaniu przyrody dla potrzeb ludzkości. W pełni popieramy cele naukowej ekologii w świecie, którego zasoby wymagają inwentaryzacji, monitorowania i zachowania dla przyszłości.*

*Domagamy się jednak, żeby inwentaryzacja, monitorowanie i oszczędzanie zasobów były oparte na podstawach naukowych, a nie na irracjonalnych przekonaniach.*

*Zwracamy uwagę, że wiele istotnych czynności człowieka wymaga stosowania niebezpiecznych substancji i że postęp i rozwój zawsze polegały na ulepszaniu kontroli nad groźnymi siłami w celu ich wykorzystania dla dobra ludzkości.*

*Uważamy, że naukowa ekologia jest niczym więcej jak kontynuacją ciągłego postępu w celu polepszania warunków życia przyszłych pokoleń.*

*Zamierzamy utwierdzać odpowiedzialność i obowiązki nauki względem całej ludzkości.*

*Do władz odpowiedzialnych za przyszłość naszej planety kierujemy ostrzeżenie przed decyzjami, za którymi stoją pseudonaukowe argumenty albo fałszywe lub nieistotne informacje.*



Zwracamy uwagę na absolutną konieczność wspomżenia biednych krajów, by mogły osiągnąć poziom zrównoważonego rozwoju dorównujący innym krajom. Jesteśmy też zwolennikami ochrony państw biednych przed niebezpieczeństwami, jakie mogą im grozić ze strony państw wysoko rozwiniętych. Jednym z takich niebezpieczeństw jest uwikłanie krajów rozwijających się w sieć nierealistycznych zobowiązań, zagrażających ich niezależności i godności.

Największymi zagrożeniami ludzkości są ignorancja i ucisk, a nie nauka, technologia i przemysł, które są niezbędne do kształtowania naszej przyszłości i do rozwiązania ważnych problemów, takich jak nadmierny przyrost ludności, głód i szerzące się choroby.

Mogłoby się wydawać, że treść *Apelu heidelberskiego* powinna dobrze odpowiadać duchowi każdej uczciwej konferencji ekologicznej, a jednak w Rio de Janeiro w 1992 r. zignorowano ten apel. Bardzo źle to świadczy o intencjach organizatorów tamtej konferencji i jest kolejnym dowodem, że współczesne ruchy ekologiczne są wrogo nastawione do prawdziwej nauki.

Protesty uczonych bynajmniej nie zakończyły się na *Apelu heidelberskim*. W 1995 r. odbyła się w Lipsku konferencja na temat kontrowersji narastających wokół teorii spowodowanego przez ludzi efektu cieplarnianego. Zgromadzeni na tej konferencji meteorolodzy uchwalili deklarację streszczającą ich stanowisko w sprawie globalnego ocieplenia, znaną jako *Deklaracja lipska* [125].

#### *Deklaracja lipska w sprawie globalnej zmiany klimatu*

*Jesteśmy zdania, że uchwalony w roku 1992 na konferencji w Rio de Janeiro Ogólnoświatowy Traktat Klimatyczny nie jest oparty na solidnych podstawach naukowych, a jego cele nie są realistyczne. Polityka zmierzająca do wdrożenia tego traktatu jest oparta wyłącznie na nieudowodnionych teoriach naukowych, niedoskonałych modelach komputerowych i na bezpodstawnym założeniu, że wzrost stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze prowadzi do katastrofalnego ocieplenia. Bezpodstawne jest również twierdzenie, że dla zapobieżenia ociepleniu potrzebne jest natychmiastowe podjęcie środków zaradczych. Nie zgadzamy się z tym. Katastroficzne przewidywania klimatu oparte są wyłącznie na teoretycznych modelach, na których nie można polegać przy ustalaniu dalekosiężnej i brzemiennej w skutki polityki. Jesteśmy zdania, że budzące grozę przewidywania nadchodzącego ocieplenia nie znajdują potwierdzenia w zmianach klimatycznych, jakie w przeszłości zachodziły jako wynik naturalnych wahań, powodujących występowanie okresów zimnych i ciepłych.*

*Wbrew ogólnemu przekonaniu okazuje się, że nie ma wśród uczonych zgody w sprawie globalnego ocieplenia przez wzrost stężenia gazów cieplarnianych. Wręcz przeciwnie, większość klimatologów jest zdania, że pomiary satelitarne i za pomocą sond balonowych nie pokazują obecnie żadnego ocieplenia, wbrew przewidywaniom komputerowym.*

*Nie ulega dla nas wątpliwości, że musimy być uczuleni na wszystkie ludzkie czynności, które mogą wpływać na klimat, ponieważ klimat zawsze wpływał na gospodarkę człowieka. Dowodzą tego skutki ociepleń i oziębień w minionych wiekach. Opierając się na naszej wiedzy nie możemy jednak zgodzić się z gloszonymi ze względów politycznych poglądami, że grożą nam klimatyczne katastrofy i potrzebne są szybkie działania zapobiegawcze. Nie popieramy politycznych działań zmierzających do ograniczenia emisji dwutlenku węgla, ponieważ nie ma ku temu naukowych wskazań.*

Klimatolodzy, a raczej klimatopolitycy zgromadzeni w IPCC są zaniepokojeni publiczną deklaracją meteorologów, ponieważ nie mogą jej zlekceważyć, zarzucając autorom brak kompetencji w sprawach dotyczących klimatu. Mogą ją jednak przemilczać i to właśnie czynią, wspomagani przez dziennikarzy, którym takie deklaracje mogą odebrać jeden z najbardziej atrakcyjnych tematów. Wszelkie katastroficzne wizje przyczyniają się do wzrostu nakładów gazet, w przeciwieństwie do jakichś tam deklaracji, które malują spokojną wizję przyszłości.

Idea efektu cieplarnianego jest obecnie tak bardzo rozpowszechniona, że ludzie niechętnie i z niedowierzaniem przyjmują wiadomość, że jest to idea w większym stopniu polityczna niż naukowa. Faktem jest jednak, że stopień upolitycznienia sprawy klimatu jest niewiarygodnie duży. Na przykład we wrześniu 1997 r. amerykański rząd zaprosił do Białego Domu 100 telewizyjnych sprawozdawców meteorologicznych na spotkanie, na którym przedstawiciele rządu apelowali, żeby stacje telewizyjne w audycjach o pogodzie propagowały ideę globalnego ocieplenia [126]. Stał za tym Al Gore, wiceprezydent USA i fanatyczny zwolennik katastroficznej wizji skutków globalnego ocieplenia.

Najnowszym głosem w serii protestów uczonych jest *Oregońska petycja w sprawie globalnego ocieplenia*. Petycja ta powstała z inicjatywy profesora Fredericka Seitza, byłego prezesa Amerykańskiej Akademii Nauk i byłego członka IPCC, który nie mógł dłużej znosić braku rzetelności w działaniach tej komisji [22].

### *Petycja oregońska [127]*

*Wzywamy rząd Stanów Zjednoczonych, żeby odrzucił traktat w sprawie globalnego ocieplenia uzgodniony na konferencji w Kyoto w grudniu 1997 i żeby nie akceptował innych podobnych propozycji. Proponowane w tym traktacie ograniczenia emisji gazów cieplarnianych miałyby zły wpływ na naturalne środowisko, stanowiłyby przeszkodę na drodze postępu naukowego i technicznego i przyczyniłyby się do pogorszenia zdrowia i dobrobytu ludzkości.*

*Nie ma przekonujących dowodów naukowych, że spowodowana ludzką działalnością emisja dwutlenku węgla, metanu i innych gazów cieplarnianych*

*w dającej się przewidzieć przyszłości spowoduje katastrofalne ocieplenie ziemskiej atmosfery i zaburzenia klimatyczne. Co więcej, istnieją poważne dowody naukowe, że wzrost stężenia dwutlenku węgla w atmosferze sprzyja rozwojowi przyrody na Ziemi.*

Petycja ta, opublikowana wiosną 1998 r., w ciągu kilku tygodni została podpisana przez ponad 17 tysięcy amerykańskich uczonych. Są wśród nich nawet członkowie IPCC. Taka jest prawda o „garstce uczonych” sprzeciwiających się idei efektu cieplarnianego.

Trudno w tej chwili przewidzieć, jak się dalej potoczy dyskusja nad efektem cieplarnianym. Jeden z klimatologów powiedział kiedyś, że idea efektu cieplarnianego umrze dopiero wtedy, gdy po ociepleniu obserwowanym w latach 90. znów nastąpi obniżenie temperatury, mimo że ciągle przybywa dwutlenku węgla w powietrzu. Jest też możliwe, że uczeni znajdują przyczyny naturalnych wahań globalnej temperatury na Ziemi. Może to nastąpić nawet już za kilka lat, gdy Słońce wejdzie w kolejną fazę mniejszej aktywności, której najbardziej widoczną oznaką jest zmniejszanie się liczby plam na tarczy słonecznej. W ciągu kilkuset lat obserwacji dała się zauważyć zdumiewająco dokładna korelacja zimnych okresów na Ziemi z okresami zmniejszonej aktywności Słońca. Na przykład w małej epoce lodowej, w jej najzimniejszej fazie w latach 1645–1715, przez kilkadziesiąt lat prawie wcale nie było plam na Słońcu. Korelacja ta jest dobrze znana klimatologom, ale nie można było jej wykorzystać do wytłumaczenia wahań temperatury na Ziemi, ponieważ nie był znany mechanizm wiążący liczbę plam z klimatem. IPCC bez dyskusji odrzuca wpływ plam słonecznych na ziemski klimat, ponieważ liczba plam nie wpływa w znaczący sposób na ilość energii, jaka dociera od Słońca do powierzchni Ziemi. Dopiero w ostatnich latach zaczyna się rysować prawdopodobny mechanizm, ponieważ wykazano, że liczba plam słonecznych może wpływać na zachmurzenie, a wiadomo, że wzrost zachmurzenia powoduje oziębienie. Potwierdzenie teorii o wpływie plam słonecznych na klimat wymaga zbadania, czy istnieje korelacja między zachmurzeniem a liczbą plam. Potrzeba na to jeszcze co najmniej kilku lat, ponieważ satelitarne pomiary zachmurzenia są dostępne dopiero od niedawna. Szczegóły tej nowej teorii są zbyt skomplikowane, by je tu zamieszczać i nie są potrzebne przy omawianiu ekologicznych kłamstw [128].

Trudno w tej chwili wytłumaczyć, dlaczego pod koniec XX w. tak oczywiście oszustwo naukowe mogło wystąpić w tak wielkiej skali jak w wypadku efektu cieplarnianego. Musimy tę sprawę zostawić przyszłym naukowcom i politologom. Jedną z możliwych przyczyn sugeruje artykuł w dzienniku „Rzeczpospolita”:

*W skali globu na badania klimatyczne wydaje się blisko 5 miliardów USD rocznie. Strasznie totalną kłęską podpieraną komputerowymi obliczeniami to najprostsza droga do kieszeni polityków — twierdzą niektórzy [129].*

Nie można wykluczyć, że motywby pieniężne odgrywają rolę w szerzeniu cieplarnianej hysterii, ale nie mniejsze znaczenie mają zapewne motywby ideologiczne i polityczne. Kanadyjski minister ochrony środowiska Christine Stewart wyraziła to bez ogródek:

„Zmiana klimatu stwarza największą szansę osiągnięcia sprawiedliwości i równości na świecie” [130].

Ograniczenia rozwoju przemysłu, uchwalone na konferencjach w Rio de Janeiro, Buenos Aires i Kyoto, dotknęłyby najbardziej kraje uprzemysłowione, a więc według pani minister spowodowałyby ekonomiczne zrównanie państw bogatych z biednymi, według najlepszych socjalistycznych idei. Tak więc kilkunastoletnia zaledwie, ale już bardzo złożona historia efektu cieplarnianego jest jednym z najbardziej dramatycznych przykładów poplątania nauki z polityką. Nie trzeba dodawać, że na takich poplątaniach traci nauka, a polityka nic nie może zyskać, oprócz kolejnej kompromitacji.

## 14. HISTERIA ATOMOWA

### Polityczne tło atomowej hysterii

Sprawa efektu cieplarnianego nie jest jedynym przykładem występującego w skali globalnej poplątania nauki z polityką. Innym przykładem, jeszcze bardziej dramatycznym, jest sprawa elektrowni atomowych i ochrony ludności przed radioaktywnością. W wypadku efektu cieplarnianego globalne decyzje gospodarczo-polityczne, podjęte z lekceważeniem opinii uczonych i zdrowego rozsądku, nie mogły jak dotąd zaszkodzić światowej gospodarce, bo nie zostały jeszcze ratyfikowane przez narodowe parlamenty. Inaczej jest w wypadku energii atomowej i radioaktywności, gdzie polityczne motywby doprowadziły do ustanowienia reguł nie mających naukowych uzasadnień i pociągających za sobą poważne konsekwencje ekonomiczne.

Motywby polityczne kładą się cieniem również na interpretację chemicznych zagrożeń środowiska, ponieważ również w tej sprawie przekonania polityków często są sprzeczne z poglądami naukowymi. Powstało nawet coś w rodzaju niepisanego sojuszu polityków z ekowojownikami, co zręczni jak zawsze ekowojownicy wykorzystują w swojej propagandzie. Doszło do tego, że polityczne decyzje o zakazie stosowania różnych środków chemicznych ekowojownicy ogłaszają jako dowód, że racja jest po ich stronie. O tych sprawach powinny jednak decydować tylko argumenty naukowe, a nie postanowienia administracyjne.

Radioaktywność towarzyszy ludziom od samego początku istnienia ludzkości, ale dowiedzieliśmy się o niej dopiero pod koniec XIX w., z chwilą odkrycia pierwiastków radioaktywnych i emitowanego przez nie promieniowania jonizującego.

Od wielu już lat znane są dobre i złe skutki radioaktywności. Mniej więcej do 1945 r. w ludzkiej świadomości tkwiły tylko dobroczynne skutki promieniowania jonizującego i nie zwracano uwagi na ich szkodliwość. Korzystano z leczniczego działania promieni radu w chorobach nowotworowych i masowo udawano się do tzw. radoczynnych wód leczniczych, by tam przebywać w atmosferze radioaktywnego radonu [131]. Dopiero groza wybuchów bomb atomowych uświadomiła ludziom, że jonizujące promieniowanie może przynieść śmierć. Wprawdzie znaczna większość ofiar w japońskich miastach zniszczonych w 1945 r. przez atomowe wybuchy zginęła od wysokiej temperatury i od podmuchu zawalającego domy, ale były też ofiary promieniowania. Główne miejsce w rosyjskiej propagandzie przeciwko atomowym zbrojeniom zajęło promieniowanie, a nie inne, bardziej śmiertelne skutki wybuchów atomowych, ponieważ promieniowanie radioaktywnych substancji, wyzwolonych nawet jednym tylko wybuchem, ma zasięg globalny, podczas gdy wysoka temperatura i podmuch działają lokalnie.

Rosjanie dołożyli wszelkich starań, żeby opinię publiczną w państwach zachodnich maksymalnie zaniepokoić globalnymi skutkami wybuchów atomowych i żeby przez masowe demonstracje ludności zmusić Stany Zjednoczone, Anglię i Francję do rezygnacji z atomowych zbrojeń. Byłaby to oczywiście rezygnacja jednostronna, bo totalitarna władza w sowieckiej Rosji nie musiała ulegać naciskom opinii publicznej. Inspirowana przez Rosjan i wspomagana przez miejscowe ruchy lewicowe propaganda nie zdołała wprowadzić do atomowego rozbrojenia państw zachodnich, ale wywołała wśród prostych ludzi irracjonalny strach przed wszystkimi co atomowe i radioaktywne. Zaowocowało to później w akcjach protestacyjnych, które do dziś utrudniają funkcjonowanie gospodarki w różnych krajach, bo są przeszkodą w budowie nowych elektrowni atomowych.

### **Hipoteza liniowa w ocenie zagrożenia promieniowaniem jonizującym**

Skuteczna propaganda antyatomowa nie byłaby możliwa bez gigantycznego kłamstwa, popełnionego w 1959 r. przez Międzynarodową Komisję Ochrony Radiologicznej [132]. Kłamstwo polega na tym, że komisja ta uznała za prawdziwą hipotezę liniową i zaleciła jej stosowanie przy ocenie zagrożeń ludzkiego zdrowia przez promieniowanie jonizujące. Hipoteza liniowa zakłada, że promieniowanie jonizujące jest szkodliwe w każdej dawce, nawet najmniejszej. Przyjęcie tej hipotezy było bardzo wygodne dla przeciwników broni atomowej, którzy nie mogli przecież pomniejszać grozy przez przyznawanie, że promieniowanie nie jest szkodliwe, gdy nie jest dostatecznie intensywne.

Hipoteza liniowa nie znajduje żadnego poparcia w obserwacjach epidemiologicznych ani w doświadczalnych badaniach naukowych, a uznanie jej za obowiązującą miało charakter arbitralnej decyzji administracyjnej. Uczeni sprzeciwiali się temu, ale przy ówczesnych naciskach politycznych nie mieli

szans na skuteczne przeciwstawienie się urzędnikom [133]. W dodatku niektórzy uczeni, np. wybitny fizyk Andrzej Sacharow, nie protestowali ze względów ideologicznych, bo walka z atomowymi zbrojeniami była dla nich ważniejsza niż naukowa uczciwość.

Istotę hipotezy liniowej najlepiej wyjaśnia przykład. Przypuśćmy, że 10 000 osób poddano działaniu takiej dawki promieniowania, że u 100 osób wystąpiły objawy choroby nowotworowej. Przyjęcie hipotezy liniowej oznacza, że po dziesięciokrotnym zmniejszeniu dawki zachoruje 10 osób, a po zmniejszeniu stukrotnym trzeba oczekiwać jednego nowotworu. Jest to typowe rozumowanie, polegające na przewidywaniu skutków przez ekstrapolację od dawek wysokich do niskich i bardzo niskich. Rzecz jednak w tym, że nigdy nie udało się zaobserwować szkodliwego działania niskich dawek promieniowania. Co więcej, są tak oczywiste dowody nieszkodliwości niskich dawek, że stosowanie hipotezy liniowej do oceny zdrowotnych skutków radioaktywności należy uznać za sprzeczne ze zdrowym rozsądkiem.

Wszystkie żywe organizmy żyją w nieustannym strumieniu jonizujących cząstek, emitowanych przez pierwiastki radioaktywne pochodzenia ziemskiego, a ponadto są ciągle bombardowane przez cząstki o wielkich energiach, docierające do nas ze Słońca i z przestrzeni kosmicznej. Radioaktywne pierwiastki (potas  $^{40}\text{K}$  i węgiel  $^{14}\text{C}$ ) występują w ludzkim ciele i powodują, że ludzie są radioaktywni. W ciele przeciętnego człowieka ważącego 70 kg powstaje ponad 8000 cząstek jonizujących w ciągu jednej sekundy. Oznacza to, że w naszym ciele w ciągu każdej sekundy rozpada się ponad 8000 radioaktywnych atomów. Nasza radioaktywność wynosi zatem 8000 Bq. Skoro więc żyjemy w strumieniu jonizujących cząstek docierających do nas z zewnątrz, a ponadto jeszcze promieniowanie jonizujące powstaje w nas samych, to jak, będąc przy zdrowych zmysłach, można twierdzić, że nawet niskie dawki promieniowania są szkodliwe i trzeba ich unikać? Promieniowanie jonizujące było na naszej planecie zawsze, a nawet było bardziej intensywne w dawnych epokach, gdy powstawały pierwsze żywe organizmy. Skoro więc życie powstało w strumieniu jonizujących cząstek, to żywe komórki już od początku swego istnienia musiały mieć zdolność przeciwdziałania szkodliwemu działaniu radioaktywności [113, 133].

Jeszcze bardziej oczywistego dowodu niesłuszności hipotezy liniowej dostarcza analiza zależności między ludzkim zdrowiem a promieniowaniem skory ziemskiej w miejscu zamieszkania. Są rejony, w których natężenie promieniowania jest kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt razy większe od średniego, a jednak ludzie tam mieszkający nie zapadają na nowotwory częściej od mieszkańców rejonów o mniejszym natężeniu promieniowania. Zjawisko to, potwierdzone licznymi badaniami, nie mogłoby wystąpić, gdyby liniowa hipoteza była słuszna, bo wtedy zwiększonemu natężeniu promieniowania powinno towarzyszyć zwiększenie liczby zachorowań na nowotwory [133]. Wiarygodność tych wniosków jest bardzo duża, bo są oparte o wyniki otrzymane na podstawie obserwacji wielu milionów ludzi w ciągu wielu lat.

Hipoteza liniowa została „zatwierdzona” przez urzędników w drodze administracyjnej. Wynikają stąd nawet zabawne nieporozumienia, ponieważ urzędnicy często popadają w sprzeczności, wynikające z braku przepływu informacji między urzędami należącymi do różnych resortów. Tak więc z jednej strony mamy urzędowe ostrzeżenia o niebezpieczeństwach grożących nam z powodu bardzo małych dawek promieniowania, a z drugiej – Ministerstwo Zdrowia w Polsce popiera działalność „uzdrowisk”, w których kuracjusze korzystają z wód „lecznicznych” o wysokiej nieraz radioaktywności, kąpią się w tych wodach i piją je w specjalnych pijalniach. Są to tzw. wody radoczynne, w których radioaktywnym pierwiastkiem jest radon. W niektórych naszych uzdrowiskach radioaktywność źródłanych wód wynosi kilkaset bekereli na litr, ale w Świeradowie Zdroju jest źródło o aktywności przekraczającej 2500 Bq/l, a jedno ze źródeł w Łądku Zdroju dostarcza spragnionym kuracjuszą wody o aktywności 1500 Bq/l [131]. W świetle hipotezy liniowej ludzie powinni nie mieć dostępu do źródeł wody o najmniejszej nawet radioaktywności. Tymczasem, żeby było śmieszniej, od 1974 r. obowiązuje w Polsce norma, według której radoczynna woda może być uznana za leczniczą dopiero wtedy, gdy jej aktywność wynosi co najmniej 74 Bq/l. A w 1994 r. Minister Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa wydał rozporządzenie, które podtrzymuje ten nonsens.

Pozostaje jeszcze do wyjaśnienia, dlaczego liniowa hipoteza o działaniu radioaktywności na żywe organizmy zasługuje na miano gigantycznego kłamstwa. Otóż jest to kłamstwo ogromne przez swoją oczywistość, a także dlatego, że dotyczy wszystkich ludzi na całym świecie i spowodowało bardzo poważne skutki ekonomiczne.

Skutkiem chyba najbardziej poważnym, bo dotkliwie hamującym postęp w różnych dziedzinach techniki, jest oparty na hipotezie liniowej strach przed radioaktywnością. Skoro wpojono ludziom przekonanie, że promieniowanie pierwiastków radioaktywnych jest szkodliwe w najmniejszej nawet dawce, to jest zupełnie naturalne, że boją się wszystkiego, co jest z takim promieniowaniem związane. Stąd wynikają protesty przeciwko składowaniu odpadów radioaktywnych, chociaż są one umieszczane w głębokich sztolniach, skąd nigdy nie wydobędą się na powierzchnię. Znane są gwałtowne protesty w Niemczech przeciwko przewożeniu radioaktywnych odpadów, chociaż ich zbiorniki są tak zabezpieczone, że na zewnątrz nie wydobywa się żadne promieniowanie jonizujące. Bardziej racjonalni Francuzi, którzy większą część zapotrzebowania swojego kraju na energię pokrywają prądem wytwarzanym w elektrowniach atomowych, muszą przewozić więcej odpadów, ale nie ponoszą z tego powodu żadnej szkody i nie dają się sprowokować do protestów.

Najwięcej strat przynoszą protesty przeciwko elektrowniom atomowym. Wszystkie organizacje ekologiczne są absolutnie przeciwne energetyce atomowej. Dają temu wyraz przy każdej okazji i w niektórych krajach odnoszą znaczne sukcesy. Udało im się np. zablokować rozwój atomowej energetyki

w Polsce, chociaż rezygnacja z dokończenia budowy elektrowni w Żarnowcu kosztowała nas kilkaset milionów dolarów. Uporczywą propagandą ekowojownicy zdołali doprowadzić do tego, że Szwedzi w ogólnonarodowym referendum postanowili zlikwidować swoje atomowe elektrownie, bez względu na astronomiczne koszty tego przedsięwzięcia. Również w Niemczech rząd socjalistów i zielonych przyjął plan wycofywania się z energetyki jądrowej i demontażu istniejących elektrowni atomowych. Nawet w Japonii, gdzie społeczeństwo jest zdyscyplinowane w stopniu dla nas niewyobrażalnym, społeczne protesty uniemożliwiły budowę kilku nowych elektrowni jądrowych. Doprawdy, bardzo głęboka musi być wiara ekowojowników w niebezpieczeństwa, związane z wyzwaniem energii tkwiącej w atomie, skoro w imię tej wiary nie cofają się przed narażaniem na wielkie straty swoich społeczeństw, a więc i siebie samych.

Protesty przeciwko energetyce jądrowej są uzasadniane obawami, że elektrownie atomowe powodują radioaktywne skażenie środowiska w toku swojej normalnej pracy. Obawy takie są podtrzymywane i rozpowszechniane przez liczne publikacje przeciwników elektrowni atomowych. Dobrym przykładem jest następujący cytat, wzięty z jednej z „antyatomowych” książek:

„Jedna atomowa elektrownia w ciągu jednego roku pracy wytwarza tyle radioaktywnej trucizny, co tysiąc atomowych bomb zrzuconych na Hiroszimę” [134]!

Tym jednym zdaniem autorzy popularnej w latach 70. antynuklearnej książki usiłują zaniepokoić czytelnika radioaktywnością elektrowni atomowych i jednocześnie chcą wywołać skojarzenia z atomowymi bombami. Po przeczytaniu tego zdania zapewne niejeden nieświadomy istoty sprawy czytelnik wyobraził sobie, że w każdej elektrowni atomowej drzemie tysiąc groźnych bomb, które w każdej chwili mogą wybuchnąć i zniszczyć pół świata.

W opinii przeciwników energii atomowej elektrownie atomowe stwarzają ciągle niebezpieczeństwo groźnych katastrof. Ich opinie potwierdził pożar elektrowni w Czarnobylu, który doprowadził do radioaktywnego skażenia znacznych obszarów na półkuli północnej. Nie można wykluczyć, że podobne katastrofy mogą się wydarzyć w przyszłości i dlatego, zamiast straszenia atomową apokalipsą, potrzebne jest rzetelne uświadomienie społeczeństwa o możliwych skutkach awarii elektrowni atomowych.

Faktem jest, że istniejące elektrownie atomowe, a pracuje ich w tej chwili kilkaset w Europie, Ameryce i Azji, są doskonale zabezpieczone przed zanieczyszczeniem otoczenia substancjami radioaktywnymi. Zamiast szczegółowej dyskusji wystarczy zwrócić uwagę na skrzętnie pomijany przez ekowojowników fakt, że każda elektrownia węglowa wprowadza do środowiska radioaktywne pierwiastki, głównie uran i tor, które znajdują się w każdym węglu kopalnym. Obowiązujące przepisy spowodowałyby natychmiastowe zamknięcie elektrowni atomowej, która zanieczyszczałaby środowisko nawet małym



ułamkiem tej ilości radioaktywnych substancji, jaka znajduje się w dymach i popiołach, które są nieuchronnymi produktami ubocznymi każdej normalnie pracującej elektrowni węglowej [113, 133].

### Skutki katastrofy w Czarnobylu

Argumenty przeciwko energetyce jądrowej, których treścią są apokaliptyczne wizje wzorowane na katastrofie w Czarnobylu, nie znajdują oparcia w dotychczasowych doświadczeniach, zebranych w ciągu ponad 20-letniej eksploatacji kilkuset elektrowni atomowych. Wypadek w Czarnobylu był jak dotąd jedynym wypadkiem, który spowodował ofiary w ludziach i ewakuację wielu osób z terenów zagrożonych skażeniem. Trzeba przy tym pamiętać, że czarnobylska tragedia została spowodowana karygodnymi błędami w obsłudze reaktora atomowego i jego złą konstrukcją. Nowoczesne reaktory są dobrze zabezpieczone przed pożarami i tak skonstruowane, że nawet ich przegrzanie nie może doprowadzić do stopienia rdzenia reaktora i do emisji substancji radioaktywnych na zewnątrz budynku.

Przeciwnicy energetyki jądrowej w swoich próbach zastraszenia społeczeństwa starają się stworzyć wrażenie, że atomowe reaktory w elektrowniach to śpiące bomby atomowe, grożące w każdej chwili wybuchem podobnym do tych, które w 1945 r. całkowicie zniszczyły dwa japońskie miasta i spowodowały śmierć setek tysięcy osób. Obawy takie są jednak całkowicie bezzasadne, ponieważ reaktory absolutnie nie są zdolne do wybuchu. Gdyby było najmniejsze nawet ryzyko atomowego wybuchu, to nikt nie budowałby elektrowni jądrowych w gęsto zaludnionych rejonach, np. w dolinie Renu w Niemczech lub nad Rodanem we Francji.

Wypadek w Czarnobylu jest największą katastrofą, jaka może być spowodowana w atomowej elektrowni. Wbrew propagandzie szerzonej w środkach przekazu reaktor atomowy nie może wybuchnąć jak atomowa bomba, może się co najwyżej zapalić i stopić, zanieczyszczając atmosferę substancjami radioaktywnymi. Nie można lekceważyć skażenia atmosfery radioaktywnością, ale nie trzeba przeceniać rozmiarów i skutków skażeń. W związku z tym warto chłodnym spojrzeniem ogarnąć rozmiary czarnobylskiej tragedii, mierzone liczbą ofiar śmiertelnych. Znając skłonność rosyjskich władz do ukrywania prawdy, nie mamy dużego zaufania do oficjalnej liczby ofiar, ale są podstawy do przypuszczeń, że w Czarnobylu w wyniku pożaru reaktora i usuwania jego skutków zginęło nie więcej niż 100 osób. Ponieważ nie było dotąd śmiertelnych wypadków w innych elektrowniach, to trzeba dojść do wniosku, że liczba 100 określa ogólną liczbę ofiar trwającej przeszło 20 lat eksploatacji kilkuset elektrowni atomowych na całym świecie. Jest to znacznie mniej niż liczba górników, którzy każdego roku ponoszą śmierć w kopalniach, żeby dostarczyć paliwa elektrowniom węglowym. Taka jest obiektywna prawda: te rzekomo bezpieczne elektrownie węglowe powodują, że każdego roku ginie pod ziemią więcej

ludzi niż w strasznej katastrofie czarnobylskiej. Zamiast straszyć elektrowniami atomowymi i radioaktywnością, powinno się raczej rozpowszechniać informację, że w USA w ciągu ostatnich 25 lat nie było ani jednego wypadku śmierci z powodu radioaktywności, a w tym samym czasie w różnych wypadkach (głównie drogowych) zginęły ponad 3 miliony osób [142].

Ekonomiczne skutki katastrofy w Czarnobylu były poważne nie tylko na Białorusi i Ukrainie, gdzie uznano za konieczną ewakuację ludności z zagrożonych terenów, ale także w innych krajach na północnej półkuli, gdzie zniszczono wielkie ilości mleka i mięsa z powodu radioaktywnego skażenia. Tu w bardzo dotkliwy sposób dała o sobie znać hipoteza liniowa. Na podstawie tej hipotezy zostały urzędowo wyznaczone bardzo niskie progi radioaktywności, powyżej których władze uznawały żywność za niezdatną do spożycia. Wynikłe stąd straty w samej tylko Skandynawii są szacowane na setki milionów dolarów.

Ścisłe przestrzeganie hipotezy liniowej doprowadziło nawet do absurdalnie śmiesznych decyzji, takich jak np. zakaz importu do Unii Europejskiej grzybów o radioaktywności przekraczającej 600 Bq/kg [137]. Absurdalność tej decyzji można dostrzec, wyobrażając sobie celnika, który zatrzymuje na granicy kilogram „skażonych” borowików lub kurek o aktywności np. 700 Bq/kg, podczas gdy jego własna radioaktywność wynosi 8000 Bq (jeżeli jego osoba waży 70 kg). Absurdem jest też przypuszczenie, że można sobie zaszkodzić skażoną żywnością, gdy stopień skażenia jest tak niski, że zjedzenie nawet dużej porcji zaledwie o kilka procent powiększa promieniowanie jonizujące, na które i tak jesteśmy stale narażeni.

Strach powoduje też społeczne protesty przeciw konserwowaniu żywności przez naświetlanie promieniami jonizującymi i utrudnia wprowadzenie tej technologii, chociaż jest to najbardziej skuteczna i najbardziej bezpieczna metoda zabezpieczania produktów spożywczych przed działaniem bakterii i pleśni. Oczywiście korzyści sprawiają, że metoda ta ma coraz szersze zastosowanie, mimo że jest ciągle zwalczana przez ekowojowników [138].

Edukacja społeczeństwa w sprawach zagrożeń radioaktywnością jest niesłychanie utrudniona przez popularnonaukowe publikacje, które brzmią poważnie i wiarygodnie, mimo że są fałszywe w szczegółach i w ogólnym wydźwięku. Prestiżowy miesięcznik „Świat Nauki” np. zamieścił artykuł o czarnobylskiej katastrofie, w którym czytamy m.in.:

„Ze skażonych obłoków gnanych wiatrami spadały radioaktywne deszcze. W Szwecji, Norwegii i Finlandii grzebano renifery, które zabiło radioaktywne pożywienie roślinne. Na Ukrainie katastrofa w Czarnobylu spowodowała śmierć ponad 30 tysięcy ludzi” [136].

Prawdą jest tylko to, że deszcze padające tuż po awarii w Czarnobylu były radioaktywne, ale nie była to radioaktywność tak wysoka, żeby mogła stano-

wić zagrożenie zdrowia. Nie jest natomiast prawdą, że renifery padały z powodu radioaktywności roślin. One były po prostu zabijane na polecenie gorliwych władz, które nie chciały dopuścić do zjadania przez ludzi mięsa, którego radioaktywność przekraczała normy przyjęte na podstawie hipotezy liniowej. Wiadomość o tysiącach śmiertelnych ofiar na Ukrainie jest po prostu kłamstwem. Wypada tylko żałować, że „Świat Nauki” zamieścił ten artykuł, bo wobec dużej popularności tego miesięcznika wyrządzone zostały trudne do odrobienia szkody w społecznej świadomości.

### Problem radonu

Hipoteza liniowa daje o sobie znać także w związku z tzw. zagrożeniem radonowym, rozgłaszanym od ok. 20 lat w środkach przekazu. Radon jest radioaktywnym gazem, powstającym w wyniku rozpadu uranu. Ponieważ uran jest bardzo rozpowszechnionym pierwiastkiem, wszędzie można spotkać w powietrzu niewielkie stężenia radonu. Nagromadzanie się radonu nie jest jednak możliwe, bo pierwiastek ten ulega rozpadowi z okresem półtrwania wynoszącym zaledwie 4 dni. Największe stężenia radonu występują w kopalniach rudy uranowej i tam też zauważono zwiększoną zapadalność górników na raka płuc. Rakotwórcze działanie dużych stężeń radonu jest dobrze udokumentowane i nie ulega wątpliwości [139].

Zagrożenie radonem stało się przedmiotem rozważań w naukowych czasopismach i środkach przekazu dopiero po stwierdzeniu, że gaz ten znajduje się także w domach mieszkalnych, dokąd dostaje się przez różne szczeliny z podłoża zawierającego uran. Niektórzy uczeni natychmiast zastosowali hipotezę liniową i zaczęli wyliczać, ile to ludzi umiera rocznie z powodu raka płuc dlatego tylko, że mieszkają w domach skażonych radonem. Za podstawę wyliczeń przyjęto śmiertelność wśród górników narażonych na duże dawki radonu (jest to bardzo mała grupa ludzi) i w sposób typowy dla hipotezy liniowej dokonywano ekstrapolacji na małe dawki i duże liczby osób narażonych. Niektórzy doszli do dramatycznego wniosku, że radon w mieszkaniach jest drugą po paleniu tytoniu przyczyną zachorowań na raka płuc. Jest zrozumiałe, że wywołało to znaczne zaniepokojenie wśród ludności, zwłaszcza na terenach o większym od przeciętnego stężeniu radonu w powietrzu. Tak jest np. na wielkich obszarach naszego globu, gdzie występują skały granitowe zawierające uran. Na zagrożenie radonem natychmiast zareagowały urzędy i wydane zostały zalecenia, określające największe dopuszczalne poziomy radonu w mieszkaniach. Poziomy te wahają się od 140 Bq/m<sup>3</sup> w Szwecji do 750 Bq/m<sup>3</sup> w Kanadzie. W Polsce stężenie radonu może wynosić najwyżej 400 Bq/m<sup>3</sup> w starych budynkach i 200 Bq/m<sup>3</sup> w budynkach nowych [140].

Gdy już wszystko zostało tak ładnie uporządkowane odpowiednimi zarządzeniami, okazało się, że również w wypadku radonu ekstrapolacja z dużych dawek na małe według hipotezy liniowej jest niedopuszczalna i obawy

przed zdrowotnymi skutkami małych stężeń radonu są bezzasadne. W sposób absolutnie bezsporny wykazały to badania liczby zachorowań na nowotwory na terenach, gdzie występują różne stężenia radonu. Okazało się np., że w Kornwalii, gdzie stężenia radonu w mieszkaniach są większe niż w innych dzielnicach na Wyspach Brytyjskich, liczba zachorowań na nowotwory płuc jest mniejsza. Najnowsze publikacje donoszą o podobnych obserwacjach w innych rejonach świata [155]. Po co więc było szerzyć grozę radonową?

Przykłady szkodliwości hipotezy liniowej można mnożyć, ale nie jest to potrzebne. Za kilkanaście lat zapewne wszyscy zapomną o tej hipotezie, ponieważ różne organizacje naukowe już zaczynają dostrzegać jej bezzasadność. Pierwszy był Komitet Naukowy Narodów Zjednoczonych ds. Skutków Promieniowania Atomowego, który w 1994 r. odrzucił hipotezę liniową. W ślad za tym poszły inne międzynarodowe organizacje naukowe, ale instytucje rządowe, do których należy wydawanie decyzji, pozostają wyraźnie w tyle. Trzeba zostawić im więcej czasu, bo urzędy znane są z dużej bezwładności [141].

## 15. EKOWOJOWNIKÓW WOJNA Z ELEKTRYCZNOŚCIĄ

W niedzielę 15 listopada 1998 r. w dzienniku telewizyjnym emitowanym w I programie TVP znalazła się informacja, że telefony komórkowe powodują wzrost zachorowań na raka mózgu o 50%. Kilka miesięcy później dziennik „Rzeczpospolita” informował w krótkiej notatce, że przeprowadzone w Szwecji badania nie wykazały wzrostu zachorowań na raka mózgu, spowodowanego przez telefony komórkowe [143].

Te dwie, całkowicie sprzeczne ze sobą wiadomości, są przykładem zamętu informacyjnego, jaki od co najmniej 20 lat panuje w sprawach zagrożeń powodowanych przez fale elektromagnetyczne emitowane przez urządzenia elektryczne. Co gorsza, zamęt występuje nie tylko w środkach masowego przekazu, ale także w publikacjach naukowych. Dlatego rzetelna ocena zagrożeń na podstawie wyników badań naukowych jest trudna i wymaga bardzo starannej analizy wypowiedzi różnych uczonych, wypowiedzi niestety często sprzecznych. Kolosalnym utrudnieniem jest liczba publikacji na temat zagrożenia zdrowia przez fale elektromagnetyczne. Obecnie, pod koniec lat 90., jest tych publikacji kilkadziesiąt tysięcy. Na szczęście jednak nie trzeba ich wszystkich czytać, bo wielkość zagrożenia można ocenić na podstawie zwyczajnego zdrowego rozsądku.

Już od wielu lat prasa, radio i telewizja zwracają uwagę społeczeństwa na zagrożenia spowodowane zjawiskami elektrycznymi i magnetycznymi, jakie towarzyszą działaniu wszelkich urządzeń elektrycznych, od żarówek i elektrycznych grzejników do aparatów radiowych i telefonicznych, telewizorów i komputerów. Nie chodzi tu bynajmniej o znane i zrozumiałe zagrożenia w postaci porażenia prądem, chociaż nieostrożne obchodzenie się z elektrycznymi

urządzeniami było przyczyną śmierci setek tysięcy osób w czasie, jaki upłynął od wynalezienia prądu elektrycznego. O tym się obecnie nie wspomina w środkach masowego przekazu, bo społeczeństwo spokojnie godzi się na ryzyko nagłej śmierci, jaka we wszystkich mieszkaniach czai się w każdym gniazdku elektrycznym. Przedmiotem troski i niebywałego rozgłosu jest natomiast rzekomo szkodliwe działanie pól elektrycznych i magnetycznych, które towarzyszą działaniu wszelkich urządzeń elektrycznych.

Żyjemy wśród elektrycznych przyrządów w budynkach oplątanych siecią elektrycznych przewodów. Już od dawna częścią krajobrazu są linie wysokiego napięcia, przez które po miedzianych drutach rozpiętych na wysokich masztach przesyłane są ogromne moce na odległości mierzone w tysiącach kilometrów. Wzdłuż wiejskich dróg i miejskich ulic nad ziemią i pod ziemią ciągną się kilometry przewodów, zasilających nasze mieszkania i miejsca pracy w prąd i zapewniających łączność telefoniczną. A nasze miejsca pracy i mieszkania są wypełnione urządzeniami elektrycznymi, od żarówek i elektrycznych grzejników do aparatów radiowych i telefonicznych, telewizorów i komputerów. Wszystkie te urządzenia wysyłają w przestrzeń fale elektromagnetyczne. Fale te wnikają w głąb naszych organizmów, tak samo jak fale dochodzące do nas z przestrzeni kosmicznej czy wytwarzane przez wyładowania elektryczne w czasie burz. Przez dziesiątki lat nikomu to nie przeszkadzało i wszyscy tylko się cieszyli w ułatwień, jakie przynosi elektryczność. Aż tu nagle w 1966 r. rosyjscy uczeni donieśli, że pracownicy stacji transformatorowych częściej niż inni skarżą się na bóle głowy, zmęczenie i zmniejszoną sprawność seksualną [144].

Prowadzone w krajach zachodnich obserwacje pracowników zatrudnionych przy urządzeniach pracujących pod wysokim napięciem, np. w stacjach transformatorów, nie potwierdziły wyników uczonych rosyjskich. Ziarno niepokoju zostało jednak posiane i od tego czasu setki, jeśli nie tysiące uczonych na całym świecie zajmują się badaniami wpływu pól elektromagnetycznych na żywe organizmy, a zwłaszcza na ludzi. Owocem ich trudu są publikacje w naukowych czasopismach. Niektóre z tych publikacji donoszą o różnych szkodliwych działaniach pól elektromagnetycznych, ale doniesienia te z reguły nie znajdują potwierdzenia w innych publikacjach. Nie przeszkadza to jednak, że w ślad za publikacjami opisującymi szkodliwe skutki idą alarmy w środkach masowego przekazu, ostrzegające ludność przed tajemniczymi zagrożeniami, jakie kryją się w telewizorach i komputerach, telefonach i liniach przesyłających prąd elektryczny o wysokim napięciu.

Jest regułą, że na każde doniesienie o szkodliwym działaniu pól elektromagnetycznych przypada jedna przynajmniej publikacja, która takiego działania nie stwierdza. Wyraźna jest przy tym tendencja, że czym nowsza jest publikacja, tym częściej wyraża pogląd, że przebywanie wśród fal elektromagnetycznych nie jest groźne dla ludzkiego zdrowia. Co więcej, publikacje, według których fale elektromagnetyczne nie są szkodliwe dla zdrowia, pochodzą na

ogół z lepszych ośrodków naukowych i są bardziej wiarygodne niż publikacje dowodzące szkodliwości tych fal. Niestety jednak, prasa, radio i telewizja najczęściej rozgłaszają doniesienia o niebezpieczeństwach i dlatego znacznie częściej słyszymy i czytamy o zagrożeniach ze strony fal elektromagnetycznych niż o braku zagrożeń [145].

Różne publikacje, a są wśród nich nie tylko artykuły w gazetach, ale także większe opracowania popularnonaukowe, wymieniają długie szeregi złych skutków działania pól elektromagnetycznych na ludzi. Nie ma chyba ani jednej dolegliwości, której nie przypisywano by działaniu elektrycznych urządzeń. Najczęściej opisywane są szkodliwe skutki zdrowotne linii wysokiego napięcia, radiowych stacji nadawczych i telefonów komórkowych. W jednym z artykułów, zamieszczonych w zasłużonym dla ruchu ochrony przyrody miesięczniku „Aura” znajdujemy np. budzące grozę wyszczególnienie potwornych niebezpieczeństw, które kryją się w urządzeniach elektrycznych, jakie wszyscy mamy w naszych domach.

„Promieniowanie elektromagnetyczne wywołuje zmiany morfologiczne w tkankach i narządach. Największą wrażliwość pod tym względem wykazują tkanki obwodowego i ośrodkowego układu nerwowego oraz narządy rozrodcze i aparat genetyczny. Bardziej podatni są przy tym ludzie młodzi. Pod wpływem pola elektromagnetycznego mogą powstawać zmiany w korze mózgowej, polegające na zmianach połączeń neuronów oraz w samych komórkach (denaturacja białek). Obserwuje się niszczenie chromosomów, co prowadzi do mutacji podobnych jak przy ekspozycjach promieniowaniem jonizującym. Pole elektromagnetyczne stanowi również zagrożenie dla układu sercowo-naczyniowego; stwierdza się między innymi zwolnienie rytmu serca i obniżenie ciśnienia tętniczego” [146].

Warto zauważyć, że autor tego artykułu wyraża swoje twierdzenia tak stanowczo, jakby wygłaszał jakieś oczywiste prawdy. Tymczasem przytoczony fragment jest zbiorem nie sprawdzonych przypuszczeń i oczywistych kłamstw.

Kto chce zapoznać się z bardziej obszerną, ale równie fałszywą oceną działania fal elektromagnetycznych na żywe organizmy, może sięgnąć do akademickiego podręcznika Jana Marciniaka. Można tam znaleźć kategorycznie sformułowaną i długą listę dolegliwości, przypisywanych działaniu fal elektromagnetycznych.

„Pola elektromagnetyczne wywołują następujące dolegliwości: bezpłodność mężczyzn, bezsenność, bóle głowy, depresje, nadciśnienie, zaburzenia cyklu menstruacyjnego, zmniejszoną laktację, wrodzone wady u noworodków, stany depresji, agresji i euforii, psychiczne zmęczenie i dekoncentrację, zaburzenia w układzie krążenia i trawienia, nowotwory, zaburzenia w działaniu enzymów, osłabienie słuchu i wzroku, zaćmę, upośledzenie czynności mózgu i serca” [147].

Rzadko doprawdy zdarza się takie nagromadzenie nieprawdziwych informacji w akademickim podręczniku. Jest na szczęście książka, w której można znaleźć rzetelne informacje o zagrożeniach spowodowanych przez fale elektromagnetyczne i inne czynniki fizyczne działające w środowisku, w którym żyjemy [148].

Bardzo charakterystyczny i typowy jest przykład rzekomych zagrożeń spowodowanych przez linie energetyczne wysokiego napięcia. Pierwsza publikacja na temat szkodliwości pól elektromagnetycznych wytwarzanych przez te linie ukazała się w 1979 r., kiedy to dwóch amerykańskich uczonych doniosło, że zamieszkiwanie w pobliżu linii energetycznych zwiększa niebezpieczeństwo zachorowania dzieci na białaczkę [149]. Publikacja ta została natychmiast nagłośniona w mediach, przez co spowodowała znaczne zaniepokojenie opinii publicznej, bo przecież dotyczy strasznej choroby i w dodatku jeszcze choroby dzieci. Tak groźne zjawisko oczywiście wymagało potwierdzenia i dlatego w naukowym piśmiennictwie zaczęły się pojawiać liczne prace dotyczące szkodliwości przebywania w pobliżu przewodów energetycznych pod wysokim napięciem. W ciągu 20 lat, do 1999 r. nazbierało się tych prac już ponad 500 i ciągle ukazują się nowe. W dalszym ciągu niektórzy uczeni twierdzą, że daje się dostrzec szkodliwy wpływ linii energetycznych na mieszkające w pobliżu osoby, a inni znowu są zdania, że nie ma takiego wpływu. Wśród wybitnych uczonych związanych z naukowymi instytucjami o wysokim prestiżu przeważa jednak opinia, że nie ma zagrożeń spowodowanych przez pola elektromagnetyczne istniejące wokół przewodów i innych urządzeń elektrycznych pod napięciem. W 1997 r. ukazał się raport opublikowany przez National Cancer Institute (Narodowy Instytut Rakowy) w USA [150], w którym stwierdzono brak przekonujących dowodów, że pola elektromagnetyczne wytwarzane przez linie wysokiego napięcia, instalacje elektryczne i elektryczny sprzęt domowy zwiększają ryzyko wystąpienia białaczki u dzieci. W tym samym roku w jednym z najpoważniejszych czasopism medycznych ukazał się artykuł redakcyjny, w którym czytamy m.in.:

*18 lat badań przyniosło poczucie zagrożenia, w niewielkim stopniu przyczyniło się do lepszego zrozumienia problemu i ani trochę nie wpłynęło na profilaktykę. Najwyższy czas, aby przerwać to marnotrawienie środków [150].*

Rzeczowo i kompetentnie przedstawione informacje o zagrożeniach falami elektromagnetycznymi zawiera artykuł profesora Jana Grzesika [151].

Powszechnie wiadomo, że ekowojownicy negują wartość naukowych opinii, ale kontrowersje wokół pól elektromagnetycznych pokazują, że jest to negacja wybiórcza, bo w swoich akcjach propagandowych ekowojownicy skwapliwie podchwytyją literaturowe doniesienia potwierdzające szkodliwość elektrycznych i magnetycznych pól, jakie roztaczają się wokół każdego urządzenia elektrycznego, a jednocześnie ignorują publikacje, według których pola

te nie są szkodliwe. Z tego powodu kontrowersja przedłuża się i nie widać jej rychłego zakończenia.

W dalszym ciągu pozostaje jednak pytanie, dlaczego niektórzy uczeni stwierdzają szkodliwość pól elektromagnetycznych, a inni temu zaprzeczają. W wielu wypadkach przyczyną jest udowodniona niestaranność badań, ale przecież większość uczonych dowodzących szkodliwości pól elektromagnetycznych wykonuje swoje badania starannie i zgodnie z obowiązującymi regułami postępowania.

Główna przyczyna pojawienia się sprzecznych wyników tkwi w tym, że nie ma związku między polami elektromagnetycznymi a częstością występowania chorób u badanych osób. W badaniach epidemiologicznych nie ma żadnych kontrowersji, gdy przyczynowa zależność jest wyraźna, np. wszystkie badania zgodnie potwierdzają szkodliwość palenia tytoniu, nadużywania alkoholu albo wieloletniego kontaktu ze związkami chromu lub pyłem z drewna bukowego albo dębowego. Nie ma też wątpliwości, że nadmierne opalanie się zwiększa ryzyko wystąpienia raka skóry, a długotrwałe wdychanie rozpylonego azbestu wywołuje raka płuc. Gdy zaś efekty biologiczne jakiegokolwiek czynnika są bardzo słabe lub nie ma ich wcale, można i trzeba oczekiwać zmiennych i sprzecznych wyników badań zmierzających do wykrycia takich efektów lub ich wykluczenia. Wykrycie bardzo słabych efektów jest niezwykle trudne, ponieważ duże znaczenie mają wtedy różne czynniki uboczne, których dostrzeżenie i wyeliminowanie wymaga długotrwałych i ścisłych obserwacji bardzo wielu osób poddawanych działaniu badanego czynnika. Ekwodwojnicy często domagają się, żeby uczeni przedstawili niezaprzeczalne dowody, że jakiś czynnik jest zupełnie nieszkodliwy. Niestety, nie można przedstawić takich dowodów, bo przecież zawsze można uczonym zarzucić, że zbyt krótko prowadzili swoje badania, a szkodliwe skutki wystąpią dopiero po wielu latach.

Jest jednak doświadczenie które bardzo dobitnie świadczy o nieszkodliwości pól elektromagnetycznych wytwarzanych przez przewody i inne urządzenia elektryczne. Jest to mimowolne doświadczenie, jakiemu ludzkość podlega od chwili, gdy zaczęła korzystać z urządzeń elektrycznych. Doświadczenie to trwa już od ok. stu lat i obecnie obejmuje miliardy ludzi, a więc jest prowadzone w ogromnej skali i bardzo długo. Gdyby przewody pod napięciem i inne urządzenia elektryczne były niebezpieczne przez wywoływanie chorób, to powinny dać się zauważyć ujemne skutki zdrowotne, a tymczasem nie ma takich skutków, poza przypadkami porażenia prądem. W ciągu ostatniego stulecia produkcja energii elektrycznej wzrosła kilkaset razy i tak samo wzrosła liczba linii energetycznych i domowych urządzeń elektrycznych, a jednocześnie poprawił się stan zdrowia ludzi i średnia długość życia ludzi uległa podwojeniu. Zapewne nie byłoby to możliwe, gdyby urządzenia elektryczne, wszechobecne w naszym otoczeniu, wywoływały wszystkie te choroby, o jakie są oskarżane.



## Telefony komórkowe i radiowe stacje nadawcze

Celem ataków ekowojowników są również fale radiowe, emitowane przez radiowe stacje nadawcze, stacje przekaźnikowe telefonii komórkowej i przez komórkowe aparaty telefoniczne. Nie ma wprawdzie żadnych dowodów szkodliwości fal radiowych, ale ekowojownicy, wspierani przez środki masowego przekazu, zdołali w społeczeństwie wywołać zaniepokojenie, a nawet histeryczny strach. W Polsce było to aż nazbyt dobrze widoczne, gdy zawalił się radio-wy maszt w Raszynie, a okoliczni mieszkańcy nie dopuścili do jego odbudowy. I nic tu nie pomogły opinie ekspertów, agitacja ekowojowników była znacznie skuteczniejsza [152]. Tak samo jest przy próbach zainstalowania stacji przekaźnikowych, bez których nie może istnieć telefonia komórkowa. Zawsze znajdzie się grupa przeciwników, którzy na zebraniach przekonują mieszkańców, że pod żadnym pozorem nie powinni się godzić na zainstalowanie tych diabelskich urządzeń w ich sąsiedztwie. I mieszkańcy na ogół nie godzą się! Można się tylko dziwić, że w tak nieprzyjaznym środowisku telefonia komórkowa żyje i szybko się rozwija. Liczba użytkowników telefonów komórkowych w Polsce wynosi ok. 2 mln, a na całym świecie przekroczyła 500 mln. Liczby te świadczą, że ludzie posługujący się telefonami komórkowymi nie zauważają, żeby telefony te powodowały raka mózgu.

Zagrożenie rakiem mózgu jest nowym, bardzo ulubionym przez ekochondrycznych ekowojowników szlagierem propagandowym. Zaczęło się to w 1992 r., gdy David Reynard, obywatel stanu Floryda w USA, publicznie ogłosił, że jego żona zmarła na raka mózgu, którego nabawiła się dlatego, że prowadziła długie rozmowy przez telefon komórkowy [144]. Wprawdzie sąd z braku dowodów oddalił pozew Reynarda o milionowe odszkodowanie, ale sprawa została podchwycona przez telewizję, a potem przez inne środki przekazu i w cały świat poszła wiadomość, że telefony komórkowe powodują raka. Od tego czasu mnożą się prace naukowe, które potwierdzają albo obalają przypuszczenia, że od komórkowych telefonów można zachorować na nowotwory mózgu. Kontrowersja trwa, podobnie jak w wypadku innych zagrożeń przez fale elektromagnetyczne, ale więcej jest poważnych badań, według których telefony komórkowe nie są niebezpieczne. Warto w tym miejscu przypomnieć, że w pierwszych latach telefonii pod koniec XIX w. uważano telefon za aparat szkodliwy dla zdrowia [153]. Obawy przed nowymi urządzeniami technicznymi nasiliły się od czasu, gdy pojawiły się techniczne środki, umożliwiające szerzenie propagandy w nieznaną przedtem skalę. Nie bez wpływu na histeryczne zachowania ludzi jest też coraz częstsze pojawianie się przyrządów, których zasad działania nie można zrozumieć bez dobrego wykształcenia z fizyki.

Mogłoby się wydawać, że szerzenie strachu przed falami elektromagnetycznymi nie powoduje szkodliwych skutków społecznych, a więc nie wymaga zdecydowanego zwalczania. Niestety, tak nie jest. Jednym z wymiernych skut-

ków jest marnowanie społecznych pieniędzy na niepotrzebne badania biologicznych skutków fal elektromagnetycznych. Wydano na te badania już kilkaset milionów dolarów, a tymczasem brakuje środków na ochronę zdrowia przed zagrożeniami rzeczywistymi.

### Z ostatniej chwili

W dniach 15–17 lutego 2000 w Auckland (Nowa Zelandia) odbyła się kolejna konferencja klimatyczna sponsorowana przez IPCC. Jeden z naukowych filarów IPCC, prof. John Houghton, zaszokował uczestników konferencji oświadczeniem, że IPCC odwołała podtrzymywane od 1992 roku twierdzenie, że ocieplenie obserwowane od połowy XIX do połowy XX w. było spowodowane gospodarczą działalnością człowieka. IPCC jest obecnie zdania, że ocieplenie to należy uważać za przejaw naturalnej zmienności klimatu. Wydaje się, że konferencja w Auckland jest początkiem końca największej w historii afery naukowo-politycznej, jaką stała się sprawa efektu cieplarnianego.

### Podziękowanie

Pragnę podziękować Panu Profesorowi Władysławowi Walkowiakowi za pomoc w kompletowaniu materiałów literaturowych.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Solska, *Polityka*, 25 lipca 1998.
- [2] A. Wildavsky, *But Is It True?*, Harvard University Press, London 1995, 236.
- [3] D. Lee Ray, *21<sup>st</sup> Century Science & Technology*, Spring 1994, 29.
- [4] M. Kryda, *Eko i My*, czerwiec 1999, 8.
- [5] H. Hug, *Der tägliche Ökohorror*, Wirtschaftsverlag Langen Müller, Monachium 1997, 338.
- [6] H. A. Cohl, *Are We Scaring Ourselves to Death?*, St. Martin's Griffin, New York 1997, 141.
- [7] K. Forowicz, *Rzeczpospolita*, 1 lipca 1998.
- [8] A. Kalinowska, *Ekologia – wybór przyszłości*, Editions Spotkania, Warszawa 1992, 255.
- [9] B. Kastory, *Wprost*, 28 lutego 1999.
- [10] B. N. Ames, L. Swirsky-Gold, *Wiad. Chem.*, 1996, **50**, 317.
- [11] H. Hug, *op. cit.*, 201.
- [12] F. E. Loy, *Rzeczpospolita*, 21 września 1999.
- [13] List do Krajowej Rady Radiofonii i Telewizji, *Wiedza i Życie*, marzec 1998, 73.
- [14] H. Hug, *op. cit.*, 242.
- [15] D. Maxeiner, M. Miersch, *Lexikon der Öko-Irrtümer*, Eichborn, Frankfurt am Main 1998, 215.
- [16] Artykuł redakcyjny, *Nature*, 1995, **375**, 708.
- [17] L. Guterman, *New Scientist*, November 7, 1998, 11.
- [18] A. Gore, *Earth in the Balance*, Penguin, New York 1992, 81.
- [19] R. Leśniakowicz, *EKOraJ*, lipiec–sierpień 1998.
- [20] I. K. Figura, *ibid.*
- [21] A. Gore, *op. cit.*, 216.

- [22] Ł. Turski, *Wiedza i Życie*, grudzień 1997, 16.
- [23] L. Brown, *World without Borders*, Vintage Books, New York 1972, 308.
- [24] C. Manes, *Green Rage*, Little Brown & Co, Boston 1990, 34.
- [25] H. Skolimowski, wywiad dla Rzeczpospolitej, 25 października 1999.
- [26] D. Maxeiner, M. Miersch, *op. cit.*, 10.
- [27] L. Spencer, J. Bollwerk, R. C. Morais, *Forbes*, November 11, 1991, 174.
- [28] Z. Jaworowski, *Wiedza i Życie*, maj 1998, 12.
- [29] M. Knypl, E. Knypl, *Dioksyny mniej straszne?*, Regionalne Centrum Edukacji Ekologicznej, Bielsko-Biała 1997.
- [30] K. Forowicz, *Rzeczpospolita*, 14 października 1999.
- [31] D. Metera, *Wprost*, 22 lutego 1998.
- [32] O. Strubelt, *Gifte in Natur und Umwelt*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1996, 13, 107.
- [33] J. F. Ross, *The Polar Bear Strategy; Reflections on Risk in Modern Life*, Perseus Books, Reading 1999.
- [34] O. Strubelt, *op. cit.*, 48.
- [35] Z. Jaworowski, *21<sup>st</sup> Century Science & Technology*, Spring 1994, 34.
- [36] O. Strubelt, *op. cit.*, 35.
- [37] Informator „Sprzątanie Świata – Polska”, Fundacja Nasza Ziemia, Warszawa 1999, 21.
- [38] N. W. Skinder, *Chemia a ochrona środowiska*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1998, 138.
- [39] O. Strubelt, *op. cit.*, 52.
- [40] W. Voigt, *Der Spiegel*, 46/1998, 78.
- [41] R. Zbieć, *Życie*, 15 września 1997.
- [42] B. Piasecki, D. Rainey, K. Fletcher, *American Scientist*, 1998, 86, 364.
- [43] *The Economist*, 11 July 1998, 69.
- [44] W. Storck, *Chem. Eng. News*, December 7, 1988, 33.
- [45] Bez autora, *Wprost*, 27 grudnia, 1998.
- [46] D. Maxeiner, M. Miersch, *op. cit.*, 153.
- [47] L. Ember, *Chem. Eng. News*, March 15, 1999, 41.
- [48] H. A. Cohl, *op. cit.*, 38.
- [49] C. Reed, *Świat Nauki*, listopad 1999, 10.
- [50] *Gazeta Dolnośląska*, 12 czerwca 1999.
- [51] D. Chełstowski, *Wprost*, 7/1997.
- [52] G. Wielgosiński, *Orbital*, marzec 1998, 185.
- [53] J. Golimowski, *Wiedza i Życie*, wrzesień 1998.
- [54] *A. J. Rzeczpospolita*, 8 marca 1995.
- [55] E. Garścia, *Aura*, marzec 1995, 3.
- [56] E. Garścia, *Aura*, kwiecień 1995, 4.
- [57] E. Mistewicz, *Wprost* 18/1996.
- [58] H. Hug, *op. cit.*, 233.
- [59] R. Gawlik, *Ekotechnika*, czerwiec 1998, 14.
- [60] J. Winiarski, *Aura*, czerwiec 1997, 14.
- [61] Z. Wojtasiński, *Rzeczpospolita*, 28 sierpnia 1998.
- [62] K. Kleiner, *New Scientist*, 27 July, 1996, s. 9.
- [63] *Pesticides*, [www.cci.org/cbb/pests](http://www.cci.org/cbb/pests).
- [64] D. Maxeiner, M. Miersch, *op. cit.*, 78.
- [65] M. Malkin, M. Fumento, *Rachel's Folly; The End of Chlorine*, [www.cci.org/chlorine](http://www.cci.org/chlorine).
- [66] H. Galal-Gorchev, *Pure Appl. Chem.*, 1996, 68, 1731.
- [67] *The Global Chlorine Crisis*, [www.greenpeace.org](http://www.greenpeace.org).
- [68] B. N. Ames, *Pesticides, Cancer and Misconceptions*, [w:] *The State of Humanity*, J. L. Simon Ed., Blackwell, Oxford 1995, 588.

- [69] Dziennik Ustaw RP, załącznik do numeru 105/1997.
- [70] A. Wildavsky, *op. cit.*, 236.
- [71] D. Avery, *Saving the Planet with Pesticides: Increasing Food Supplies While Preserving the Earth's Biodiversity*, [w:] *The True State of the Planet*, R. Bailey Ed., The Free Press, New York 1995, 69.
- [72] Dziennik Ustaw RP, 104/1993.
- [73] J. Emsley, *Przewodnik po chemii życia codziennego*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1996, 155.
- [74] H. Hug, *op. cit.*, 164.
- [75] O. Strubelt, *op. cit.*, 131.
- [76] J. E. Alleman, B. T. Mossman, *Świat Nauki*, wrzesień 1997, 56.
- [77] R. D'Agostino, Jr., R. Wilson, *Azbestos: The Hazard, the Risk, and Public Policy*, [w:] *Phantom Risk*, K. E. Foster, D. E. Bernstein, P. W. Huber Eds., MIT Press, Cambridge 1993, 183.
- [78] K. Naumann, *Chemie in unserer Zeit*, 1993, **27**, 33.
- [79] P. Mastalerz, *Wiad. Chem.*, 1995, **49**, 117.
- [80] P. Mastalerz, *ibid.*, 1998, **52**, 643.
- [81] H. Hug, *op. cit.*, 199.
- [82] G. W. Gribble, *The Future of Chlorine*, [www.rug.nl/rug](http://www.rug.nl/rug).
- [83] J. Emsley, *op. cit.*, 213.
- [84] R. D. North, *Life on a Modern Planet*, Manchester University Press, Manchester 1995, 155.
- [85] H. A. Cohl, *op. cit.*, 141.
- [86] D. Maxeiner, M. Miersch, *op. cit.*, 74.
- [87] I. Amato, *Science*, 1993, **261**, 152.
- [88] B. Hileman, *Chem. Eng. News*, April 11, 1993, 11.
- [89] G. C. Pimentel, J. A. Coonrod, *Chemia dziś i jutro*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993, 222.
- [90] A. Dzięgielewska, *Ekoświat*, czerwiec 1999, 22.
- [91] K. Forowicz, *Rzeczpospolita*, 3 listopada 1997.
- [92] M. Gough, *Wiad. Chem.*, 1996, **50**, 469.
- [93] G. W. Gribble, *Technology*, 1999, **6**, 193.
- [94] G. W. Gribble, *Chem. in Britain*, March 1993, 198.
- [95] G. W. Gribble, *Chem. Eng. News*, 1995, February 13, 4.
- [96] C. Miłoś, *Piesek przydrożny*, Wydawnictwo Znak, Kraków 1997, 178.
- [97] *Time*, November 2, 1998.
- [98] H. Hug, *op. cit.*, 338.
- [99] K. Forowicz, *Rzeczpospolita*, 15 lipca 1998.
- [100] K. Naumann, *J. Prakt. Chem.* 1999, **341**, 417.
- [101] R. D. Kimbrough, *Wiad. Chem.*, 1995, **49**, 329.
- [102] A. Rigos, *Der Spiegel*, 33/1999, 170.
- [103] M. Pecul, *Wiedza i Życie*, październik 1999, 28.
- [104] D. McKenzie, *New Scientist*, June 26, 1999, 18.
- [105] E. Kołodziejak-Nieckuła, T. Pająk, *Wiedza i Życie*, październik 1999, 30.
- [106] K. Forowicz, *Rzeczpospolita*, 31 lipca 1998.
- [107] S. H. Safe, *New England J. Med.* 1997, **337**, 1303.
- [108] R. Kołos, *Wiedza i Życie*, kwiecień 1996, 52.
- [109] R. Purski, *Rzeczpospolita*, 16 czerwca 1998.
- [110] K. Forowicz, *Rzeczpospolita*, 10 października 1998.
- [111] J. Houghton, *Global Warming*, Cambridge University Press, Cambridge 1997, 12.
- [112] IPCC Report 1992, 152.
- [113] T. Mioduski, *Post. Tech. Jądr.* 1995, **38**, 19.
- [114] E. Mistewicz, *Wprost*, 25 stycznia 1998.
- [115] D. Romanowska, *Wprost*, 4 lipca 1999.

- [116] J. Kulawik, T. Kulawik, M. Litwin, *Chemia dla gimnazjum*, cz. 1, Wydawnictwo Nowa Era, Warszawa 1999, 30.
- [117] S. H. Schneider, *Laboratorium Ziemia*, Wydawnictwo CIS, Warszawa 1998.
- [118] C. D. Schönwiese, *Klimat i człowiek*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1997.
- [119] R. Gelbspan, *The Heat Is On*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1997, 45.
- [120] *Countering the Sceptics*, [www.greenpeace.org](http://www.greenpeace.org).
- [121] *Global Climate Change Cannot Be Predicted*, [www.marshall.org/global](http://www.marshall.org/global).
- [122] J. Hansen, M. Sato, A. Lacis, R. Ruedy, I. Tegen, E. Matthews, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1998, **95**, 12753.
- [123] *Statement by Atmospheric Scientists on Greenhouse Warming*, [www.sepp.org](http://www.sepp.org).
- [124] *The Heidelberg Appeal*, [www.rt.is/ahb/sol/heidelberg](http://www.rt.is/ahb/sol/heidelberg).
- [125] *Deklaracja Lipska*, [www.sepp.org](http://www.sepp.org).
- [126] C. Crandall, [crandall@sepp.org](mailto:crandall@sepp.org).
- [127] *Global Warming Petition*, [www.oism.org](http://www.oism.org).
- [128] N. Calder, *The Manic Sun*, Pilkington Press, London 1997.
- [129] K. Forowicz, *Rzeczpospolita*, 11 sierpnia 1999.
- [130] T. Corcoran, *Financial Post (Canada)*, 26 December 1998, [www.sepp.org/reality](http://www.sepp.org/reality).
- [131] T. A. Przylibski, *Wybrane uwarunkowania występowania radonu-222 w Sudetach*, praca doktorska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej, 1997.
- [132] Z. Jaworowski, *Physics Today*, September 1999, 24.
- [133] Z. Jaworowski, *Wiad. Chem.*, 1996, **50**, 859.
- [134] J. W. Gofman, A. R. Tamplin, *Poisoned Power*, Rodale Press, Emmaus 1971, [www.ratical.org/radiation/CNR](http://www.ratical.org/radiation/CNR).
- [135] Z. Jaworowski, *Wiedza i Życie*, maj 1996, 24.
- [136] J. M. Szczerbak, *Świat Nauki*, maj 1996, 62.
- [137] E. Wesołowska, *Życie*, 15 października 1998.
- [138] W. Fischer, *Aura*, 3/1996, 22.
- [139] Z. P. Zagórski, *Wiad. Chem.*, 1997, **51**, 593.
- [140] K. Forowicz, *Rzeczpospolita*, 13 lipca 1997.
- [141] L. Brunarski, *ibid.*, 6 października 1997.
- [142] B. L. Cohen, *The Hazards of Nuclear Power*, [w:] *The State of Humanity*, J. L. Simon Ed., Blackwell, Oxford 1995, 585.
- [143] Bez autora, *Rzeczpospolita*, 5 maja 1999.
- [144] B. Hileman, *Chem. Eng. News*, November 8, 1993, 15.
- [145] A. Miller, *Wiedza i Życie*, listopad 1998, 10.
- [146] J. Kula, *Aura* 6/1994, 24.
- [147] J. Marciniak, *Zagrożenie naturalnego środowiska elektromagnetycznego*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1895.
- [148] M. Siemiński, *Fizyka zagrożeń środowiska*, PWN, Warszawa 1997.
- [149] H. Hug, *op. cit.*, 277.
- [150] G. Stix, *Świat Nauki*, Maj 1998, 20.
- [151] J. Grzesik, *Aura*, 11/1998, 15.
- [152] K. Michalski, *Wiedza i Życie*, listopad 1999, 42.
- [153] K. Forowicz, *Rzeczpospolita*, 12 kwietnia 1999.
- [154] O. Strubelt, *op. cit.*, 198.
- [155] F. Pearce, *New Scientist*, July 27, 1996, 8.



## Z BIEŻĄCYCH PRAC CHEMIKÓW POLSKICH



### ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII RAMANA W CHEMII RADIACYJNEJ I W INNYCH DZIEDZINACH BADAŃ RAMAN SPECTROSCOPY APPLICATIONS IN RADIATION CHEMISTRY AND OTHER RESEARCH AREAS

**Halina Abramczyk**

*Instytut Techniki Radiacyjnej, Politechnika Łódzka  
ul. Wróblewskiego 15, 93-590 Łódź*

---

Abstract

1. Wprowadzenie

- 1.1. Zjawisko rozpraszania Ramana
- 1.2. Aparatura

2. Przykłady zastosowań spektroskopii Ramana w chemii radiacyjnej, inżynierii materiałowej, farmakologii oraz innych dziedzinach

- 2.1. Wpływ dawki promieniowania  $\gamma$  na produkty żywnościowe. Karotenoidy
- 2.2. Zastosowanie spektroskopii Ramana w inżynierii materiałowej
- 2.3. Zastosowanie spektroskopii Ramana w konserwacji i renowacji dzieł sztuki
- 2.4. Zastosowanie spektroskopii Ramana w farmakologii

Piśmiennictwo cytowane

---



Obszar działalności naukowej **prof. dr hab. Haliny Abramczyk** obejmuje chemię fizyczną i teoretyczną, a w szczególności badania ultraszybkich zjawisk fizycznych i chemicznych zachodzących w skali piko- i femtosekundowej, takich jak dynamika lokalizacji i solwatacji elektronu nadmiarowego, dynamika wibracyjna w układach tworzących wiązanie wodorowe oraz w materiałach ciekłokrystalicznych metodami spektroskopii molekularnej i spektroskopii laserowej, głównie spektroskopii Ramana i absorpcji w podczerwieni.

Większość jej dorobku naukowego opublikowana jest w czasopismach o najwyższej randze światowej w dziedzinie chemii fizycznej, takich jak „Journal of Physical Chemistry”, „Chemical Physics Letters”, „Chemical Physics”. Jest autorką podręcznika akademickiego *Wstęp do spektroskopii laserowej*, który ukaże się w marcu 2000 nakładem PWN.

Jest członkiem komitetu redakcyjnego „Journal of Molecular Liquids” oraz członkiem zarządu Komitetu Wykonawczego stowarzyszenia naukowego European Molecular Liquids Group (EMLG). W roku 1994 powierzono jej organizację międzynarodowej, cyklicznej konferencji EMLG „Ultrafast Phenomena in Liquids and Glasses”.

Kieruje laboratorium laserowej spektroskopii molekularnej w Instytucie Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej, które jest wyposażone w unikatowe w skali kraju spektrometry i układy laserowe do badania zjawisk zachodzących w skali femtosekundowej i pikosekundowej metodami absorpcji i rozpraszania Ramana. Halina Abramczyk prowadzi wykłady z fizyki chemicznej, spektroskopii molekularnej, analizy instrumentalnej i technik laserowych na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej.



---

**ABSTRACT**

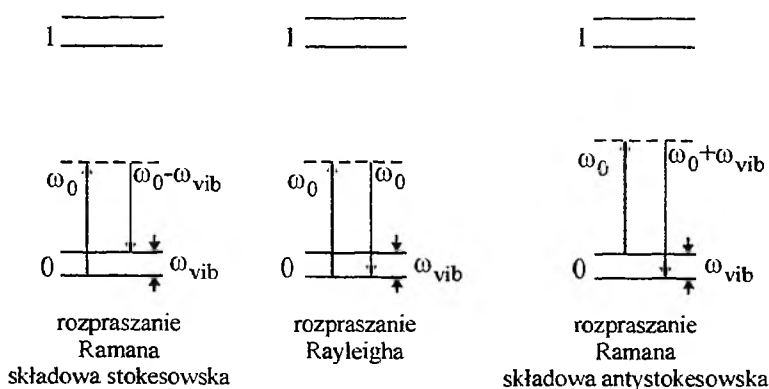
Raman spectroscopy has evolved into one of the most powerful tools for fundamental investigations and practical characterizations of gases, liquids and solids. The technique can unravel almost any kind of low-frequency excitations in almost any type of solids. Compared with other techniques of analytical chemistry, it has the advantages of non-destructive *in situ* applications, high spectral and spacial resolution and possibility of using microscopic surface topographies. In this paper some examples of Raman applications in radiation chemistry, characterization of advanced materials, compounds of pharmaceutical interest and applications to the identification of pigments on paintings and manuscripts are given.

---

# 1. WPROWADZENIE

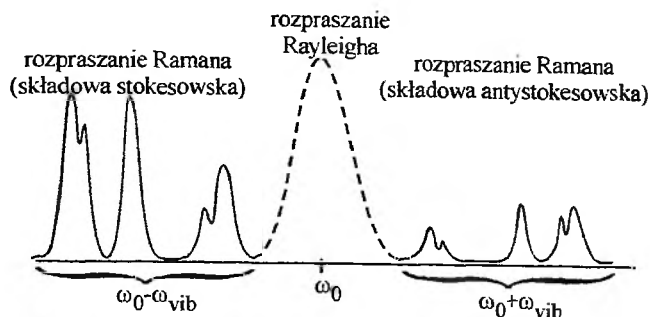
## 1.1. ZJAWISKO ROZPRASZANIA RAMANA

Gdy na próbkę pada światło o energii fotonu  $\hbar\omega_0$ , równej różnicy energii podstawowego  $E_0$  i wzbudzonego  $E_1$  stanu elektronowego, zostaje ono zaabsorbowane; gdy energia fotonu jest mniejsza niż  $E_1 - E_0$ , następuje rozpraszanie światła. Gdy częstość  $\omega_0$  promieniowania padającego i rozproszonego są jednakowe, mówimy o zjawisku rozpraszania Rayleigha. Gdy foton pada na cząsteczkę, która znajduje się w podstawowym stanie elektronowym i wibracyjnym, a w wyniku rozproszenia światła cząsteczka powraca na wzbudzony poziom wibracyjny, częstość fotonu wyemitowanego w wyniku rozproszenia wynosi  $\omega_0 - \omega_{\text{vib}}$ , gdzie  $\omega_{\text{vib}}$  jest częstością modu wibracyjnego. Takie rozpraszanie nosi nazwę rozpraszania Ramana, a widmo odpowiadające częstościom  $\omega_0 - \omega_{\text{vib}}$  to składowa Stokesa. Odwrotnie, gdy foton o częstości  $\omega_0$  oddziałuje z cząsteczką, która pierwotnie znajduje się we wzbudzonym stanie wibracyjnym, a po rozproszeniu fotonu powraca do podstawowego poziomu wibracyjnego, to częstość fotonu rozproszonego wynosi  $\omega_0 + \omega_{\text{vib}}$ . Mówimy wtedy o składowej antystokesowskiej rozpraszania Ramana. Omówione zjawiska rozpraszania zilustrowano na rys. 1. Ostatecznie więc widmo Ramana wygląda tak, jak przedstawiono je na rys. 2. Zazwyczaj mierzymy składową Stokesa, bo ma większe natężenie niż składowa antystokesowska. Sygnał Ramana jest 3–4 rzędy słabszy od rozpraszania Rayleigha.



Rys. 1. Ilustracja zjawiska rozpraszania Ramana

Z rys. 2 wynika, że spektroskopia Ramana, choć bada zjawisko rozpraszania, dostarcza informacji o właściwościach wibracyjnych cząsteczek, podobnych do tych, jakie otrzymujemy w podczerwieni. Czym różnią się te techniki? Są to metody komplementarne. Nieliniowa cząsteczka wykazuje  $3N - 6$  drgań, niektóre z nich ujawniają się jako pasma aktywne w IR, niektóre zaś w widmie



Rys. 2. Schemat widma Ramana

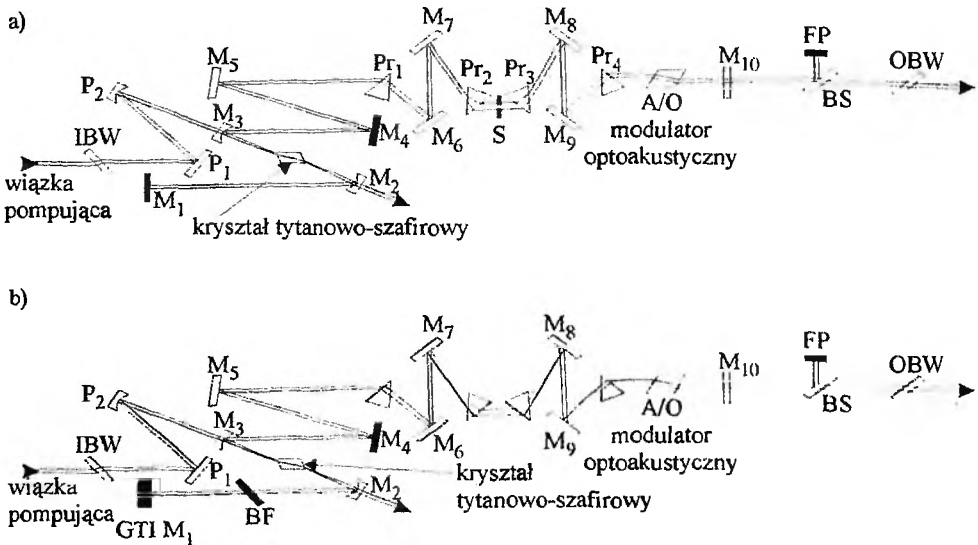
Ramana. Zależy to od symetrii cząsteczki i od symetrii drgania. Dla cząsteczek mających środek inwersji obowiązuje zasada wykluczania – drgania aktywne w IR nie są aktywne w spektroskopii Ramana i odwrotnie. Np. drgania rozciągające symetryczne  $\text{CO}_2$  lub drgania  $\text{N}_2$  są niewidoczne w widmach IR, podczas gdy w widmach Ramana obserwujemy silne pasma odpowiadające tym drganiom.

## 1.2. APARATURA

Laboratorium spektroskopii IR i Ramana istnieje w Instytucie Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej od 6 lat i dysponuje unikatową w skali kraju aparaturą, a niektóre z układów laserowych można zaliczyć do aparatury najnowszej generacji i unikatowej w skali światowej. Laboratorium spektroskopii wibracyjnej to przede wszystkim spektrometry i lasery. Najcenniejszy ze spektrometrów to spektrometr ramanowski Ramanor U 1000 (Jobin Yvon). Lasery to: laser jonowy argonowy 2017-04S (Spectra Physics), laser tytanowo-szafirowy Tsunami 3960-H3S (Spectra Physics) oraz laser Nd:YVO<sub>4</sub> Millennia-P (Spectra Physics). Laser jonowy argonowy i laser Nd:YVO<sub>4</sub> pracują w trybie pracy ciągłej i dostarczają promieniowania monochromatycznego dla następujących długości fali: laser argonowy – 454,5, 457,9, 465,8, 472,7, 476,5, 488,0, 496,5, 501,7, 514 nm o mocy 1,4 W dla linii 514 nm oraz laser Nd:YVO<sub>4</sub> – 532 nm o mocy 5 W. Laser tytanowo-szafirowy ( $\text{Ti}^{+3}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) jest laserem pracującym zarówno w trybie pracy ciągłej o mocy 1 W w zakresie 690–1080 nm, jak i w trybie impulsowym, wysyłając impulsy o czasie trwania kilkudziesięciu femtosekund ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ), energii 0,25  $\mu\text{J}$  i repetycji impulsów 82 MHz. Laser może pracować również w opcji pikosekundowej. Impulsowy tryb pracy zostaje osiągnięty metodą synchronizacji modów. W laserze Tsunami 3960-H3S zastosowano synchronizację pasywną opartą na zjawisku samogniskowania (KLF – *Kerr Lens Focusing*) oraz synchronizację aktywną, wykorzystującą zjawiska zachodzące między promieniowaniem elektromagnetycznym

a falą akustyczną powstającą w przetworniku optoakustycznym, generującym fale dźwiękowe o częstotści równej częstotści międzymodowej lasera tytanowo-szafirowego. Laser jonowo-argonowy oraz laser tytanowo-szafirowy są wykorzystywane w naszym laboratorium jako źródło światła do generowania rozpraszania Ramana, laser Nd:YVO<sub>4</sub> zaś jest laserem dostarczającym energii (pompującym) do lasera tytanowo-szafirowego.

Lasery tytanowo-szafirowe należą do grupy laserów wibronowych na ciele stałym, przestrajalnych w szerokim zakresie spektralnym. Nazwa wynika z faktu, że znaczne poszerzenie linii fluorescencyjnej, powodujące przestrajalność lasera, spowodowane jest silnym sprzężeniem między elektronami a drganiami wibronowymi sieci krystalicznej, która otacza domieszkowany jon Ti<sup>+3</sup> w matrycy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Rys. 3. Schemat lasera tytanowo-szafirowego Tsunami 3960-H3S (Spectra Physics): a) opcja femtosekundowa, b) opcja pikosekundowa. IBW – wejściowe okienko Brewstera, OBW – wyjściowe okienko Brewstera, A/O modulator optoakustyczny, BS – rozdzielacz wiązki, GTI M<sub>1</sub> – interferometr Girres-Turnois, BF – filtr dwójłomny

Schemat lasera tytanowo-szafirowego Tsunami 3960-H3S (Spectra Physics) przedstawiono na rys. 3. Zmiana długości fali w opcji femtosekundowej dokonuje się za pomocą szczeliny (S) i sekwencji pryzmatów Pr<sub>1</sub>–Pr<sub>4</sub>, (rys. 3a), w opcji pikosekundowej zaś z pomocą dwójłomnego filtra (BF) z krystalicznego kwarcu (rys. 3b). Sekwencja pryzmatów dostarcza obszaru widmowego rozmytego przestrzennie na skutek dyspersji i przesuwając szczelinę S w płaszczyźnie prostopadłej zmieniamy długość fali w opcji femtosekundowej. W opcji pikosekundowej lasera tytanowo-szafirowego Tsunami długość fali wybierana jest za pomocą dwójłomnego filtra BF ustawionego pod kątem Brewstera względem wiązki z rezonatorze (rys. 3b). Płytki są przycięte równolegle do osi

optycznych i dwójrotność powoduje, że polaryzacja staje się eliptyczna. Tylko te długości fali, które pozostają liniowo spolaryzowane, osiągają próg akcji laserowej, eliptycznie spolaryzowane – nie. Obracając filtr, wybieramy różne długości fal. Kluczową rolę w schemacie lasera tytanowo-szafirowego pracującego w trybie impulsów femtosekundowych pełnią cztery pryzmaty ( $Pr_1$ – $Pr_4$ ) (rys. 3a). Czas trwania impulsu zależy bowiem od dwóch czynników: ośrodka czynnego i optyki rezonatora. Elementy optyczne wytwarzają tzw. dodatni efekt dyspersji prędkości grupowej GVD (*Group Velocity Dispersion*) i w konsekwencji poszerzenie impulsu. Dalsze poszerzenie impulsu powoduje zjawisko automodulacji. Aby puls był krótki i stabilny, efekt dodatniej GVD należy skompensować przez efekt ujemnej GVD. Układ pryzmatów generuje ujemną GVD i pozwala generować krótkie impulsy femtosekundowe.

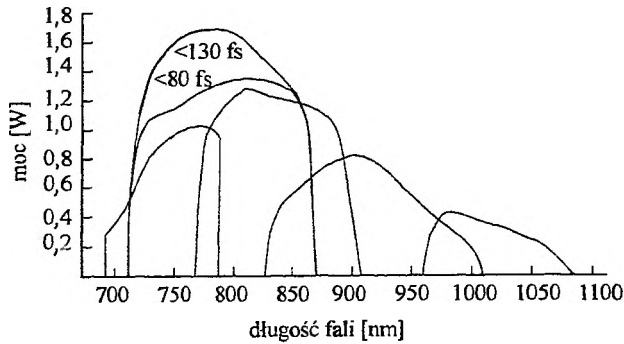
Impuls o dodatniej dyspersji prędkości grupowej (czyli takiej, dla której składowe o większych długościach fali przemieszczają się szybciej niż składowe o niższych długościach) wygenerowany we wnętrzu rezonatora pada na pryzmat  $Pr_1$ , na którym różne składowe impulsu ulegają rozszczepieniu. Rozszczepiona wiązka pada na pryzmaty  $Pr_2$  i  $Pr_3$  pod kątem Brewstera (w celu uniknięcia strat). Ponieważ szkło pryzmatów wykazuje dodatni efekt GVD, promieniowanie o większej długości fali rozchodzi się z większą prędkością grupową niż promieniowanie o mniejszej długości. Należy jednak zauważyć, że promieniowanie o większej długości fali przechodzi w szkłe pryzmatów dłuższą drogę niż promieniowanie o mniejszej długości. Wsuwając lub wysuwając pryzmaty  $Pr_3$  i  $Pr_4$  w kierunku prostopadłym do podstawy pryzmatów, można wybrać taką długość drogi optycznej, dla której dyspersja prędkości grupowej zostanie skompensowana. W konsekwencji, wszystkie składowe widmowe impulsu docierają do pryzmatu  $Pr_4$  w tym samym czasie, czyli impuls docierający do pryzmatu  $Pr_4$  wykazuje zerowy efekt GVD. Pryzmat  $Pr_4$  likwiduje rozszczepienie widmowe i impuls czasowy wychodzący z pryzmatu  $Pr_4$  jest krótszy niż impuls padający na pryzmat  $Pr_1$  i ma idealny, powtarzalny kształt. Dla opcji pikosekundowej lasera tytanowo-szafirowego Tsunami kompensacji dyspersji prędkości grupowej GVD dokonujemy za pomocą interferometru Girres-Tournois GTI  $M_1$  (rys. 3b).

Na rys. 4 przedstawiono typowy zakres przestrajalności dla lasera Tsunami pracującego w femtosekundowym trybie impulsowym.

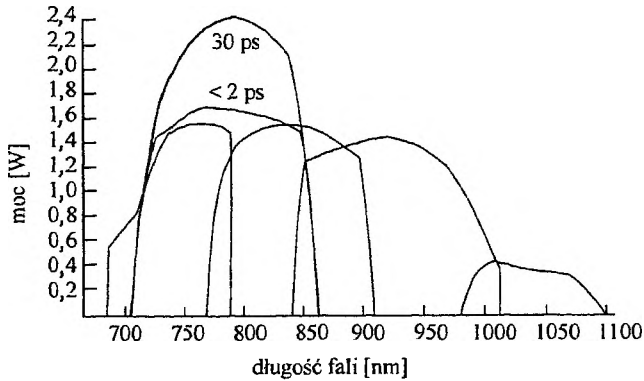
Na rys. 5 przedstawiono typowy zakres przestrajalności dla lasera Tsunami pracującego w pikosekundowym trybie impulsowym.

Na rys. 6 przedstawiono zakres przestrajalności dla opcji femtosekundowej i pikosekundowej lasera Tsunami generującego II harmoniczną w kryształach nieliniowych.

W spektroskopii laserowej rozdzielczej w czasie kluczowe znaczenie ma wyznaczenie długości trwania impulsu. Nie jest to zagadnienie trywialne i dlatego należy poświęcić kilka zdań temu problemowi. Wyróżniamy dwie grupy metod pomiaru czasu trwania impulsu: a) bezpośredni pomiar za pomocą detektorów, b) metody autokorelacyjne. Czasowa zdolność rozdzielcza metody



Rys. 4. Zakres przestrajalności lasera Tsunami 3960-H3S (Spectra Physics) dla opcji femtosekundowej

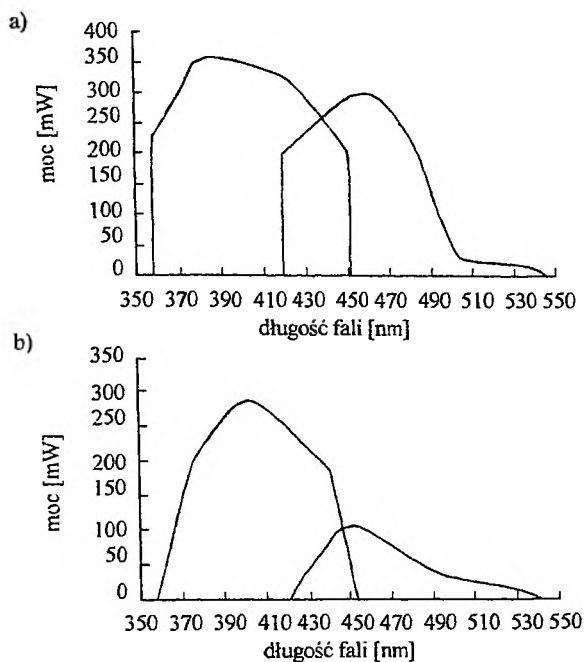


Rys. 5. Zakres przestrajalności lasera Tsunami 3960-H3S (Spectra Physics) dla opcji pikosekundowej

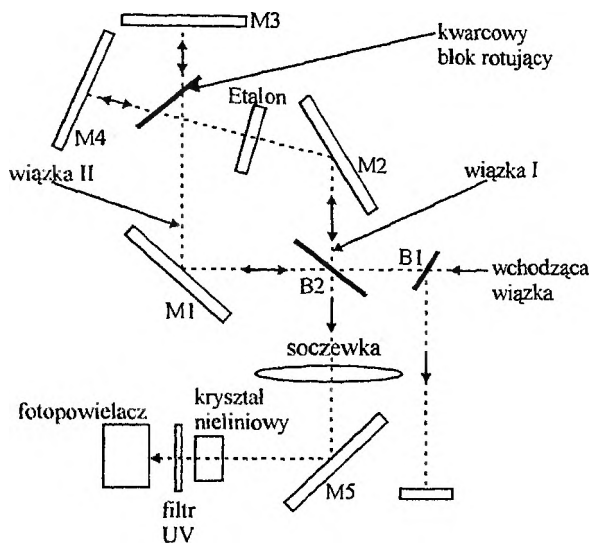
zależy od czasu odpowiedzi detektora. Obecnie najszybsze detektory fotoprowadzące pozwalają mierzyć impulsy czasowe dłuższe niż 15 ps. Kamery smugowe umożliwiają pomiar impulsów dłuższych niż 1 ps. Impulsy krótsze niż 1 ps mierzone są technikami autokorelacyjnymi. Zasada wszystkich metod autokorelacyjnych jest taka sama, choć rozwiązania szczegółowe mogą być trochę różne. W naszym laboratorium wykorzystujemy autokorelator firmy Spectra Physics Model 409-08, przedstawiony na rys. 7.

Typowy sygnał autokorelacyjny lasera tytanowo-szafirowego Tsunami (opcja pikosekundowa), znajdującego się w naszym laboratorium przedstawiono na rys. 8.

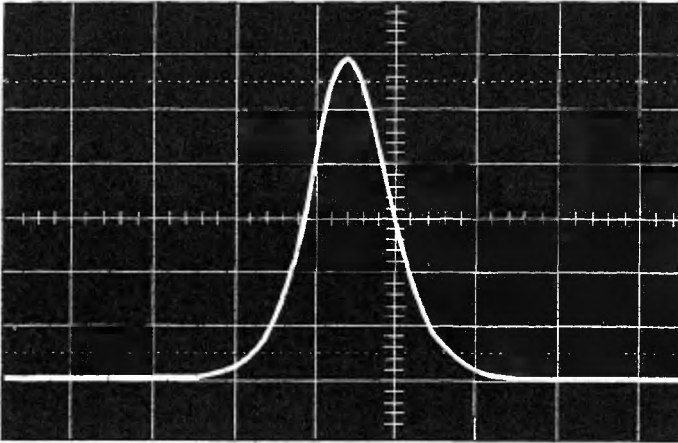
Laser na ciele stałym Nd:YVO<sub>4</sub> Millennia-P służy w naszym laboratorium do pompowania lasera tytanowo-szafirowego Tsunami. Jego schemat przedstawiono na rys. 9. Kryształ Nd:YVO<sub>4</sub> jest pompowany dwiema diodami laserowymi o mocy 25 W każda za pomocą światłowodów FC (rys. 9).



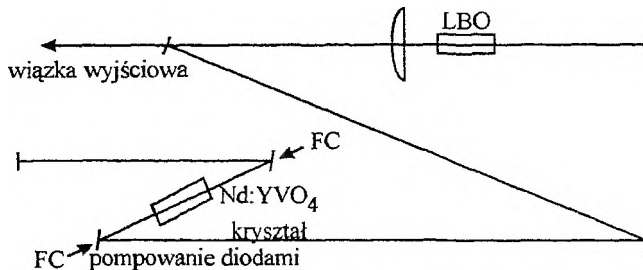
Rys. 6. Zakres przestrajalności lasera Tsunami 3960-H3S (Spectra Physics) dla II harmonicznej opcji femtosekundowej (a) i pikosekundowej (b)



Rys. 7. Schemat autokorelatora, Model 409-08 (Spectra Physics)



Rys. 8. Sygnał autokorelacyjny lasera tytanowo-szafirowego Tsunami 3960-H3S (opcja pikosekundowa)

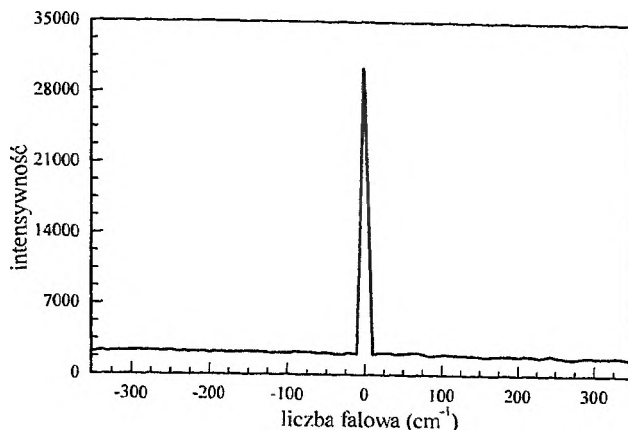


Rys. 9. Schemat lasera na ciele stałym Nd:YVO<sub>4</sub> Millennia-P (Spectra Physics). FC – pompowanie diodami (przez światłowody) kryształu Nd:YVO<sub>4</sub>

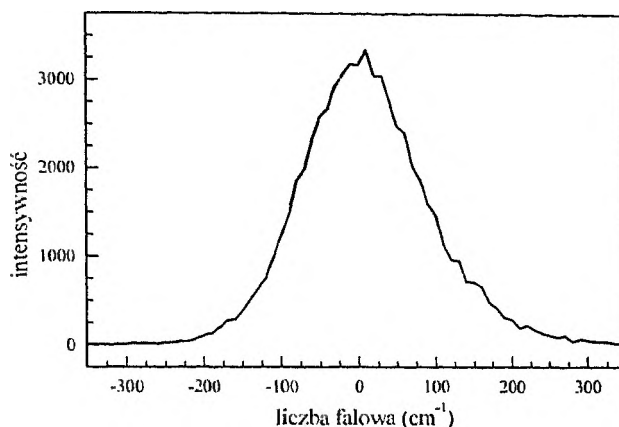
W wyniku dostarczania energii do kryształu w rezonatorze optycznym wygenerowane zostaje promieniowanie o długości fali 1064 nm, które następnie pada na kryształ LBO, gdzie, na skutek zjawisk nieliniowych, powstaje druga harmoniczna o długości fali 532 nm.

Czasowy sygnał autokorelacyjny, będący miarą czasu trwania impulsu w domenie czasowej, ma swój odpowiednik w domenie częstości. Na rys. 10 przedstawiono otrzymany w naszym laboratorium kształt widmowy sygnału emitowanego z lasera tytanowo-szafirowego dla dwóch przypadków: a) pracy ciągłej, b) pracy impulsowej w trybie synchronizacji modów. Widzimy, że widmo emitowane z lasera dla przypadku a) jest bardzo wąskie ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ) i odpowiada poszerzeniu aparaturowemu spektrometru Ramanor U 1000 rejestrującego widmo. Przeciwnie, dla pracy w trybie synchronizacji modów (przypadek b) widmo jest szerokie ( $155 \text{ cm}^{-1}$ ) i odpowiada czasowi trwania impulsu 67 fs.





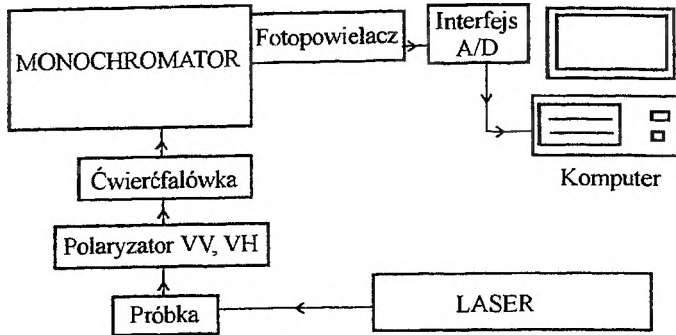
Rys. 10a. Widmo sygnału lasera tytanowo-szafirowego Tsunami 3960-H3S pracującego w trybie ciągłym (opcja femtosekundowa)



Rys. 10b. Widmo sygnału lasera tytanowo-szafirowego Tsunami 3960-H3S pracującego w trybie synchronizacji modów (opcja femtosekundowa)

W obliczeniach wykorzystujemy fakt, że sygnał w domenie czasowej i częstości są związane przez transformatę Fouriera, a dla impulsu czasowego, opisanego za pomocą funkcji secans hiperboliczny, związek ten wynosi  $\Delta t \cdot \Delta \nu = 0,315$ .

Opisane lasery stanowią źródło światła padającego na próbkę w stanie ciekłym, stałym lub gazowym wywołując różnorodne zjawiska: absorpcję, fluorescencję, rozpraszanie Rayleigha i rozpraszanie Ramana. W naszym laboratorium wykonujemy pomiary dla próbek w stanie ciekłym lub stałym, w zakresie temperatur 4–293 K, badając zjawisko rozpraszania Ramana za pomocą spektrometru ramanowskiego (Jobin Yvon, Ramanor U 1000). Schemat układu laserowego do pomiarów metodą rozpraszania Ramana przedstawiono na rys. 11.



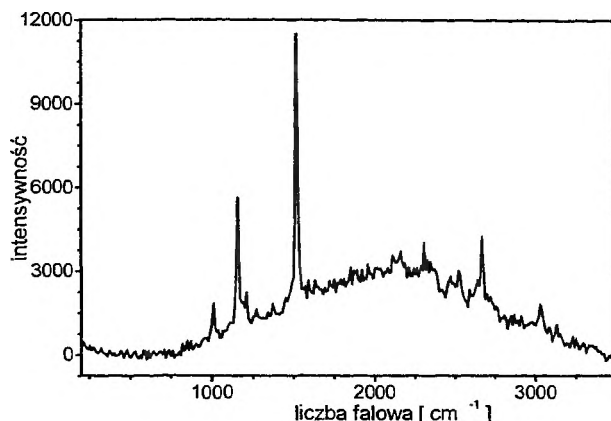
Rys. 11. Schemat układu pomiarowego z zastosowaniem spektrometru Ramana Ramanor U 1000 (Jobin Yvon)

## 2. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ SPEKTROSKOPII RAMANA W CHEMII RADIACYJNEJ, INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, FARMAKOLOGII ORAZ INNYCH DZIEDZINACH

Laboratorium spektroskopii IR i Ramana Instytutu Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej pełni funkcje badawcze, dydaktyczne i usługowe. Opisaną w części pierwszej aparaturę wykorzystujemy do wszystkich wymienionych celów, ze szczególnym uwzględnieniem badań o charakterze podstawowym. Badania te dotyczą zjawisk zachodzących w pikosekundowej i femtosekundowej skali czasowej, a przede wszystkim do badania procesów relaksacji wibracyjnej, elektronowej i reorientacyjnej. Procesy te mają dominujący wpływ na szybkość przejść nieadiabacyjnych w licznych reakcjach chemicznych, takich jak reakcje przeniesienia protonu, przeniesienia elektronu, pułapkowania, lokalizacji, solwatacji oraz zmian konformacyjnych. Wyniki naszych badań zostały opisane i opublikowane w specjalistycznej literaturze naukowej [1–15] i ten zakres badań został pominięty w niniejszym artykule. Tutaj chcemy pokazać przykłady badań o charakterze aplikacyjnym, które zostały wykonane w naszym laboratorium. Ponadto wskażemy na niektóre z zastosowań, które zostały podjęte w innych laboratoriach spektroskopii Ramana.

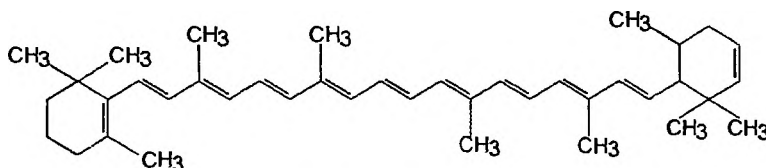
### 2.1. WPLYW DAWKI PROMIENIOWANIA $\gamma$ NA PRODUKTY ŻYWNOŚCIOWE. KAROTENOIDY

Wiadomo, że większość technik spektroskopowych wymaga specjalnego przygotowania próbki, np. w formie roztworu badanego w kuwecie lub w postaci sprasowanej w KBr pastylki. Jest to zawsze działanie destrukcyjne, zmienia bowiem naturalne otoczenie badanej substancji. Jest to szczególnie ważne w badaniach próbek biologicznych. Spektroskopia Ramana jest techniką *in situ*, ponieważ próbka w dowolnym stanie i formie może być badana bez jakichkolwiek modyfikacji.



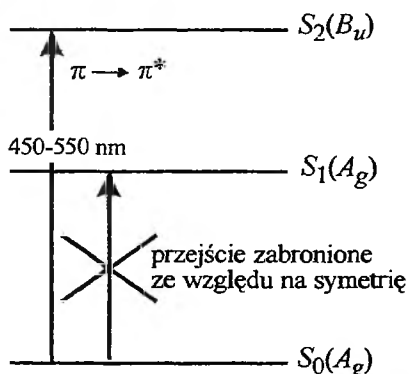
Rys. 12. Widmo Ramana marchwi

Na rys. 12 przedstawiono widmo Ramana marchwi wyznaczone w naszym laboratorium. Widzimy dwa silne pasma odpowiadające drganiu rozciągającemu  $C=C$  ( $1525\text{ cm}^{-1}$ ) oraz drganiu rozciągającemu  $C-C$  ( $1155\text{ cm}^{-1}$ )  $\beta$ -karotenu. Widmo Ramana marchwi jest więc czytelne i proste, choć układ biologiczny, jakim jest marchew, jest niezwykle skomplikowany. Ze spektroskopowego punktu widzenia, sama cząsteczka  $\beta$ -karotenu, przedstawiona na rys. 13,

Rys. 13. Struktura cząsteczki  $\beta$ -karotenu

jest bardzo skomplikowana, zawiera bowiem 96 atomów, czyli charakteryzuje się 282 drganiami. Ponieważ należy do grupy symetrii  $C_{2h}$ , z teorii grup wynika, że występuje 85 drgań typu  $A_g$  (Raman), 84 typu  $B_u$  (IR) w płaszczyźnie i 56 drgań typu  $B_g$  (Raman), 57 typu  $A_u$  (IR) poza płaszczyznę. W marchwi, oprócz  $\beta$ -karotenu, znajdują się również inne karotenoidy, takie jak  $\alpha$ -karoten, likopeny. Ponadto karotenoidy w matrycy biologicznej, jaką jest marchew, związane są z proteinami. Powinniśmy więc obserwować widma peptydów, lipidów, węglowodanów. Wszystkie te fakty razem wzięte sugerują, że widmo powinno być przeładowane pikami i praktyczne możliwości interpretacji widma wibracyjnego marchwi są bardzo małe. Na szczęście, gdy wywołamy tzw. rezonansowy efekt Ramana, widmo upraszcza się znacznie, jak w tym wypadku. Rezonansowy efekt Ramana występuje wtedy, gdy poziom wirtualny, na którym zachodzi rozpraszanie, leży bardzo blisko wzbudzonego poziomu elektronowego, czyli energia padającego fotonu  $\hbar\omega_0$  jest bliska różnicy energii  $E_1 - E_0$ . Nie-

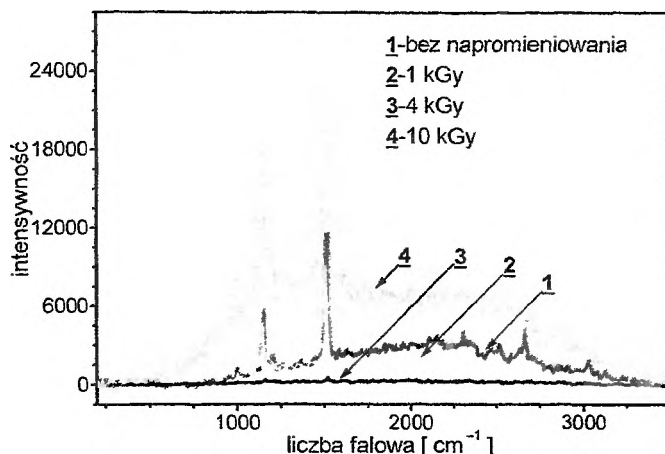
które poziomy elektronowe  $\beta$ -karotenu przedstawiono na rys. 14. Przejście elektronowe  $S_0(A_g) \rightarrow S_1(A_g)$  jest zabronione ze względu na symetrię, zaś przejście  $S_0(A_g) \rightarrow S_2(B_u)$  jest dozwolone i jest to przejście typu  $\pi \rightarrow \pi^*$ , a jego energia odpowiada zakresowi widmowemu 450–550 nm. Tak więc, używając lasera argonowego, emitującego promieniowanie o długości 514 nm, możemy obserwować rezonansowy efekt Ramana w widmie  $\beta$ -karotenu. W rezonansowym efekcie Ramana wzmocnieniu (nawet  $10^5$  razy) ulegają tylko te wibracje, które są sprzężone z elektronami danego przejścia elektronowego. W tym wypadku są to sprzężenia elektronów  $\pi$  wzdłuż łańcucha polienowego z wibracjami, czyli przede wszystkim z drganiami rozciągającymi C=C oraz C—C, które są wzmocniane w rezonansowym efekcie Ramana.



Rys. 14. Poziomy elektronowe cząsteczki  $\beta$ -karotenu

Metoda wykorzystująca wzmocnienie obserwowane w rezonansowym efekcie Ramana okazała się przydatna do badania wpływu naświetlania żywności promieniowaniem  $\gamma$ . Wiadomo, że w wielu krajach promieniowania  $\gamma$  używa się do konserwacji żywności, np. truskawek, cebuli, ziół, mięsa. Ustalenie dawki bezpiecznej jest kluczowym problemem radiacyjnej konserwacji żywności. Na podstawie badań wykonanych innymi metodami ustalono bezpieczne dawki dla różnych produktów, które wahają się od dziesiątych części kGy do kilku kGy (jednostką promieniowania w chemii radiacyjnej jest grey (Gy), od nazwiska fizyka L. H. Graya;  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

Na rys. 15 przedstawiono widmo Ramana marchwi w zależności od dawki promieniowania wyrażonej w kGy zmierzone w naszym laboratorium. Z rys. 15 widać, że wraz ze wzrostem dawki maleje intensywność pasm wibracyjnych, a także fluorescencja związana z przejściem elektronowym  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Jednak dla dawek wyższych niż 10 kGy fluorescencja gwałtownie wzrasta, aby po ok. godzinie zmniejszyć się ponownie. Początkowe zmniejszanie zarówno intensywności pasm wibracyjnych, jak i fluorescencji związanej z przejściem  $\pi \rightarrow \pi^*$  można interpretować jako zmniejszanie liczby wiązań  $\pi$  (prawdopodobnie w wyniku ich zrywania). Wzrost intensywności fluorescencji dla dawek wyższych



Rys. 15. Widmo Ramana marchwi w zależności od dawki promieniowania  $\gamma$

i towarzyszące mu przesunięcie maksimum pasma fluorescencji w kierunku niższych częstości oznaczają prawdopodobnie, że dla dawek wyższych generowane są rodniki karotenoidów, które wykazują fluorescencję w podobnym zakresie spektralnym.

Konieczne są dalsze badania mające na celu identyfikację produktów przejściowych generowanych w karotenoidach oraz badania potwierdzające wstępne wnioski. Gdyby wnioski sugerowane na podstawie wyników przedstawionych na rys. 15 zostały potwierdzone w dalszych badaniach, oznaczałoby to, że naświetlanie marchwi nawet małymi dawkami powoduje niekorzystny efekt zmniejszania jej funkcji ochronnych jako antyutleniacza, który zmiata silnie toksyczny dla zdrowych komórek singletowy tlen  $O_2^{\bullet}$  w stanie wzbudzonym.

Przedstawione wyniki wskazują, że spektroskopia Ramana jest cenną metodą diagnostyczną, pozwalającą badać wpływ promieniowania  $\gamma$  w matrycach biologicznych *in situ*.

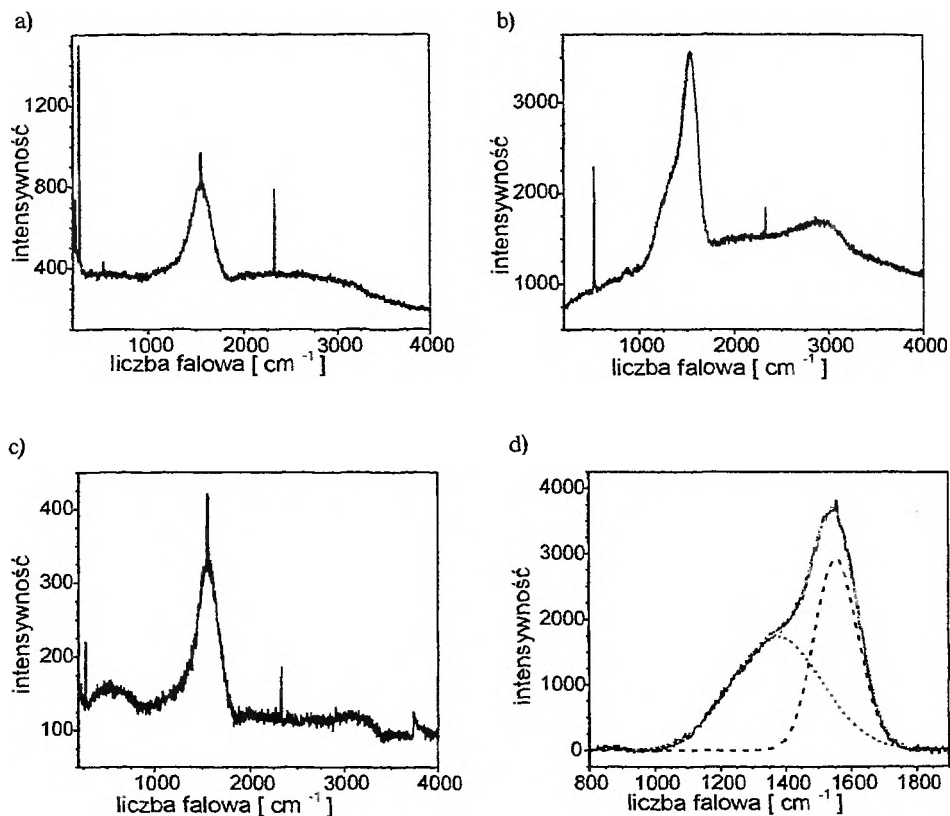
## 2.2. ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII RAMANA W INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

W literaturze podano wiele przykładów zastosowań spektroskopii Ramana w inżynierii materiałowej [16–24]. Tutaj przedstawimy wyniki badań, otrzymane w naszym laboratorium, dla różnych faz węglowych, które wykonaliśmy usługowo dla Instytutu Fizyki Politechniki Łódzkiej.

Fazy węglowe badane są intensywnie jako materiały o wielorakich potencjalnych zastosowaniach w elektronice, optyce i trybologii. Spektroskopia Ramana jest bardzo użyteczną metodą w diagnozowaniu różnych faz węglowych: diamentu, filmów DLC (*Diamond-like carbon*), faz CVD (*Chemical Vapor Depo-*

sited), węgla amorficznego czy grafitu [16–24]. Pozwala ona jednoznacznie określić udział faz węglowych na podstawie linii D oraz G. Krystaliczna faza grafitu, należącego do grupy  $D_{6h}$ , charakteryzuje się dwoma intensywnymi pikami występującymi dla częstości  $1580\text{ cm}^{-1}$  (linia G) i  $1360\text{ cm}^{-1}$  (linia D). Diament należy do grupy  $O_h$  i charakteryzuje się jednym wąskim pasmem występującym dla  $1332\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadającym trójrotnie zdegenerowanemu drganiu o symetrii  $T_{2g}$ . Fazy pośrednie DLC i węgiel amorficzny reprezentowane są przez szerokie pasma D oraz G; maksimum tych pasm zależy od podłoża, na którym deponowane są materiały węglowe, oraz od rodzaju fazy. Na rys. 16 przedstawiono widma różnych faz węglowych na różnych typach podłoży: aluminiowym, krzemowym, ceramicznym, platynowym wykonane w naszym laboratorium.

Konkludując, można powiedzieć, że relacja między liniami D a G obserwowana metodą spontanicznego rozpraszania Ramana wydaje się użytecznym kryterium określania struktury węglowej, stopnia uporządkowania oraz hybrydyzacji węgla.



Rys. 16. Widma różnych faz węglowych zdeponowanych na różnych podłożach: a) aluminium, b) krzem, c) ceramika, d) platyna

### 2.3. ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII RAMANA W KONSERWACJI I RENOWACJI DZIEŁ SZTUKI

Technika Ramana w połączeniu z mikroskopem staje się jeszcze bardziej użyteczną metodą, pozwala bowiem skierować wiązkę laserową na wybrany fragment próbki i zogniskować ją w obszarze o średnicy 0,5–0,7  $\mu\text{m}$ . Można w ten sposób badać np. wybrane fragmenty tkanek widzialnych pod mikroskopem. Mikroskopowa spektroskopia Ramana stwarza ogromne możliwości w dziedzinie konserwacji, renowacji i identyfikacji dzieł sztuki, takich jak obrazy, druki średniowieczne itd. [25], ponieważ odległości między ziarnami pigmentów zastosowanych w farbach są większe niż 0,7  $\mu\text{m}$ . Identyfikacja materiałów użytych w manuskryptach o historycznej wartości, obrazach, drukach znajdowała się od dawna w centrum zainteresowania historyków sztuki. Niejednokrotnie odkrycia te prowadziły do rozszerzenia stanu naszej wiedzy o technologii chemicznej, szlakach handlowych, sposobach przenoszenia wpływów kulturowych w tamtych czasach. Techniki chemii analitycznej były przez lata wykorzystywane w badaniu obiektów sztuki. Większość tych technik to metody destrukcyjne: trzeba zdrapać, zerwać, odłamać i rozpuścić fragment badanego obiektu, aby się przekonać, co to jest; nie można dokonać pomiaru *in situ*. W ostatnim przeglądzie różnych technik stosowanych w analizie pigmentów [25] autorzy, porównując mikroskopię skaningową, fluorescencję promieniowania X, dyfrakcję promieniowania X, IR, UV/VIS oraz spektroskopię Ramana, dochodzą do wniosku, że technika Ramana oddaje największe usługi w analizie pigmentów zastosowanych w dziełach sztuki. Mikroskopowa spektroskopia Ramana jest idealną metodą analityczną: czułą, niedestrukcyjną, selektywną oraz *in situ* do badania pigmentów w obrazach i drukach. Dzięki wysokiej rozdzielczości przestrzennej (mikroskop), przestrajalności laserów, optymalizacji układów optycznych i elektronicznych można otrzymywać silne sygnały Ramana (które mogą być słabe w nieobecności rezonansowego efektu Ramana). Charakterystyka pigmentów polega na ich identyfikacji, określeniu, czy użyto pojedynczych pigmentów, czy też mieszaniny do osiągnięcia optycznie tego samego lub podobnego koloru, czy efekt końcowy osiągnięto przez budowanie warstw farby o różnym składzie pigmentów, czy przez warstwy o różnych rozmiarach pigmentów. Charakterystyka pigmentów pomaga w:

a) renowacji – aby naprawiać zniszczone obrazy, trzeba dopasować się do oryginalnych pigmentów,

b) konserwacji – aby opiekować się dziełem sztuki, trzeba znać wpływ ciepła, światła i zanieczyszczenia środowiska i aby to było możliwe, konieczna jest pełna identyfikacja materiałów,

c) określeniu daty powstania i autentyczności dzieła sztuki – nasza wiedza historyczna o technologii chemicznej danego okresu pozwala określić dzieło jako oryginał czy falsyfikat.

Ultramaryna (wyprodukowana w 1828 r. jako syntetyczna wersja lazurytu) nie dziwi na obrazie Renoira „Les Parapluies” (rys. 17), ale zdziwiłaby na inicjałach śpiewnika z XIII w. Żółty pigment (siarczek kadmu używany od



Rys. 17. Reprodukacja obrazu „Les Parapluies” A. Renoira

1818 r.) nie dziwi na obrazach impresjonistów, ale dziwiłby na obrazie „Death of Acteon” Tycjana, znajdującym się w National Gallery, do malowania którego użyto cynianu ołowiu. Jeżeli zastosowano błękit egipski, to dzieło może być bardzo stare (nawet z 3 tysiąclecia p.n.e.), ale gdyby w obrazie uznawanym za średniowieczny zidentyfikowano ftalocyjaninę, mielibyśmy do czynienia z falsyfikatem, który powstał po 1936 r., kiedy to zsyntetyzowano po raz pierwszy ten barwnik. Widma Ramana wszystkich barwników i pigmentów są dobrze znane od dawna i pozwalają na jednoznaczną identyfikację materiałów [25].



## 2.4. ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII RAMANA W FARMAKOLOGII

Spektroskopia Ramana jest stosowana w farmakologii i przemyśle farmaceutycznym na całym świecie [26]. W wielu wypadkach bowiem przydatność tej techniki jest większa od stosowanej powszechnie od wielu lat spektroskopii podczerwieni. Wynika to z faktu, że wiele związków farmakologicznie czynnych charakteryzowanych jest przez widma wibracyjne odpowiadające drganiom o wysokiej symetrii: np. drgania pierścieni benzenowych, drgania rozciągające N=O aromatycznych grup nitrowych, symetryczne drgania C—C—C, które są nieaktywne w podczerwieni. Metodą Ramana badano leki bakteriobójcze o działaniu cytostaticznym, środki uspokajające z grupy oksazepamowej, antyalergiczne (prometazyna) i leki antyzapalne (indometacyna) [26].

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. Abramczyk, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 6149.
- [2] H. Abramczyk, J. Kroh, *ibid.*, 1991, **95**, 6155.
- [3] H. Abramczyk, J. Kroh, *ibid.*, 1991, **95**, 5749.
- [4] H. Abramczyk, J. Kroh, *Chem. Phys.*, 1991, **157**, 373.
- [5] H. Abramczyk, J. Kroh, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 3653.
- [6] H. Abramczyk, B. Werner, J. Kroh, *ibid.*, 1992, **96**, 9674.
- [7] H. Abramczyk, M. Barut, J. Kroh, *Bull. Pol. Acad. Sci.*, 1993, **42**, 131.
- [8] H. Abramczyk, J. Kroh, *Rad. Phys. Chem.*, 1994, **43**, 291.
- [9] H. Abramczyk, M. Barut, A. Ben Altabef, R. Escribano, *Chem. Phys.*, 1994, **181**, 401.
- [10] M. Kołodziejski, G. Waliszewska, H. Abramczyk, *ibid.*, 1996, **213**, 341.
- [11] M. Kołodziejski, H. Abramczyk, *J. Mol. Structure*, 1998, **436–437**, 543.
- [12] H. Abramczyk, M. Kołodziejski, G. Waliszewska, *Chem. Phys.*, 1998, **228**, 313.
- [13] M. Kołodziejski, G. Waliszewska, H. Abramczyk, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 1918.
- [14] H. Abramczyk, G. Waliszewska, M. Kołodziejski, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 7765.
- [15] H. Abramczyk, M. Kołodziejski, G. Waliszewska, *J. Mol. Liquids*, 1999, w druku.
- [16] E. H. Lee, D. M. Membree, Jr., G. R. Rao, L. K. Mansur, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 15540.
- [17] A. V. Stanishevsky, L. Yu. Khriachter, *Diamond and Related Materials*, 1996, **5**, 1355.
- [18] J. V. Zoral, P. R. Biernacki, R. M. Penner, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 1585.
- [19] D. S. Knight, W. B. White, *J. Mater. Res.*, 1989, **4**, 385.
- [20] F. Tunstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 1971, **53**, 1126.
- [21] L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, L. Abello, G. Lucazeau, *Diamond and Related Materials*, 1994, **3**, 438.
- [22] J. Mossbrucker, T. A. Grotjohn, *ibid.*, 1996, **5**, 1333.
- [23] T. M. Wang, W. J. Wang, G. Jing, *ibid.*, 1996, **5**, 1418.
- [24] M. A. Tamor, J. A. Haire, C. H. Wu, K. C. Hass, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**, 123.
- [25] R. J. H. Clark, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, **24**, 187.
- [26] E. A. Cutmore, P. W. Skett, *Spectrochim. Acta A*, 1993, **49**, 809.



**FELIETON NAUKOWY**



**NOTATKI CHAOTYCZNE**  
**XXVII. O ZASADZIE OGRANICZONEGO ZAUFANIA**

**Ignacy Z. Siemion**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski*  
*ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

---



**Ignacy Z. Siemion**, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Jest kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 19 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 6 książek, 240 prac oryginalnych i ponad 70 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”.

Emerytowany podpułkownik milicyjnej jeszcze służby drogowej, który nauczał nas na kursie samochodowym zasad ruchu drogowego, powtarzał nam ciągle: „pamiętajcie jednak, że najważniejszą zasadą ruchu drogowego jest zasada ograniczonego zaufania”. Chodziło mu oczywiście o zaufanie do współużytkowników drogi. Trzeba im wprawdzie ufać, ale nigdy nie wiadomo, co też nam wywiną.

Taką samą zasadę muszą stosować w codziennej swej pracy ludzie nauki. U niektórych z nich przeradza się zresztą ta zasada w całkowity brak zaufania do czyichkolwiek, poza własnymi, wyników. Ale jest to już patologiczna zmiana w obrębie usprawiedliwionej przecież zasady ograniczonego zaufania.

Dziś weryfikacja ogłaszanych przez badaczy wyników ich pracy następuje na ogół dość szybko. Inaczej bywało we wczesnych okresach historii chemii, a zwłaszcza w czasach, gdy wiedza o przekształceniach chemicznych była skrzętnie ukrywana przed profanami wiedzą tajemną alchemików. Taka sytuacja otwierała szerokie pole dla działań różnych naciągaczy i zwyczajnych oszustów. Niejeden taki osobnik padał zresztą ofiarą usprawiedliwionego przecież gniewu zawiedzionego możnowładcy, któremu nieostrożnie obiecał złote góry. Żeby nie szukać daleko: 23 sierpnia 1709 r. powieszono w Kostrzynie alchemika o nazwisku Don Domenico Manuelo Caëtano vel Conte di Ruggiero, który jakoby umiał przeprowadzać transmutację metali. Jako rodzaj ironicznego gestu władcy trzeba oceniać fakt, że został on powieszony na pozłacanej szubienicy.

Nasz kraj też nie był wolny od oszustw alchemicznych. Przypomnijmy tutaj choćby sprawę zdemaskowania w Warszawie sławnego Alessandra Cagliostro. Wiosną 1780 r. zatrzymał się on w Warszawie, wracając z wojażu do Petersburga i Mitawy. W owym czasie Warszawa kipiała od prac tajnego Bractwa Różokrzyżowców, usiłujących otrzymać kamień filozoficzny. „Dziwaczny zamysł – zanotował ówczesny kronikarz Warszawy, Antoni Magier – opanował całą prawie Europę i chęć zubożenia się w krótkim czasie doszła do naszego kraju. Byli panowie, którzy łożyli na to całe majątki (...) Widać było po ulicach sterczące na dwór po różnych domach rury żelazne dla odchodu dymu” [1].

Cagliostro spotkał więc w Warszawie chętnych i entuzjastycznie nastawionych świadków i uczestników swoich alchemicznych prób. Miały być one bardzo znaczące. Cagliostro zapowiedział, że przeprowadzi w Warszawie przemianę rtęci w srebro. Nie wiedział jednak Wielki Kopta, że w Warszawie napotka znającego się na sprawach chemii przeciwnika. Był nim August Moszyński (1730–1786), wnuk w prostej linii króla Augusta Mocnego, stolnik koronny, uczony-hobbysta i dyrektor królewskich gabinetów i zbiorów. Moszyński pełnił też urząd Pierwszego Asesora Komisji Menniczej i aktywnie uczestniczył w pracach krótkiego żywota Warszawskiego Towarzystwa Fizycznego.

Cagliostro wybrał Moszyńskiego na głównego pomocnika w swoich pracach laboratoryjnych. Był to krok bardzo zręczny. Przekonanie Moszyńskiego

musiałoby przecież przekonać wszystkich innych uczestników wydarzeń. Swoje próby „transmutacji” przeprowadzał Cagliostro w pałacyku księcia Ponińskiego na Woli. Moszyński pisał na własny użytek dziennik prowadzonych doświadczeń. Dziennik ten został opublikowany w oryginalnej wersji francuskiej oraz w tłumaczeniu na język niemiecki w roku 1786. Publikacja miała służyć kompromitacji Cagliostro w krajach Europy Zachodniej, gdyż dowodziła jego kompletnej kompromitacji w Warszawie. Wydanie niemieckie dziennika Moszyńskiego nosi tytuł: *Cagliostro in Warschau oder Nachricht und Tagebuch über desselben magische und alchemische Operationen in Warschau im Jahre 1780 geführt, von einen Augenzeugen.*

Moszyński bacznie śledził operacje Cagliostro, patrząc mu, jak to się mówi, na ręce. Doświadczenie pozornie się powiodło. Funt rtęci, ogrzewany w tyglu z 0,1 grana jakiegoś czerwonego proszku, przemienił się w 30 łutów srebra. Ale – jak zauważył Moszyński – powierzchnia bryłki srebra była gładka, a jej boki obfitowały w liczne wypryski. Srebro musiało więc być, konkludował Moszyński, stopione i gwałtownie oziębione w wodzie. Tymczasem tygiel, w którym miała się jakoby dokonać transformacja, przez pół godziny trzymano w gorącym popiele, w temperaturze, w której srebro nie mogło się stopić. Można przypuszczać, że te obserwacje skłoniły Moszyńskiego do poczynienia ostrożnych przeszukiwań terenu. I rzeczywiście, w krzakach niedaleko pałacyku znaleziono wyrzucony tam tygiel z rtęcią. Cagliostro po prostu zamienił tygle. Po tej kompromitacji niesławnie uciekł z Warszawy.

Był – medytował Moszyński – zbyt wielkim ignorantem. Gdyby czytał takich autorów, jak Lemery, Macquer, Le Sage, Kunckel, Glauber, Vogel, Cartheuser, Bergmann... „jego ruda koryncka jest cokolwiek przepaloną miedzią, jego biały metal to cyna, którą znają wszyscy chymiści (...) jego woda, którą chce pozłocić żelazo, daje mu tylko kiepską barwę miedzi” [2].

Działania Moszyńskiego w całej tej sprawie to dobry przykład stosowania zasady ograniczonego zaufania. Bo w ogóle to przecież wierzył on w możliwość transmutacji metali, traktując tę kwestię jako naukowe zadanie badawcze. Wiarę taką podzieliło wielu współczesnych mu ludzi „oświeconych”. Przypomnijmy, że jeszcze w 1754 r. wyszła drukiem praca doktora W. S. C. Hirschinga, w której „systematycznie wyjaśniono sztukę przekształcania metali” [3].

Wobec zrozumiałej nieufności, z jaką spotykały się wówczas wyniki doświadczeń chemicznych, eksperymentator starał się zapewnić sobie świadectwo ludzi z tzw. dobrego towarzystwa. Przypomnijmy choćby doświadczenie ze spalaniem diamentów, wykonane na zamku Mirów pod Książem, 6 września 1774 r. Doświadczenie to przeprowadził Francuz Bernard, chemik margrabiostwa Wielopolskich. Do tego celu zbudował na zamku specjalny, dający wysoki żar, piec. I zapewnił sobie obecność całej gromady świadków. Byli nimi margrabiostwo Wielopolscy, hrabia Poniński, podskarbi wielki koronny Wessel z synem oraz „liczne inne dystyngowane osoby”. „Oto – napisał potem Bernard, w tekście opublikowanym na łamach paryskich »Observations sur la

physique, sur l'histoire naturelle et sur les arts« – dokładny opis doświadczenia, które przeprowadziłem w obecności świetnego towarzystwa; ono może o tym zaświadczyć, gdyby było potrzeba” [4].

Zauważmy, że świadectwo „dobrego towarzystwa”, chociaż w zmienionej formie, działa i dzisiaj. Zaufanie do wyników ogłoszonych przez mało jeszcze znanego badacza poważnie wzrasta, gdy przemawia za nim jego staż w pracowni liczącego się uczonego. Dla społeczności ludzi nauki jest to rodzaj żyra wekslowego, potwierdzającego wiarygodność kredytobiorcy. Taka m.in. jest rola staży badawczych w życiorysach naukowców. Bo w nauce, oprócz nieuniknionych błędów, występują i świadome oszustwa, fałszowanie wyników. Ogromny wybór takich zdarzeń, dotyczących zwłaszcza nauk medycznych, zebrał A. Kohn i można je znaleźć w niedawno wydanej w naszym języku książce [5].

Trzeba tu dodać, że naciąganie wyników bywa niekiedy rezultatem auto-sugestii, czy też nadgorliwości pomocników. W roku 1936 Ronald Fisher podał analizie dane liczbowe, podane w pracach Mendla. Okazało się, że z punktu widzenia praw statystyki są one za dokładne. Fisher wysunął przypuszczenie, że być może zawinił tu ogrodnik klasztorny, Joseph Marsch. Chcąc się dobrze przysłużyć opatowi, przynosił mu materiały dokładnie pasujące do założeń, czy też oczekiwań. Ale jest to, być może, doraźnie stworzona legenda. Wiele wniosków Mendla, dotyczących dziedziczenia określonych cech przez organizmy potomne, opartych było na subiektywnych ocenach. Rozróżnienie np. gładkich i pomarszczonych ziaren grochu nie było łatwe, zwłaszcza gdy cechy te nie były zbyt mocno wyrażone. W takich przypadkach łatwo ulec tendencji do zakwalifikowania poszczególnych elementów zbioru do bardziej przyjaznej naszym wstępnym założeniom grupy.

Wśród konkretnych ludzi nauki wskazania na skali zaufania do cudzych wyników wahają się od zaufania ślepego do kompletnego braku zaufania. Obydwie te skrajności łatwo mogą prowadzić do konfuzji. Szczególnym brakiem zaufania odznaczał się np., jak wspomina znany nasz fizykochemik, Jan Zawidzki, Paul Walden. „Drugim znamionym rysem charakteru Waldena – czytamy we wspomnieniach uczonego – była jego wielka nieufność. Będąc sam przez szereg lat asystentem, przekonał się on, że studenci bardzo często wykonywali swe ćwiczenia niesumiennie, posuwając się nawet do zwykłego oszukiwania. Zamiast jednak wbijać ich w ambicję, że jest to postępowanie dla nich samych najbardziej szkodliwe – generalizował on wyjątkowe bądź co bądź przypadki postępowania nieuczciwego – i przenosił swą nieufność na wszystkich swych współpracowników, nawet wieloletnich. To też prace jego, w których brali udział asystenci osobiście, były wielokrotnie, w różnych czasach przez różnych pracowników powtarzane. W ogłoszonych pracach Waldena spotyka się nieraz też te same dane pomiarowe przytoczone kilkakrotnie, jako wykonywane w różnych często kilkuletnich odstępach czasu. Wykonywali je różni asystenci prywatni Waldena, zazwyczaj nie wiedzący nawet, że powtarza-

ją tylko to, co kilkakrotnie robili poprzednicy. W ten sposób starał się Walden zapewnić ścisłość i dokładność swym danym pomiarowym. Zdaniem moim metoda ta była z gruntu fałszywa, bowiem owe ponowne pomiary były zazwyczaj wykonywane w tenże sam sposób co i poprzednie, według utartych w laboratorium reguł i sposobów, to też dawały one wprawdzie zgodne, ale niekoniecznie ścisłe wyniki” [6].

Metoda uwiarygodnienia wyników pomiarów, jaką stosował Walden, musiała szczególnie mocno zawodzić w przypadku prac studenckich. Wiadomo przecież, że wyniki pomiarowe są częstokroć przekazywane przez starszy rocznik studiów młodszemu, niczym rodzaj spadku dydaktycznego. Cóż wtedy może dać powtarzanie pomiarów?

O odmiennym przykładzie: pełnego, ale i dobrze ulokowanego zaufania opowiadał mi kiedyś jeden z moich własnych nauczycieli, profesor Tadeusz Baranowski. W latach 30. ten wybitny nasz biochemik pracował w laboratorium Jakuba Parnasa we Lwowie. Tadeusz Baranowski był początkowo wolontariuszem Zakładu. Studiując medycynę, próbował równocześnie uczestniczyć w pracach badawczych, prowadzonych przez Parnasa. I wtedy właśnie udało się im odkryć ważną reakcję biochemiczną: reakcję fosforolizy glikogenu. Ich obserwacja, że rozkład glikogenu biegnie przy udziale ortofosforanów, co prowadzi do powstawania glukozo-1-fosforanu, była dla świata prawdziwą niespodzianką. Samo odkrycie, według opowieści, której wysłuchałem, miało przebieg następujący:

Zostawiony sam sobie podczas wakacji młody wolontariusz badał hydrolizę glikogenu pod wpływem wyciągu mięśniowego. Reakcja biegła w buforze fosforanowym. I oto wolontariuszowi zechciało się sprawdzić, czy w toku reakcji stężenie fosforanu pozostaje niezmienione. Ku swojemu zdumieniu stwierdził, że fosforanu ubywa. Powtórzył doświadczenie, jeszcze raz sprawdził ten wynik. Wynik powtarzał się. Wtedy, niczego, jak sam mówił, nie rozumiejąc, sporządził tabelę zmian stężenia fosforanu w czasie i wysłał ją listem do przebywającego na urlopie w Zakopanem szefa. A ten, o nic już więcej nie pytając, sporządził z tego komunikat, który bezzwłocznie wysłał do redakcji „Comptes Rendus”. Komunikat o odkryciu reakcji fosforolizy glikogenu.

Jednakowoż, będąc już sam naszym szefem, profesor Baranowski zwykł był na wszelki wypadek sprawdzać wyniki własnych współpracowników. Kiedyś, we wczesnych latach 60., badaliśmy ze znanym później śląskim kardiologiem, Józefem Wilkiem, zauważoną przez nas inaktywację bradykininy w roztworze mocznika. Bradykinina to peptydowy hormon krwi, powodujący spadek ciśnienia krwi. Stosowany przez nas do tych badań test biologiczny był dość prymitywny. Śledziliśmy natężenie skurczów macic dziewiczych szczuryc, wywołane podaniem bradykininy do roztworu, w którym zawieszony był mięsień. Nasz profesor nie wierzył w ten test, a zwłaszcza w to, że może on dać dokładne, ilościowe wyniki. Postanowił nas sprawdzić. Kazał sobie przynieść



roztwór bradykininy i sporządził jego rozcieńczenia. Zadanie nasze polegało na określeniu, jak mocno rozcieńczył roztwór. „Zrobiłem im – mówił na górze (na górze, bo nasze stanowisko doświadczalne mieściło się w suterenie) – takie rozcieńczenia, że diabła zjedzą, nim mi powiedzą jakie”. Były to, bodaj, rozcieńczenia: trójkratne i czterokrotne. Udało się nam jednak i odpowiednia publikacja ukazała się w druku.

Chcę tu jasno powiedzieć, że takie sprawdzanie wyników młodszych kolegów uważam za całkowicie usprawiedliwione. Do naszego szefa nie żywiłmiśmy w związku z tym żadnej urazy, ba, mieliśmy uczucie cichego tryumfu, że jednak wyszło na nasze.

W nauce zdarzają się, choć na szczęście rzadko, ludzie zwyczajnie nieuczciwi. Przypomina mi się tutaj opowieść leningradzkiego peptydowca, profesora Gerasimowa. Miał on aspiranta (tj. doktoranta) z krajów Bliskiego Wschodu. Ten człowiek syntezował peptydy i miał zawsze doskonałe analizy aminokwasowe końcowych produktów syntez. Sprawdzono to po cichu. Okazało się, że łął jak z nut. „Powiedziałem – opowiadał mi Gerasimow – żeby go sobie zabierali. A tu Komitet Uczelniany mówi, że sprawa polityczna, że nie można tak. To postawiłem przy jego stole swojego bardzo dobrego człowieka i równocześnie robili to samo obydwaj. Każde przejście było zdublowane. Więc miałem kontrolę każdego kroku, jaki zrobił”.

Nie będę tutaj oceniał rozpaczliwego czynu prof. Gerasimowa. Można powiedzieć, że działał w warunkach wyższej konieczności. Ale historia ta jest równocześnie niezamierzoną pochwałą pracy zespołowej. Praca zespołowa stwarza na pewno większe szanse eliminacji błędów subiektywnych i usuwania zauroczeń osobistymi koncepcjami. Często jednak powstają zespoły interdyscyplinarne, gdzie kompetencje uczestników wzajemnie się dopełniają. Tutaj kwestia wzajemnego zaufania staje się bodaj sprawą najważniejszą. Brak takiego zaufania z kretesem niszczy współpracę. Na szczęście same zespoły dobierają się z uwzględnieniem omawianego kryterium. Ktoś, o którym wiadomo, że to partacz, nigdy nie znajdzie dobrego partnera, a co najwyżej – innego partacza. Na taki „dobór naturalny” mogą natomiast niekorzystnie wpływać próby administracyjnego organizowania współpracy, gdzie czynnik wzajemnego zaufania badaczy przestaje grać jakąkolwiek rolę. To, doprawdy, najfatalniejszy sposób kreowania współpracy.

Wyniki, które się uzyskało, trzeba pokazać światu, opublikować. Trafiają one do rąk wydawców, redaktorów i recenzentów. Ci, rzecz jasna, oceniając nasze produkty, również stosują się do zasady ograniczonego zaufania. Ale nie mogą być wolni od takiegoż ograniczonego zaufania z naszej strony. Bo, działając w najlepszej nawet wierze, mogą wyniki nasze zniekształcić, a intencje wypaczyć.

Prawdziwie wielką ostrożność trzeba przykładać do technicznych prac, związanych z publikacją wyników. Redaktor techniczny i zecer potrafią zgot-

wać nie lada bigos. Dlatego musi się zawsze osobiście sprawdzać szczotki korektorskie publikacji. Ile razy zgrzeszyłem wobec tej zasady, tyle razy popadłem w biedę. Kiedyś np. powierzyłem, sumiennej zresztą pracownicy, sprawdzenie danych liczbowych w tabelce podanej w naszym artykule w „Rocznikach Chemii”. I jakby na zamówienie nie poprawiła ewidentnych błędów. Wstyd pozostaje w takich przypadkach na lata. Albo inny przykład. Wręczając mi w swoim czasie odbitkę swojej publikacji z historii chemii analitycznej, profesor Sołowiecz mówił mi: „Tylko muszę pana uprzedzić, że już po ostatniej korekcie przerobili mi w całym artykule nazwisko Ostwalda na Oswald. Taki wstyd”. Wśród ludzi pracujących nad naszym tekstem zdarzają się besserwiserzy. Taki bez wahania przerobi wasze sformułowanie na takie, które uważa za właściwe. Cóż znaczyło dla człowieka drukującego pracę prof. Sołowiecza nazwisko sławnego kiedyś Ostwalda. Na pewno nic. A Oswald był na pierwszych stronicach gazet, jako zabójca prezydenta Kennedy’ego. Wszyscy znali to nazwisko.

Będąc redaktorem „Wiadomości Chemicznych” doświadczyłem kilku podobnych zdarzeń. W jednym ze swoich świetnych artykułów (ukazał się pod tytułem: *Maria Skłodowska-Curie i jej polscy uczniowie*) profesor Hurwic pisał o „położeniu kamienia węgielnego pod budowę gmachu przy ul. Wawelskiej 15”. Cóż, kiedy składacz tekstu przeinaczył „położenie kamienia” na „podłożenie kamienia”. I tak już poszło. Profesor Hurwic znany jest ze swej wybitnej troski o język własnych tekstów. Nie zapomnę jego pełnych wyrzutu oczu, kiedy zwracał mi uwagę, że jednak nie powinienem tego puścić do druku.

A redaktorzy wydawnictw? Ci też potrafią zaleźć za skórę. Na całe życie pozostał mi np. smak takiej na tym polu nauczki: pewna międzynarodowa konferencja, organizowana w Polsce, miała się zakończyć książkową publikacją prezentowanych tam materiałów. Książka została ulokowana w ważnym wydawnictwie naukowym. Prezentowałem tam dość może dla niektórych zważany komunikat. Jego tekst dałem do przepisania w formie zgodnej z wymaganiami Redakcji (teksty miały iść do bezpośredniej reprodukcji) sekretarce. Nie znała ona języka angielskiego, więc myślałem, że przepisze tekst bezbłędnie. Będzie po prostu bardzo uważać. Ale przeinaczyła, i to w zabawny sposób, pewne terminy. Wtedy przepisałem tekst na nowo, już osobiście. I oddałem w tej postaci redaktorowi tomu. Ale podkusiło mnie, aby mu pokazać i ten, zabawnie przez sekretarkę przeinaczony tekst. „Niech mi pan to da — zawołał — to takie zabawne. Chłopcy się ucieszą”. Był taki przekonujący, że uległem. No i w książce ukazał się właśnie ten, zabawny tekst. Nie podnosiłem wtedy larum. Sprawy bym nie poprawił, a siebie tylko ośmieszył. Cóż zrobić, sam byłem winien najbardziej. Zgrzeszyłem przeciwko zasadzie ograniczonego zaufania. Dziś, po wielu latach, mogę już wrócić do tej sprawy. Młodszym kolegom ku przestrodze.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] A. Magier, *Estetyka miasta stołecznego Warszawy*, Ossolineum, Wrocław 1963, s. 131.
- [2] *Cagliostro in Warschau oder Nachricht und Tagebuch über desselben magische und alchemische Operationen in Warschau im Jahre 1780 geführt, von einen Augenzeugen*, 1786, b.m.
- [3] H. Wiegleb, *Geschichte des Wachstums und der Erfindungen in der Chemie*, Bd. 2, Berlin-Stettin 1791, s. 26.
- [4] I. Z. Siemion, *Prace chemiczne Bernarda – zapomnianego chemika margrabiostwa Wielopolskich*, *Kwartalnik IHNiT*, 1991, **36**, 79–88.
- [5] A. Kohn, *Falszywi prorocy. Oszustwo i błąd w nauce i medycynie*, PWN, Warszawa 1996.
- [6] J. Zawidzki, *Wspomnienia*, Warszawa 1934, s. 105–106.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” informuje, że są u nas do nabycia następujące pozycje „Biblioteki Wiadomości Chemicznych”:

*Nomenklatura steroidów (Zalecenia 1989)*, tłum. J. W. Morzycki i W. J. Szczeppek, cena 3,— zł

J. Połtowitz, T. Młodnicka, *Metaloporfiryny jako katalizatory procesów utleniania*, cena 3,— zł

A. Huczko, P. Byszewski, *Fulereny i nanorurki węglowe*, cena 5,— zł

*Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990*, red. Z. Stasicka, cena 25,— zł

Z. Kluz, M. Późniczek, *Nomenklatura związków chemicznych. Poradnik dla nauczycieli*, cena 10,— zł

*Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996*, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12,— zł

*Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996*, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 18,— zł

I. Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18,— zł

*Bibliografia „Wiadomości Chemicznych” za lata 1988–1997*, cena 3,— zł

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: BHP SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Nr 10601679-320000400597.

Do nabycia jest również książka Z. Ruzewicza *Ludzie i dzieła. Studia nad historią chemii na ziemiach polskich*, wyd. Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, cena 10,— zł.

## NOWE WYDAWNICTWA



**Zjawiska relaksacji molekularnej**, praca zbiorowa pod redakcją Jerzego P. Hawranka i Lucjana Sobczyk, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1999, 368 s., cena 28 zł

Nakładem Wydawnictwa Uniwersytetu Wrocławskiego ukazała się monografia pt. *Zjawiska relaksacji molekularnej*, będąca zbiorem 18 artykułów opracowanych na podstawie referatów wygłoszonych podczas Szkoły Fizykochemii Organicznej zorganizowanej przez Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego i Polskie Towarzystwo Chemiczne.

Zjawiska relaksacji molekularnej odgrywają ogromną rolę we współczesnej fizyce i chemii. Ilościowy opis relaksacji ma podstawowe znaczenie we wszystkich rodzajach spektroskopii oraz w metodach rezonansowych (NMR, EPR, NQR), wiążąc oddziaływanie pola zewnętrznego z ruchami molekularnymi. Z drugiej strony, w konwencjonalnych technikach relaksacyjnych, takich jak absorpcja i dyspersja dielektryczna czy absorpcja i propagacja ultradźwięków, odpowiedź układu w funkcji czasu informuje o dynamice (molekuł lub ich zespołów) różnych układów. Do nich należą nie tylko różne materiały o praktycznym znaczeniu (dielektryki, magnetyki, ciekłe kryształy), ale także różne układy biologiczne. Coraz większego znaczenia nabierają obserwacje zarówno procesów bardzo szybkich w zakresie femtosekundowym, jak i bardzo powolnych, rzędu  $10^{-3}$  Hz.

Książka napisana przez wybitnych polskich fizyków i chemików jest adresowana do studentów wyższych lat, doktorantów i specjalistów z pogranicza chemii, biochemii, spektroskopii i fizyki molekularnej.

Sprzedaż wysyłkową książki prowadzi:

**Dział Marketingu**  
Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego  
50-137 Wrocław, pl. Uniwersytecki 9/13  
fax: (071) 3 402 735      tel. (071) 3 402 823  
e-mail: [marketing@wuwr.com.pl](mailto:marketing@wuwr.com.pl)  
<http://www.wuwr.com.pl>

## REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły publikowane w „Wiadomościach Chemicznych” nie mogą być bez zgody Redakcji drukowane w innych czasopismach. Treść artykułów powinna odpowiadać stanowi wiedzy w chwili pisania artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

**Maszynopisy** (wydruki komputerowe) należy nadsyłać do Redakcji w **dwóch egzemplarzach**: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z lewej strony; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz.

Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszerne streszczenie w języku angielskim (do 2 stron maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Na osobnej kartce prosimy o krótką (do 150 wyrazów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz dołączenie aktualnego zdjęcia. Przesłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. W wypadku prac wykonywanych za pomocą komputera, proszę zwrócić szczególną uwagę na jakość wydruku i czytelność wzorów. Jeśli nie będą wyraźne, to artykuł **nie będzie przyjęty do Wydawnictwa**. Redakcja prosi o dołączenie dyskietki z tekstem pracy wraz z informacją o używanym edytorze (i jego wersji).

**Rysunki** (mogą być kolorowe) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunkami. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie lub komputerze**, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego **do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji**.

**Tabele** należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

**Piśmiennictwo** zestawia się w kolejności cytowania w tekście: powinno ono zawierać kolejno inicjały imion i nazwisko, skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, tom podkreślony i numer pierwszej strony cytowanej pracy. Wykaz skrótów ważniejszych czasopism chemicznych jest podany w „Wiadomościach Chemicznych”, 1989, 43, 979. Jeśli część piśmiennictwa zebrana jest w monografiach lub innych wydawnictwach, nie należy podawać szczegółowo wykazu tego piśmiennictwa, lecz cytować odnośne wydawnictwo.

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane**. Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedynie korektę tekstu. Po zakwalifikowaniu pracy do druku nie będą uwzględniane żadne poprawki rysunków.

**Honoraria** za wydrukowane prace są wypłacane wyłącznie tym Autorom, których artykuły zostały zamówione przez Redakcję. Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 nadtłoków.

**DO CZYTELNIKÓW  
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2000 r. ustaliliśmy na 60 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 30 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.  
I Oddział we Wrocławiu  
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław  
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”  
Nr 10601679-320000400597

Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTCh, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2000 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 60 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 10 zł);
  - emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płać 25 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 10 zł);
  - dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych” wynosi 18 zł (składka – 8 zł, prenumerata – 10 zł).
- Członkowie PTCh, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTCh Warszawa, ul. Freta 16  
BIG BG SA IV O/Warszawa, Nr 11601120-6594-132

*Redakcja „Wiadomości Chemicznych”*



### SPIS TREŚCI

Józef HURWIC: Pokłosie obchodów 100-lecia odkryć polonu i radu. Trudności i nieporozumienia związane z odkryciem polonu . . . . .	177
Wojciech BARTKOWIAK, Józef LIPIŃSKI: Ciągłe i dyskretne modele rozpuszczalnika w badaniach struktury elektronowej . . . . .	183
Arnold JARCZEWSKI: Reakcje przeniesienia protonu od C-kwasów do zasad organicznych w rozpuszczalnikach aprotowych . . . . .	203
Przemysław MASTALERZ: Kłamstwa ekologiczne . . . . .	227
<b>Z bieżących prac chemików polskich</b>	
Halina ABRAMCZYK: Zastosowanie spektroskopii Ramana w chemii radiacyjnej i w innych dziedzinach badań . . . . .	325
<b>Felieton naukowy</b>	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXVII. O zasadzie ograniczonego zaufania . . . . .	345
Nowe wydawnictwa . . . . .	355

### W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

Michał Ksawery CYRAŃSKI, Tadeusz Marek KRYGOWSKI: Aromatyczność — podstawowe pojęcia współczesnej chemii organicznej	
Janusz NOWAKOWSKI: Metody matematyczne w chemii: wybrane zastosowania teorii grafów	
Krzyszyna BRANDT, Mariola SIWY, Dariusz LACH: Od oddziaływań supramolekularnych do molekularnych	
Ewa MILLER: Badania luminescencyjne w żelach silanowych	
Anna WESOŁOWSKA: Grupy farmakoforowe arylopiperazynowych ligandów receptorów serotoninowych 5-HT <sub>1A</sub>	
Michał SYCZEWSKI, Iwona CIEŚLOWSKA-GLIŃSKA: Dinitroamina (DNA), związki z grupą -N(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> jako potencjalne składniki materiałów energetycznych	
Stanisław GRYGLEWICZ: Degradacja polichlorowanych difenyli (PCB)	
<b>Felieton naukowy</b>	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXVIII. O „niedoodkryciach”	
<b>Informacje</b>	
Nowe wydawnictwa	

ISBN 83-229-2006-7



9 788322 920060 >