

WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 II

№. 3



2009

(63)

7-8

(745-746)



**KIERUNKI BADAŃ I MOŻLIWOŚCI
ANALITYCZNE W TECHNICIE
FLUORESCENCYJNEJ SPEKTROSKOPII ATOMOWEJ
DLA OZNACZEŃ RTĘCI W PRÓBKACH
ŚRODOWISKOWYCH**

TRENDS OF RESEARCH AND ANALYTICAL
POSSIBILITIES IN ATOMIC FLUORESCENCE
SPECTROMETRY TECHNIQUE FOR DETERMINATION
OF MERCURY IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

Leonard Boszke

*Ochrona Środowiska, Collegium Polonicum Uniwersytetu
im. Adama Mickiewicza w Słubicach
ul. Kościuszki 1, 69-100 Słubice
e-mail: boszke@euv-frankfurt-o.de*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Technika fluorescencyjnej spektroskopii atomowej z generacją zimnych par (CV-AFS)
2. Możliwości analityczne w technice fluorescencyjnej spektroskopii atomowej z generacją zimnych par (CV-AFS)
 - 2.1. Analiza specjacyjna
 - 2.1.1. Frakcjonowanie
 - 2.1.2. Analiza specjacyjna indywidualna (techniki łączone)
3. Perspektywy badań

Piśmiennictwo cytowane



Dr Leonard Boszke ukończył studia na kierunku Ochrona Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, w 1995, i na tym samym wydziale obronił pracę doktorską w 1999. Od 2000 roku jest adiunktem na kierunku ochrona środowiska w *Collegium Polonicum* Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Słubicach. Rozwój naukowy związany jest z zaangażowaniem się we współpracę z grupą badawczą Zakładu Analizy Wody i Gruntów, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Przedmiotem jego zainteresowań naukowych jest specjacja i analiza specjacyjna metali ciężkich, szczególnie rtęci, w próbkach przyrodniczych. Jest członkiem

Komisji Analizy Środowiska Komitetu Chemii Analitycznej PAN oraz członkiem międzynarodowej naukowej sieci tematycznej *Pathways of Pollutants and Mitigation Strategies of their Impact on the Ecosystems*, koordynowanej przez Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Lubelskiej.

ABSTRACT

Mercury is a global pollutant and is identified as a highly toxic element because of its accumulative and persistent character in the environment and living organisms. Therefore, routine monitoring and control of mercury are becoming increasingly important in natural environment. Several analytical techniques have been developed for the determination of mercury and cold vapor atomic absorption spectroscopy (CV-AAS) is the most widely used one. However, CV-AAS is not straightforwardly applicable to some environmental, clinical, or biological samples in view of low analyte content and matrix of the sample. Atomic fluorescence spectrometry (AFS) detection, especially coupled with the cold vapor (CV) technique, is becoming popular and replacing atomic absorption spectroscopy for mercury analysis due to its simple instrumentation, relatively low cost of operation, high sensitivity and selectivity and ultra low detection limits, which can be evidenced by its approval by the US Environmental Protection Agency for the analysis of mercury in uncontaminated water.

Speciation analysis brings important information on the real toxicity and migration pathways of mercury. The need for this kind of information has stimulated development of analytical solutions allowing separation of mercury species such as sequential extraction procedures and hyphenated techniques. The paper presents perspectives of development and application of determinations of total mercury and mercury species in environmental samples by the atomic fluorescence spectroscopy method based on cold vapor generation (CV-AFS). The different sequential extraction procedures in estimation of mercury mobility and bioavailability were also critically reviewed. Ranges of published detection limits achievable for mercury species determination by using different hyphenated techniques are also given. High pressure liquid chromatography coupled to AFS has become a very important tool in determination of mercury species in environmental samples in last years. The paper presents the possibilities of current analytical methods available with use this technique.

Keywords: mercury, speciation, fractionation, atomic fluorescence spectrometry, hyphenated techniques, environmental samples

Słowa kluczowe: rtęć, specjacja, frakcjonowanie, fluorescencyjna spektrometria atomowa, techniki łączone, próbki środowiskowe

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AAS	– absorpcyjna spektrometria atomowa (ang. <i>atomic absorption spectrometry</i>)
AES	– emisyjna spektrometria atomowa (ang. <i>atomic emission spectrometry</i>)
AFS	– fluorescencyjna spektrometria atomowa (ang. <i>atomic fluorescence spectrometry</i>)
CPE/P	– ekstrakcja w punkcie mętnienia/zatężanie (ang. <i>cloud point extraction/preconcentration</i>)
CV	– zimne pary (ang. <i>cold vapour</i>)
DDS-AAS/AFS	– bezpośrednie oznaczanie z próbki stałej metodą AAS/AFS (ang. <i>direct solid sampling</i>)
DIHEN	– wysokoefektywny rozpylacz do nastrzyku bezpośredniego (ang. <i>direct injection high efficiency nebulizer</i>)
EC	– elektroforeza kapilarna (ang. <i>capillary electrophoresis</i>)
ECD	– detektor wychwytu elektronów (ang. <i>electron capture detector</i>)
ECVG	– elektrochemiczne generowanie par rtęci (ang. <i>electrochemical cold vapor generation</i>)
EDTA	– kwas etylenodiaminotetraoctowy (ang. <i>ethylenediaminetetracetic acid</i>)
EtHg(I)	– etylortęć (ang. <i>ethylmercury</i>)
FEP	– fluorowany kopolimer etylenowo-propylenowy (ang. <i>fluorinated ethylene propylene</i>)
FIA	– przepływowa analiza wstrzykowa (ang. <i>flow injection analysis</i>)
GC	– chromatografia gazowa (ang. <i>gas chromatography</i>)
Hg(II)	– jon rtęci (stopień utlenienia +2) (ang. <i>mercury ion/divalent</i>)
HHPN	– hydrauliczny rozpylacz wysokociśnieniowy (ang. <i>hydraulic high pressure nebuliser</i>)
HMA- HMDC	– ditiokarboaminian heksametylenowo amonowy (ang. <i>hexamethylene ammonium hexamethylene dithiocarbamate</i>)
HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. <i>high performance liquid chromatography</i>)
ICP	– indukcyjnie wzbudzana plazma (ang. <i>inductively coupled plasma</i>)
ICP-AES	– absorpcyjna spektrometria emisyjna z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ang. <i>inductively coupled plasma emission spectrometry</i>)

ICP-MS	– spektrometria masowa z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ang. <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IE-HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa jonowymienna (ang. <i>ion exchange HPLC</i>)
IP-HPLC	– chromatografia cieczowa tworzenia par jonowych (ang. <i>ion par HPLC</i>)
MCFIA	– wielokomutacyjna analiza przepływowa (ang. <i>multi-commuted flow analysis</i>)
MeHg(I)	– metylortęć (ang. <i>methylmercury</i>)
MIP	– mikrofalowo wzbudzana plazma (ang. <i>microwave induced plasma</i>)
MIP-AES	– emisyjna spektroskopia atomowa z atomizacją w plazmie indukowanej mikrofalami (ang. <i>microwave induced plasma coupled AES</i>)
MMA	– monometylo arsenek (ang. <i>monomethylarsinate</i>)
MPFA	– wielopompowa analiza przepływowa (ang. <i>multipumping flow analysis</i>)
MS	– spektrometria mas (ang. <i>mass spectrometry</i>)
MSFIA	– wielonastrykowa analiza przepływowa (ang. <i>multisyringe flow analysis</i>)
NAA	– analiza aktywacji neutronowej (ang. <i>neutron activation analysis</i>)
ODS	– oktadecyl (ang. <i>octadecyl</i>)
OES	– spektrometr emisji optycznej (ang. <i>optical emission spectrometry</i>)
PCV	– polichlorek winylu (ang. <i>polivinyl chloride</i>)
PE	– polietylen (ang. <i>polyethylene</i>)
PhHg(I)	– fenylortęć (ang. <i>phenylmercury</i>)
Photo-CVG	– fotochemiczne tworzenie zimnych par (ang. <i>photo-induced chemical/cold vapor generation</i>)
RP-HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa w układzie faz odwróconych (ang. <i>reversed phase HPLC</i>)
SE-HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa wykluczenia (ang. <i>size exclusion HPLC</i>)
SFC	– chromatografia z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym (ang. <i>supercritical fluid chromatography</i>)
SIA	– sekwencyjna analiza nastrykowa (ang. <i>sequential injection analysis</i>)
SPE	– ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>solid phase extraction</i>)
SOM	– samoorganizujące się mapy (ang. <i>self-organizing maps</i>)
SPDC	– pirolidynoditiokarboaminian sodowy (ang. <i>sodium pyrrolidinedithiocarbamate</i>)

SS	– dozowanie zawiesiny (ang. <i>slurry sampling</i>)
TBABr	– bromek tetrabutylowoamoniowy (ang. <i>tetrabutylammonium bromide</i>)
TS-AAS/AFS	– termiczna desorpcja w gradiencie temperatur metodą AAS/AFS (ang. <i>thermo desorption AAS/AFS</i>)
USN	– rozpylacz ultradźwiękowy (ang. <i>ultra sound nebuliser</i>)
UV	– ultra fiolet (ang. <i>ultra violet</i>)
VSG	– tworzenie lotnych związków (ang. <i>volatile species generation</i>)
WD/XPM	– skaningowa mikroskopia elektronowa z rozproszeniem fali (ang. <i>wave dispersive X-ray microprobe spectroscopy</i>)
XAFS	– absorpcja promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>X-ray absorption fine spectroscopy</i>)

WPROWADZENIE

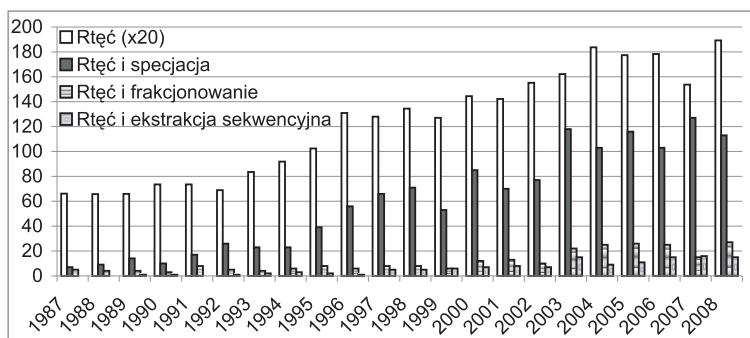
Znaczenie rtęci, jako pierwiastka skażającego środowisko naturalne, wynika ze specyficznej natury tego metalu, zdeterminowanej mnogością źródeł zanieczyszczenia, lotnością, ruchliwością, trwałością i dużą toksycznością poszczególnych form chemicznych – głównie metylortęci i rtęci pierwiastkowej [1–3]. Pośród różnych toksycznych pierwiastków, to właśnie rtęć była po raz pierwszy badana z punktu widzenia specjacji. Było to konsekwencją śmiertelnych zatruc stwierdzonych kilkadziesiąt lat temu w Japonii, w Zatoce Minamata, wywołanych przez zanieczyszczenie wód rtęcią i powstającymi w wyniku przemian biochemicznych jej związkami: metylortęcią i dimetylortęcią [4, 5]. Także w Iraku zmarło około 500 osób, a ponad 6500 osób hospitalizowano w wyniku spożycia pieczywa wypiekanego z ziarna zaprawionego fungicydem metylortęciowym [5, 6]. Do incydentalnych zatruc rtęcią, w wyniku spożycia mięsa zwierząt hodowlanych, karmionych ziarnem siewnym zaprawionym fungicydem rtęcioorganicznym, dochodziło w różnych częściach świata [7]. Z kolei, w latach 1990, w konsekwencji zastosowania rtęci do pozyskiwania złota (w reakcjach amalgamacji) w kopalniach odkrywkowych tego kruszcu w Brazylii, drugiego co do wielkości producenta złota na świecie, miało miejsce postępujące skażenie rtęcią środowiska w rejonie rzeki Amazonki [8, 9].

Szczególnie wrażliwe na zanieczyszczenie rtęcią i jej związkami jest środowisko wodne, gdyż już niewielkie całkowite stężenie tego pierwiastka w wodzie (od $< 0,1$ do > 200 ng/L) ma negatywny wpływ na organizmy w niej żyjące [10]. Z tego też względu, oczywiste jest, że stałe badania monitoringowe rtęci i jej związków w środowisku przyrodniczym ma istotne znaczenie, szczególnie w odniesieniu do systemów wodnych. W celu oznaczania rtęci w próbkach środowiskowych różnego pochodzenia, opracowano szereg instrumentalnych technik i metodyk analitycznych. Zaliczyć do nich można metody spektrofotometryczne [11–15], woltamperometryczne [11–13, 16], spektrometrię mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) [11–13, 17], atomową spektrometrię emisyjną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-AES) [11–13, 18], a nawet analizę aktywacji neutronowej (NAA) [11–13, 19]. Najbardziej rozpowszechnioną techniką oznaczania rtęci jest absorpcyjna spektrometria atomowa metodą zimnych par (CV-AAS) [20]. Jednak technika ta nie jest pozbawiona wad, wśród nich takie jak: ograniczony liniowy zakres kalibracji, interferencje spektralne wynikające z absorpcji promieniowania przez lotne związki organiczne i nieorganiczne obecne w próbce oraz trudności związanych z oznaczaniem niskich stężeń rtęci w próbkach przyrodniczych [20]. Z tego też względu, w ostatnim czasie, coraz częściej stosowana jest metoda fluorescencyjnej spektrometrii atomowej metodą zimnych par (CV-AFS) [20–25]. Fluorescencyjna spektrometria atomowa jest bardzo czułą i selektywną metodą oznaczania rtęci, ale także innych ważnych ze środowiskowego punktu widzenia pierwiastków, takich jak Se, As, Bi [26]. Zaletą i jednocześnie przewagą AFS nad AAS jest jej większa czułość, większy zakres liniowości i mniejsze spektralne interferencje, które wykazano zarówno teoretycznie [27, 28], jak i eksperymentalnie [29, 30]. Bezsprzeczne zalety tej techniki przyczy-

niły się do wprowadzenia AFS w nowym aspekcie oznaczania rtęci w wodach naturalnych na poziomie ultraśladowym, w procedurach Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska – US EPA [31] jak i Komisji Europejskiej [32]. W standardach tych wymaga się granicy wykrywalności i oznaczalności rtęci, odpowiednio: 0,2 i 0,5 ng/L [31] i < 1 ng/L [32].

Przypadki skażenia środowiska rtęcią zwróciły uwagę badaczy nie tylko na różną toksyczność związków tego samego pierwiastka, ale również na ich odmienne zachowanie się w środowisku przyrodniczym [33, 34]. Niestety, istnieje niewiele metod analitycznych, które umożliwiają bezpośrednie oznaczanie związków rtęci. Są wśród nich metody oparte na detekcji techniką XAFS i WD/XPM [35–37]. Metody te mają liczne ograniczenia, a największą ich wadą jest to, że można je praktycznie wykorzystać jedynie w przypadku analizy próbek ekstremalnie zanieczyszczonych rtęcią i jej związkami. Z tego powodu rozwinięciu uległy metody analityczne, umożliwiające oznaczenie indywidualnych związków rtęci (analiza specjacyjna indywidualna) [12, 38, 39], jak i metody operacyjne, takie jak ekstrakcja sekwenyjna (frakcjonowanie) [12, 38, 40, 41]. Te ostatnie metody, dzięki zastosowaniu w badaniach bardzo czułych technik detekcji o bardzo niskich granicach wykrywalności i oznaczalności, takich jak fluorescencyjna spektrometria atomowa, umożliwiają również oznaczenie związków rtęci na poziomach ich naturalnego występowania w środowisku.

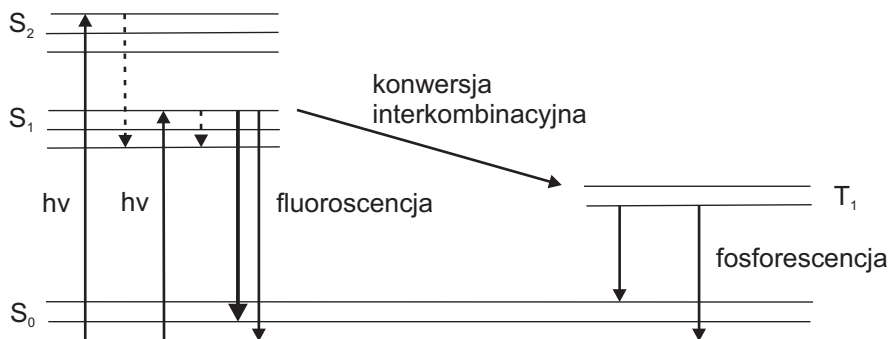
O znaczeniu rtęci, jako substancji skażającej środowisko na skalę globalną wskazują organizowane w różnych częściach świata, co 2 lata, międzynarodowe konferencje pod tytułem *Mercury as a Global Pollutant*, poświęcone tylko i wyłącznie temu pierwiastkowi. W Polsce również dostrzeżono potrzebę prezentacji osiągnięć naukowych oraz wymiany poglądów i doświadczeń w ramach cyklicznych ogólnopolskich konferencji „Rtęć w środowisku – identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka”, organizowanych przez Instytut Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego (Oceanological and Hydrobiological Studies, Vol. 36, Suppl. 3, 2007). Stały wzrost zainteresowania rtęcią i jej związkami wyrażającymi się liczbą publikacji naukowych zilustrowano na Rysunku 1.



Rysunek 1. Liczba publikacji zindeksowana w naukowej bazie danych SCOPUS, według słów kluczowych
 Figure 1. List of publications indexed in SCOPUS scientific database, in relation to key words

1. TECHNIKA FLUORESCENCYJNEJ SPEKTROSKOPII ATOMOWEJ Z GENERACJĄ ZIMNYCH PAR (CV-AFS)

Metoda fluorescencyjnej spektrometrii atomowej oparta jest na pomiarze natężenia promieniowania emitowanego (fluorescencji) przez wolne atomy rtęci, wzbudzone na drodze absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, przy długości fali 253,6 nm. Wzbudzeniu towarzyszy przejście elektronów walencyjnych pomiędzy dozwolonymi poziomami energetycznymi (Rys. 2).



Rysunek 2. Diagram Jablonskiego [20]

Figure 2. Jablonski energy diagram [20]

Pierwszą pracą dotyczącą analitycznego zastosowania fluorescencyjnej spektrometrii atomowej (AFS) była publikacja autorstwa Winefordnera i Vickersa [42]. Od tego czasu ukazało się wiele prac przeglądowych dotyczących podstaw teoretycznych i praktycznych zastosowań analitycznych techniki AFS, w tym w próbkach środowiskowych [20]. We wczesnych zastosowaniach fluorescencyjnej (AFS) i atomowej (AAS) spektrometrii atomowej do oznaczeń rtęci zastosowano metodę rozpylania płomieniowego. Jednak ten sposób rozpylania okazał się niewystarczający w oznaczeniach próbek środowiskowych, ze względu na wysokie granice oznaczalności. W celu obniżenia granicy oznaczalności, opracowano metodę bezpłomieniowego rozpylania poprzez redukcję jonów rtęci do par rtęci pierwiastkowej, wykorzystując zjawisko, iż w temperaturze pokojowej pary rtęci są monoatomami i charakteryzują się wysoką prężnością. Z kolei niskie powinowactwo rtęci pierwiastkowej do tlenu, azotu i argonu pozwala na użycie tych gazów nośnych przy ich względnie dużych stężeniach. W redukcji jonów rtęci, po raz pierwszy zastosowanie znalazł Sn(II), w technice płomieniowej AAS [43, 44], a następnie w technice bezpłomieniowej w systemie zamkniętym [45]. W tej ostatniej metodzie, w układzie zamkniętym, powietrze zawierające uwolnioną rtęć pierwiastkową stale cyrkulowało w układzie, aż sygnał pochodzący od rtęci osiągnął stan równowagi. Granica oznaczalności przy zastosowaniu ww. metody była około 2–3 niższa niż w metodzie opartej na wzbudzeniu płomieniowym. Interferencje są tutaj znacznie mniejsze na etapie redukcji/aeracji, ponieważ rtęć jest oddzielana od roztworu przed pomiarami. Ponadto, nie

istnieje żadne rozproszone źródło interferencji związane z metodą, jak w przypadku techniki płomieniowej AFS czy AAS, które wynikają z interferencji pochodzących od produktów spalania roztworu próbki w płomieniu. Z tego też względu technika wykorzystująca generację par rtęci, poprzez redukcję chlorkiem cyny(II) (1) lub tetrahydroboranem sodu (NaBH_4) (2) jest obecnie chętnie stosowana w oznaczeniach rtęci w próbkach ciekłych. Technika ta została nazwana techniką lub metodą zimnych par (CV) [46].



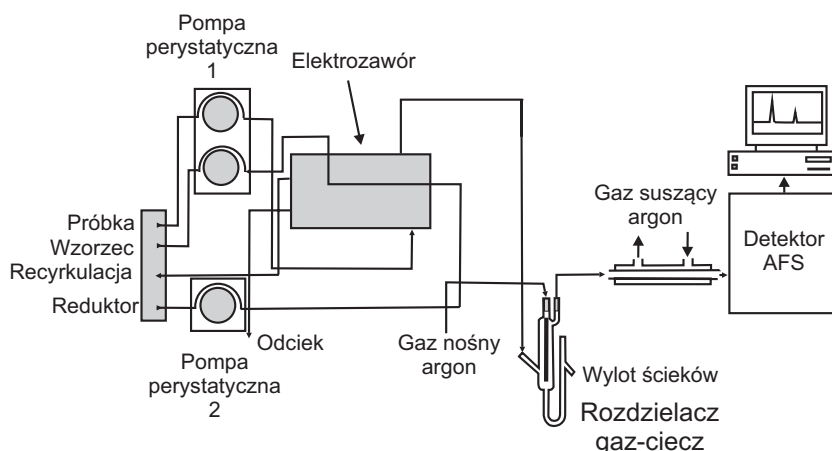
Ten ostatni czynnik redukujący (2), stosowany w metodzie wodorkowej oznaczenia seleniu i arsenu, pozwala na użycie przystawki dla metody wodorkowej do oznaczania rtęci [47]. Podjęto również inne próby atomizacji rtęci, m.in. w plazmie indukowanej mikrofalami, jednak ze względu na wysokie granice oznaczalności ($> 1 \mu\text{g/mL}$), metoda ta nie zyskała uznania [48]. Lotne pary rtęci są przedmuchiwane gazem obojętnym do kuwety kwarcowej, gdzie przepływają pomiędzy źródłem promieniowania i lampą fotopowielacza. Pary rtęci absorbują promieniowanie pochodzące z lampy rtęciowej, następnie emitują (fluoryzują) promieniowanie o charakterystycznej długości fali 253,7 nm, mierzone lampą fotopowielacza. Elektryczny sygnał pomiarowy w postaci analogowej lub cyfrowej przekazywany jest do miernika, który podaje wynik stężenia rtęci w analizie. Do podstawowych zalet metody CV-AFS można zaliczyć dużą selektywność, prostoliniowość zależności sygnału od stężenia, niski poziom szumu, bardzo dużą czułość. Fluorescencyjna spektrometria atomowa charakteryzuje się niższą granicą oznaczalności niż w przypadku absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) [11]. Metoda ta nie jest pozbawiona wad, bowiem na oznaczenie rtęci wpływ mają sygnały fluorescencyjne, pochodzące od innych pierwiastków znajdujących się w próbce [20, 28–30]. Aby wyeliminować interferencje pochodzące od matrycy próbki, oznaczenia rtęci dokonuje się z równoczesnym pomiarem fluorescencji roztworów wzorcowych rtęci. Generalnie, interferencje występujące w AFS można umownie podzielić na pochodzące od fazy lotnej (ang. *gas phase interferences*) oraz fazy ciekłej lub też pojawiające się podczas etapu parowania rtęci (ang. *liquid phase interferences*). W fazie lotnej interferencje mogą pochodzić od wygaszania fluorescencji rtęci i absorpcji promieniowania przy linii wzbudzenia wynoszącej 253,7 nm. Z tego względu argon jest najlepszym gazem nośnym w oznaczeniach rtęci. Przykładowo zastąpienie azotu przez argon powoduje wzrost sygnału fluorescencyjnego o 4–15 razy [11, 20]. Ponieważ H_2 interferuje z rtęcią, nie zaleca się stosowania NaBH_4 jako reduktora, gdyż ten sposób redukcji generuje wodór. Sygnał fluorescencyjny może zostać również osłabiony pod wpływem rozpuszczalników organicznych, charakteryzujących się dużą prężnością par, np. acetonu, benzenu i etanolu [20]. Również związki aromatyczne absorbują promieniowanie o długości fali 253,7 nm; dlatego konieczna jest mine-

ralizacja próbki przed oznaczaniem rtęci, co powoduje że po mineralizacji wpływ związków organicznych zawartych w matrycy jest niewielki.

Generalnie interferencje pochodzące od fazy ciekłej są takie same jak obserwowane dla CV-AAS. Większość nieorganicznych związków zawartych w próbce nie interferuje w oznaczeniach rtęci, ponieważ w metodzie CV ma miejsce oddzielenie rtęci z próbki od innych składników ciekłej próbki poprzez odparowanie rtęci. Aczkolwiek znanych jest wiele nieorganicznych substancji interferujących w tej metodzie, np. metale szlachetne jak Au, Pt, Pd, Ag, Se czy Te, które tworząc trwałe połączenia z rtęcią, utrudniają jej redukcję do par rtęci [20]. W tym przypadku niezbędna jest mineralizacja próbek ciekłych (wody powierzchniowe gruntowe, opadowe) przed oznaczaniem par rtęci. Znane są również inne czynniki interferujące w oznaczeniach rtęci metodą CV, wśród nich bromki, jodki, cysteina, siarczki, tio-siarczany i Se(IV) [20].

Oznaczanie rtęci metodą AAS/AFS zimnych par może odbywać się w tzw. układzie zamkniętym (nieprzepływowym) oraz układzie otwartym (przepływowym) [49–52]. Oznaczanie rtęci w układzie zamkniętym może się odbywać, gdy powietrze wraz z jej parami krąży w zamkniętym systemie do uzyskania stałej absorbancji. Wadą tej metody jest możliwość wystąpienia w układzie niespecyficznego absorpcji przez ślady pary wodnej. Można to częściowo wyeliminować stosując automatyczną korekcję tła przez użycie lampy deuterowej lub płuczek wypełnionych najczęściej granulowanym bezwodnym nadchlorem magnezu. Drugim szeroko rozpowszechnionym sposobem pomiaru stężenia rtęci jest oznaczanie w tzw. systemie otwartym (układ przepływowy). Polega on na tym, że zredukowana rtęć uwolniona z roztworu przepływa przez kuwetę absorpcyjną. Tam jest mierzone maksimum absorpcji, a pary rtęci wydmuchiwane są do instalacji wyciągowej. Możliwe jest tutaj popełnienie większego błędu niż w systemie zamkniętym, bowiem istotna jest szybkość redukcji oraz uwalniania rtęci, a także lepkość i gęstość mineralizatu. Poza tym dokładność metody zależy bezpośrednio od wielkości naczynia reakcyjnego oraz przepływu gazu nośnego. Z drugiej strony możliwość regulowania wielu parametrów stwarza warunki do uzyskania niższych wykrywalności i większej precyzji oznaczeń.

Oznaczanie rtęci w układzie przepływowym przeprowadza się w układzie o przepływie ciągłym i metodą przepływowo-wstrzykową. W pierwszym przypadku roztwór zakwaszonej próbki i reduktora pompowany jest równoległe do łącznika, gdzie zachodzi reakcja redukcji. Wytworzone pary Hg są przenoszone w sposób ciągły do komory pomiarowej za pomocą gazu nośnego. Uzyskiwany sygnał jest stały w trakcie pompowania próbki. W drugim przypadku, próbka o określonej objętości, wstrzykiwana jest do roztworu nośnego, który pompowany jest równoległe z roztworem reduktora. Po ich wymieszaniu zachodzi reakcja redukcji, a atomy rtęci transportowane są w strumieniu gazu nośnego do komory pomiarowej. Otrzymywany sygnał jest zmienny w czasie i ma kształt pików. Na Rysunku 3 przedstawiono schemat układu do oznaczania rtęci aparatem w układzie przepływowo-wstrzykowym.



Rysunek 3. Schemat układu do oznaczania rtęci (CV-AFS) aparatem Millennium Merlin 10.025 (PSAnalytical)
 Figure 3. Scheme of CV-AFS system for mercury determination (Millennium Merlin 10.025, PSAnalytical)

Dla obniżenia granicy oznaczalności, w układzie może mieć miejsce etap amalgamacji rtęci, w celu jej zagęszczenia. Na tym etapie pary rtęci przechodzą przez rurkę kwarcową wypełnioną np. wełną pokrytą złotem. Zatrzymywana rtęć tworzy amalgamat i tym samym jest zatężana. Następnie jest uwalniana przez gwałtowne elektrotermiczne ogrzewanie rurki (500–700°C) [23, 53, 54], a pary rtęci trafiają do detektora. Przykładowo: granica oznaczalności rtęci w wodzie rzecznej z użyciem CV-AAS, bez zatężania wynosiła 2 ng/L, ale z dodatkowym etapem zatężania par przez amalgamację i termiczną desorpcję obniża się aż do 0,09 ng/L [23]. Jednak etap zatężania przez amalgamację nie jest pozbawiony wad, ponieważ przy zastosowaniu tej techniki śladowe ilości rtęci obecne w odczynnikach również ulegają zatężaniu. Ponadto czas analiz znacznie się wydłuża. W wyniku amalgamacji można oznaczyć rtęć w stężeniu pg/L, dlatego też technika ta jest szeroko rozpowszechniona w analizie próbek środowiskowych [55–57].

Interesującym rozwiązaniem metodycznym jest pirolityczny sposób generowania par rtęci do bezpośredniego jej oznaczania w substancjach stałych, bez wstępnej mineralizacji próbek na mokro (metoda DDS-AAS/AFS). Całkowita desorpcja wszystkich form rtęci z próbki, w wyniku pirolizy, następuje w temperaturze około 900°C [58]. Niewątpliwą zaletą tej metody jest to, że unika się wprowadzania do próbki rtęci pochodzącej od odczynników, obniżając tym sposobem czaso- i kosztochłonność pojedynczej analizy [59–61]. W metodzie tej wymagane jest szczególnie uwzględnienie zawartości i właściwości organicznych substancji obecnych w próbce, które mogą zakłócać pomiar lub reagować z wydzieloną rtęcią [57, 59, 60]. Modyfikacją techniki DDS-AAS/AFS jest technika zwana TD-AAS/AFS, w której pirolizę przeprowadza się w gradiencie temperaturowym. Metodę tę stosuje się w analizie specyjnej rtęci wykorzystując fakt, że różne związki i formy fizyczno-chemiczne rtęci przechodzą w formy lotne w określonych temperaturach [58, 62, 63]. Do wad

należy zaliczyć to, iż w może dojść do przeszacowania zawartości oznaczanej rtęci pierwiastkowej, uwalnianej dodatkowo z innych związków rtęci, znajdujących się w próbce [62, 64, 65]. Generalnie, piroliza w gradiencie temperatur jest techniką często stosowaną jako uzupełnienie ekstrakcji sekwencyjnej w badaniu stałych próbek środowiskowych, takich jak gleby i osady denne [66, 67].

2. MOŻLIWOŚCI ANALITYCZNE W TECHNICIE FLUORESCENCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ Z GENERACJĄ ZIMNYCH PAR (CV-AFS)

W pracach analitycznych, dotyczących oznaczeń rtęci z wykorzystaniem fluorescencyjnej spektrometrii atomowej z generacją zimnych par, można zaobserwować dwa nurty badań naukowych. Po pierwsze są to prace nad technikami obniżania granic wykrywalności, umożliwiającymi oznaczenie rtęci w niezanieczyszczonych próbkach przyrodniczych (np. wodach powierzchniowych i gruntowych) oraz coraz istotniejsza w badaniach środowiskowych analiza specyjacyjna (np. operacyjnie zdefiniowane frakcjonowanie) wraz z dynamicznie rozwijającymi się technikami łączonymi. Na ogół wpisuje się to w aktualne trendy ekoanalitiky, które zmierzają do oznaczenia coraz mniejszych stężeń analitów, w coraz mniejszej masie próbki, a dodatkowo również oznaczaniu różnych związków i form fizyczno-chemicznych analitów [68, 69].

Istotnym czynnikiem wpływającym na końcowy wynik analizy śladowej rtęci, jest odpowiedni wybór próbki reprezentatywnej oraz urządzeń i naczyń, które służą do pobierania i przechowywania próbek środowiskowych [13, 70–72]. Jak ważny jest na etapie pobierania próbek wybór odpowiedniego miejsca ich pobierania, a także właściwej frakcji granulometrycznej do analizy, wskazują dane przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość rtęci (ng/g masy suchej) w osadach rzeki Odry, niefrakcjonowanych i w poszczególnych frakcjach granulometrycznych – z podziałem na miejsce pobrania próbek [73]
Table 1. Concentration of mercury (ng/g dry mass) in sediments of the Odra River [73]

		Osad niefrakcjono- wany	Frakcja granulometryczna (mm)				
			> 2,0	1,0–2,0	0,5–1,0	0,2– 0,5	< 0,2
Lewy brzeg (polski)	X ± S.D.	279 ± 251	405 ± 432	371 ± 572	154 ± 96	222 ± 230	876 ± 1122
	Mediana	242	360	157	109	144	283
	Zakres	51–751	42–1131	81–1535	58–293	59–676	176–2987
Nurt rzeki	X ± S.D.	192 ± 55	46 ± 22	82 ± 45	75 ± 51	112 ± 77	570 ± 458
	Mediana	198	46	82	56	84	570
	Zakres	113–265	17–84	29–142	34–157	39–250	247–894

Tabela 1. Ciąg dalszy
Table 1. Continuation

		Osad niefrakcyj- nowany	Frakcja granulometryczna (mm)				
			> 2,0	1,0–2,0	0,5–1,0	0,2– 0,5	< 0,2
Prawy brzeg (nie- miecki)	X ± S.D.	500 ± 449	908 ± 1249	709 ± 645	387 ± 398	327 ± 311	862 ± 661
	Mediana	364	585	666	229	241	511
	Zakres	69–1313	57–3650	88–1970	70–1169	71–990	118–1783

Ponieważ zanieczyszczenie rtęcią przyrządów do pobierania próbek oraz naczyń, w których przechowywane są próbki, może istotnie wpłynąć na końcowy rezultat oznaczania śladowych ilości związków rtęci w wyniku m.in. adsorpcji związków rtęci na ściankach naczyń, zaleca się używanie przyrządów i naczyń wykonanych ze szkła borokrzemowego lub politetrafluoroetenu (Teflonu®) lub fluorowanego kopolimeru etylenowo-propylenowego (FEP). Nie zaleca się stosowania przyrządów i naczyń wykonanych z polichlorku winylu (PCV), polietylenu (PE), kwarcu lub stali nierdzewnej [58, 74–76]. W przypadku gdy niezbędne jest wykorzystanie przyrządów lub materiałów pomocniczych wykonanych z innych materiałów, należy je odpowiednio przygotować. W Tabeli 2 przedstawiono wyniki oznaczeń rtęci w wodzie po przesączeniu jej przez sączki różnych producentów. Z danych tych wynika, że każda partia sączków powinna być zawsze badana pod kątem zawartości rtęci, a najlepszym sposobem pozbycia się śladów rtęci jest przemycie sączków wodą w ilości minimum 430 mL [77].

Tabela 2. Stężenie rtęci w wodzie redestylowanej [X ± SD (Zakres)],
po przesączeniu jej przez sączki z octanu celulozy różnych producentów [77]
Table 2. Total mercury concentration [X ± SD (Range)] in redistilled water,
filtered by cellulose acetate filters [77]

Objętość przesączu (mL)	Stężenie rtęci (ng/L)		
	Macherey Nagel (0,45 µm, ø 47 mm)	Sortarius (0,45 µm, ø 47 mm)	Filtrak – bibuła filtracyjna
30	1051 ± 958 (410–2152)	343 ± 101 (271–414)	133 ± 18 (120–145)
30	369 ± 64 (323–442)	243 ± 21 (228–257)	96 ± 4 (93–99)
30	280 ± 112 (176–399)	183 ± 18 (170–195)	72 ± 1 (71–72)
30	218 ± 101 (140–332)	115 ± 61 (72–158)	44 ± 3 (42–46)
30	172 ± 74 (115–256)	65 ± 33 (42–88)	25 ± 0 (25–25)
30	99 ± 33 (61–124)	23 ± 16 (11–34)	9,8 ± 1,2 (8,9–11)
250	64 ± 4,5 (59–68)	0,4 ± 0,0 (0,3–0,4)	0,8 ± 0,0 (0,8–0,8)
Σ = 430	5,2 ± 1,8 (3,5–7,0)	2,3 ± 0,0 (2,2–2,3)	0,9 ± 0,1 (0,8–0,9)

Ponieważ woda wykorzystywana i do przygotowywania roztworów, i do mycia (trawienia kwaśnym roztworem i przepłukiwania) ma bardzo istotne znaczenie w analizie ultraśladowej rtęci, wymaga ona specjalnego przygotowywania. Jak wynika z danych przedstawionych w Tabeli 3, wszystkie rodzaje badanych wód charakteryzują się tym, iż wykrywane są w nich śladowe ilości rtęci, dlatego przed ich użyciem, zaleca się przedmuchiwanie argonem przez 12–24 godzin, w celu pozbycia się lotnych form rtęci znajdujących się w wodzie [77].

Tabela 3. Wyniki stężenia rtęci w wodach poddanych procesowi oczyszczenia i w wodzie wodociągowej [77]

Table 3. Total mercury concentration in tap water and in treatment water [77]

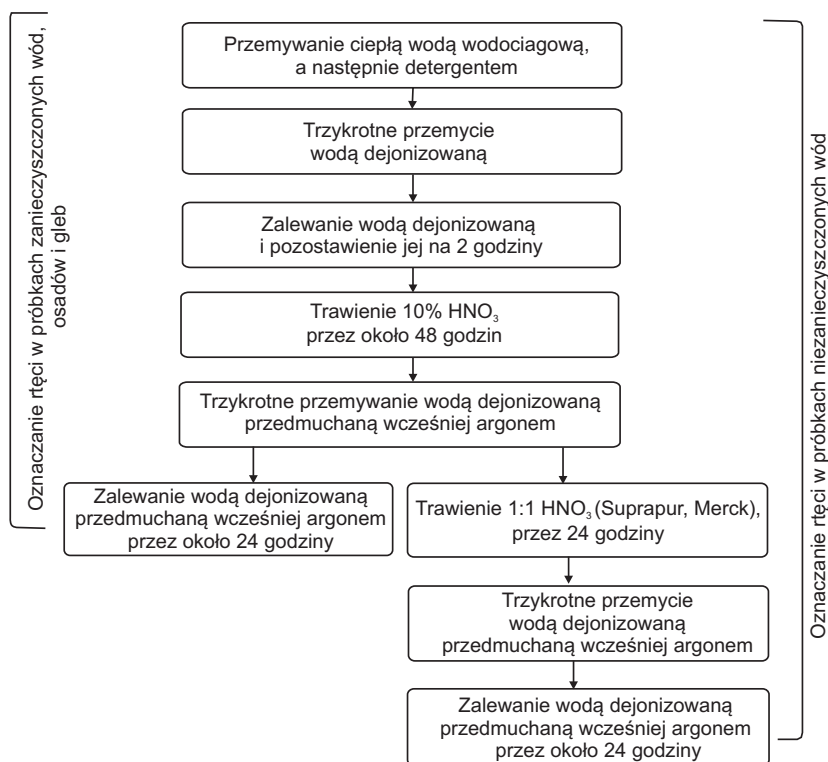
N = 6	Stężenie Hg w wodzie różnego pochodzenia (ng/L)				
	Woda destylowana	Woda podwójnie destylowana	Woda dejonizowana	Woda wodociągowa	Woda destylowana*
Wartość średnia	14,7	9,50	3,87	33,2	2,33
Odchylenie standartowe	0,60	0,25	0,07	0,42	0,06
Mediana	14,6	9,43	3,88	33,2	2,33
RDS(%)	0,04	0,03	0,02	0,01	0,03

*Woda destylowana komercyjnie dostępna na stacjach benzynowych.

Na szczególną uwagę zasługuje sposób przygotowywania szkła i naczyń laboratoryjnych, wykorzystywanych w analizie rtęci w próbkach przyrodniczych (Rys. 4). W naczyniach czyszczonych metodą przeznaczoną dla próbek względnie słabo zanieczyszczonych rtęcią pierwiastek ten oznaczono w stężeniu 2,42 ng/L (zakres stężeń 1,92–2,89 ng/L), dlatego naczynia przygotowane w ten sposób można z powodzeniem stosować do większości analiz rtęci w próbkach przyrodniczych [77].

Natomiast w naczyniach przygotowywanych dla oznaczeń ultraśladowych ilości rtęci, pierwiastka tego nie wykryto, co z kolei ma istotne znaczenie w oznaczaniu rtęci w niezanieczyszczonych próbkach wód powierzchniowych, podziemnych i opadowych [78–80]. W Tabeli 4 przedstawiono wyniki oznaczeń rtęci w wodach różnego pochodzenia, zebranych z terenu miasta Poznania.

Bezpośrednie oznaczanie rtęci w próbkach wód naturalnych, bez jej wstępnego zatężania, np. w procesach amalgamacji lub na stałych nośnikach, nie jest zadaniem łatwym. Procedury te są bardzo czaso- i pracochłonne, gdyż wymagają nie tylko stosowania najczystszych dostępnych komercyjnie odczynników i naczyń laboratoryjnych, ale ich odpowiedniego przygotowywania. O ile oznaczanie rtęci w wodach naturalnych w stężeniu powyżej 10 ng/L może być stosunkowo łatwo dokonywane rutynowo w typowym laboratorium, to już oznaczanie poniżej 0,5 ng/L może być dokonywane tylko gdy poziom rtęci w roztworach reakcyjnych (ślepa próba) nie jest większy od 2,0 ng/L [23].



Rysunek 4. Schemat przygotowania szkła borokrzemowego i naczyń laboratoryjnych do analiz rtęci [77]

Figure 4. Scheme of preparation of borosilicate glass and labwares for mercury analysis [77]

Tabela 4. Stężenia rtęci w próbkach wód naturalnych, różnego pochodzenia, z terenu miasta Poznania
Table 4. Total mercury in different types of water from the Poznań City

		Stężenie (ng/L)		Piśmiennictwo
		X ± S.D.	Zakres	
Wody opadowe	(ogółem)	38 ± 62	0,9–340	[78]
	– deszcz	26 ± 30	0,9–116	[78]
	– śnieg	140 ± 145	31–340	[78]
Wody powierzchniowe	(ogółem)	20 ± 8	8–40	[79]
	– rzeka Warta	27 ± 7	20–36	[79]
	– inne rzeki i strumyki	23 ± 12	12–40	[79]
	– stawy	20 ± 6	16–31	[79]
	– jeziora	15 ± 5	8–24	[79]

Tabela 4. Ciąg dalszy
Table 4. Continuation

		Stężenie (ng/L)		Piśmiennictwo
		X ± S.D.	Zakres	
Wodne ekstrakty glebowe	(ogółem)	3,9 ± 3,0	0,5—14	[81]
Wody gruntowe czwartorzędowe	(ogółem)	1,3 ± 0,7	0,8–4,1	[79]
	– studnie kopane	1,6 ± 0,7	1,0–2,4	[79]
	– studnie wiercone	1,1 ± 0,4	0,8–2,5	[79]
Wody gruntowe trzeciorzędowe	(ogółem)	7,9*	3,3–48	[80]
	– górny miocen	4,5*	3,3–12	[80]
	– średni miocen	7,3 *	4–29	[80]
	– dolny miocen	15*	6–48	[80]

* Mediana.

W rutynowych badaniach monitoringowych stanu środowiska kryterium wyboru danej techniki i metodyki analitycznej podyktowane jest poziomem danego analitu w badanej matrycy. Nie bez znaczenia są również koszty i czas analiz, a także możliwość automatyzacji i miniaturyzacji technik analitycznych. W przypadku analityki rtęci metodami AAS i AFS, można zaobserwować dwa główne nurty: jeden związany ze sposobami wprowadzania próbek do układu, a drugi ze sposobem generowania par rtęci. Wiele rozwiązań metodologicznych uległo rozwinięciu w analizie przepływowej: wstrzykowej (FIA), sekwencyjno nastrzykowej (SIA), wielokomutacyjnej (MCFIA), a w ostatnim czasie wielonastrzykowej (MSFIA) wraz z wielopompową (MPFA). Te dwie ostatnie stanowią ciekawą alternatywę dla wcześniejszych prób zautomatyzowania analiz, wydajności nastrzyków i redukcji zużycia odczynników [82]. Zastosowanie miniaturowych pomp membranowych zamiast pomp perystaltycznych umożliwia znaczne skrócenie czasu analiz, zmniejszenie zużycia roztworów (aż o 90%) i objętości próbek (aż o 95%), i tym samym ograniczenie tworzących się ścieków [83]. Również metoda oparta na dozowaniu zawiesiny (SS), stanowiąca alternatywę dla metod opartych na wcześniejszym całkowitym rozтворzeniu próbek, umożliwia znaczne skrócenie czasu analiz i zmniejszenie zużycia odczynników [84]. Ponadto w metodzie SS traktowanie próbek w temperaturze pokojowej zmniejsza ryzyko strat rtęci i zanieczyszczenie próbek [84].

Zmniejszenie zużycia odczynników może być również związane ze sposobem generacji par rtęci. Zamiast chemicznego generowania par tego pierwiastka proponuje się generowanie elektrochemiczne (ECVG) [24]. W tym postępowaniu nie stosuje się chemicznego reduktora, więc dodatkowo unika się wprowadzenia rtęci

z odczynników, a ponadto łatwiej można system zautomatyzować [24]. Zaproponowano także nowy sposób generacji zimnych par, polegający na naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi (Photo-CVG) wodnego roztworu Hg(II), w obecności niskocząsteczkowych alkoholi, aldehydów i kwasów karboksylowych oraz TiO_2 [85]. Ta metoda generacji znalazła zastosowanie w ultraśladowej analizie rtęci w próbkach wód i próbkach geologicznych [85].

Ultraśladowe ilości rtęci w wodach naturalnych można po uprzednim jej zateżaniu w procesie amalgamacji, a następnie po termicznej desorpcji, oznaczać metodą AAS/AFS. Przykładowo, granica oznaczalności z zastosowaniem detekcji AFS i amalgamacji wynosi 0,09 ng/L i może być jeszcze obniżona przez analizę większej próbki [23]. Jednak to postępowanie wprowadza do układu detekcyjnego również rtęć zawartą w odczynnikach. Z tego powodu układ jest stosowany raczej w urządzeniach do pomiaru rtęci pierwiastkowej, znajdującej się w powietrzu atmosferycznym [22, 86–88]. Przykładowo, dla rtęci pierwiastkowej zawartej w powietrzu atmosferycznym granica oznaczalności wynosi 2,0 pg, z zastosowaniem etapu amalgamacji i detekcji AFS [86]. Na uwagę zasługuje fakt, iż ~95% rtęci w powietrzu atmosferycznym występuje w formie pierwiastkowej [58].

Często podejmowanym krokiem, szczególnie przy zastosowaniu AAS, jest zateżanie rtęci po mineralizacji próbek [89, 90]. Czynność tę wykonać można jako osobny etap lub w układzie przepływowym (ang. *on-line*) [91–93]. Zateżania dokonać można przez już omawianą amalgamację, ekstrakcję w układzie ciecz–ciecz [94], ekstrakcję w punkcie mętnienia (CPE/P) [92] oraz ekstrakcję do fazy stałej (SPE) [93, 95, 96]. Pośród tych ostatnich metod, ekstrakcja do fazy stałej jest metodą najbardziej rozpowszechnioną, co wynika z faktu, że w porównaniu do pozostałych, jest ona prosta i jednocześnie uzyskuje się duże współczynniki zagęszczenia. Ponadto generuje się minimalną ilość ścieków, a wpływ składników matrycy na analizę jest ograniczony. W metodzie SPE zastosowanie znalazły zarówno organiczne, jak i nieorganiczne fazy, takie jak: polistyren [97], Cyanex 923 [98], naftalen [99, 100], węgiel aktywowany [101], silikażel [102], agar-agar [90] i tlenek glinu [103]. Stanowią one nośnik dla związków zawierających siarkę i reagujących z jonami rtęci. Stosując stałe nośniki, można również zateżać i oznaczać różne związki rtęci przez selektywną elucję [104–106]. Obszerny przegląd metod ekstrakcji rtęci do fazy stałej przedstawiono w pracy Camel [89].

Bardzo interesującym rozwiązaniem metodologicznym jest możliwość pośredniego oznaczania metylortęci metodą selektywnej redukcji, bez wcześniejszego chromatograficznego (np. GC, HPLC) i niechromatograficznego (np. elektroforeza kapilarna) rozdzielania związków rtęci. Stężenie metylortęci oblicza się jako różnicę pomiędzy całkowitym stężeniem rtęci, a stężeniem rtęci nieorganicznej. Zakłada się, że pośród związków rtęcioorganicznych największy udział ma właśnie metylortęć. Brak możliwości identyfikacji indywidualnych związków rtęcioorganicznych stanowi największą wadę selektywnej redukcji. W procedurze zaproponowanej przez Magosa [107] można oznaczyć operacyjnie zdefiniowaną rtęć nieorganiczną i orga-

niczną. Oznaczanie rtęci nieorganicznej Hg(II) i organicznej (RHg) jest zazwyczaj kombinacją redukcji jej nieorganicznych związków i oznaczeniem wydzielonych par rtęci, a następnie redukcją związków rtęcioorganicznych i oznaczeniem Hg⁰ [107–111].

Tabela 5. Granica oznaczalności rtęci w próbkach różnego pochodzenia z wykorzystaniem detekcji AFS
Table 5. Detection limits for total mercury using AFS detector

Typ matrycy		Granica oznaczalności	Piśmiennictwo
Abiotyczne składniki	Powietrze atmosferyczne	2,0 pg	[86]
	Wody morskie i słodkowodne	16 pg/L	[25]
	Wody rzeczne	0,09 ng/L	[23]
	Woda i wodne ekstrakty glebowe	0,8 ng/L	[22]
	Woda	0,3 ng/L	[21]
	Wody opadowe	0,02 ng/L	[112]
	Woda, materiały geologiczne	0,02–0,04 µg/L	[85]
	Gleby	60 pg (0,06 ng/mL)	[114]
	Gleby i osady	4,3 ng/g	[124]
	Osady, gleby, materiały atestowane	0,6 ng/g	[57]
	Próbki geologiczne	8 ng/L	[129]
	Osad, gleby, materiały certyfikowane	0,09 ng/g	[113]
	Materiały certyfikowane	20 ng/L	[130]
Materiał biologiczny	Osocze krwi	25 ng/L	[84]
	Mleko	0,011 ng/g	[127]
	Kaszka manna	60 pg	[114]
	Włosy	0,04 ng/g	[126]
	Włosy, materiał atestowany	1,2 ng/L (0,6 pg)	[24]
	Liście	2,8 ng/g	[124]
	Ryby	3,2 ng/g	[124]
	Certyfikowane materiały biologiczne: rybia wątroba, tkanki homara	0,40 ng/g	[57]
Inne	Ścieki	1,6 ng/g	[57]
	Benzyna i inne produkty ropopochodne	0,01 ng/g	[128]

Fluorescencyjna spektrometria atomowa znalazła zastosowanie w różnych układach i rozwiązaniach metodologicznych, w analizie różnych próbek środowiskowych, począwszy od analizy rtęci w powietrzu atmosferycznym [86], poprzez próbki wód różnego pochodzenia [21–23, 25, 78–80, 112], a skończywszy na próbkach gleb i osadów [21, 57, 73, 81, 84, 113, 114–122]. Z powodzeniem zastosowano ją również w analizie próbek biologicznych [21, 114, 123–127] i innych [57, 115, 128]. Granice oznaczalności rtęci z zastosowaniem fluorescencyjnej spektrometrii atomowej przedstawiono w Tabeli 5.

Ostatnie badania z zastosowaniem fluorescencyjnej spektrometrii atomowej wskazują na duże perspektywy rozwoju AFS gdyż jest to jedna z najczulszych metod analitycznych w oznaczeniach rtęci. Mimo że ICP-MS oferuje podobne granice oznaczalności i dodatkowo jest metodą wielopierwiastkową, to jednak o przewadze AFS decyduje niska kosztocłonność analiz, co ma bardzo istotne znaczenie w badaniach rutynowych. W przypadku AAS, przewaga techniki ICP-MS jest już oczywista, gdyż ta druga oferuje znacznie niższe granice oznaczalności. Przykładowo, granice oznaczalności dla całkowitego stężenia rtęci techniką ICP-MS, CV-AAS i GF-AAS odpowiednio wynoszą: 0,003, 0,01 i 0,2 $\mu\text{g/g}$ [131].

Przyszłościowym rozwiązaniem metodologicznym w analizie rtęci metodą AFS staje się oznaczanie jej w trakcie jednego przebiegu analitycznego, łącznie z pierwiastkami tworzącymi lotne wodorki takich pierwiastków, jak As, Sn i Bi [129]. Przykładowo, dla tego typu układu analitycznego granice oznaczalności dla ww. pierwiastków w próbkach geologicznych wyniosły odpowiednio: 0,008, 0,068, 0,047 i 0,037 ng/mL [129].

2.1. ANALIZA SPECJACYJNA

Specjacja oznacza występowanie pierwiastka lub związku chemicznego w różnych formach; analiza specjacyjna to oznaczanie ilościowe owych form w próbkach [132]. Można zdefiniować wiele rodzajów analizy specjacyjnej i prześledzić trendy z ostatnich lat [133]:

- oznaczanie form o określonym znaczeniu biochemicznym lub hydrogeochemicznym (formy przyswajalne, mobilne, wymienne, itp.) – analiza specjacyjna funkcjonalna, frakcjonowanie,
- oznaczanie określonych związków chemicznych – analiza specjacyjna indywidualna, szczegółowa (np. $\text{CH}_3\text{Hg(I)}$),
- oznaczanie związków o podobnych właściwościach, np. związki na określonym stopniu utleniania (np. As(III)/As(V) , Cr(III)/Cr(VI)) – analiza specjacyjna grupowa, jest to pragmatyczne podejście przy braku konieczności przeprowadzania (nie zawsze możliwej, a zwykle trudnej) szczegółowej (indywidualnej) analizy specjacyjnej.

Istotność oznaczenia nie tylko całkowitej zawartości pierwiastka w środowisku, ale i form, w jakich ten pierwiastek występuje, wynika chociażby z różnych efektów

toksykologicznego oddziaływania różnych form specyjalnych pierwiastka na ekosystem. Ponadto, charakteryzują się one różną mobilnością, kumulacją i biomagnifikacją w środowisku przyrodniczym.

2.1.1. Frakcjonowanie

Jedną z koncepcji metodologicznych w badaniu związków rtęci w matrycach stałych jest ekstrakcja sekwencyjna, polegająca na kolejnej ekstrakcji roztworami o wzrastającej sile kompleksowania [134, 135]. Przyjmuje się, że dany roztwór powoduje ekstrakcję określonej zdefiniowanej frakcji metalu. Frakcja ta będzie składać się z wielu podobnych form chemicznych, ponieważ żadna z używanych mieszanin nie będzie działać selektywnie. Z klasycznego punktu widzenia, wiązanie metali śladowych z matrycą stałą podzielić można na dwie grupy. Do pierwszej grupy zalicza się te formy metali, które są słabo związane z fazą stałą i w warunkach naturalnych mogą być zastąpione innymi, np. kationy metali mogą być zastąpione innymi kationami lub protonami. Ta frakcja metali w konwencjonalnej ekstrakcji sekwencyjnej określana jako „rozpuszczalna w wodzie”, „wymierna” lub „związana z węglanami”, często jest nazywana frakcją metali „dostępną”. Termin ten jest często stosowany w określeniu relacji między metalami a organizmami, jako synonim potencjalnej toksyczności lub potencjalnej łatwości włączenia się metali w łańcuchy troficzne. Natomiast formy metali silnie związane z fazą stałą mogą być uwolnione jedynie wtedy, gdy faza stała ulegnie zniszczeniu, najczęściej w warunkach na ogół nie spotykanych w środowisku naturalnym. W klasycznej ekstrakcji sekwencyjnej frakcja metali, związana z wodorotlenkami lub tlenkami żelaza i manganu lub z materią organiczną/siarczkami i z frakcją rezydualną, jest określana jako „nieдоступna”. Nazwa „nieдоступna” wynika z faktu, iż właściwości chemiczne tych związków nie powodują uwalniania wolnych jonów metali w typowych warunkach naturalnych [134, 135].

Rtęć jest metalem miękkim, wg listy *Hard and Soft Acids and Bases* [136], więc raczej tworzy kompleksy z miękkimi ligandami, np. anionami i grupami funkcyjnymi zawierającymi siarkę. Te kompleksy posiadają stałe trwałości o kilka rzędów wielkości wyższe niż stałe trwałości innych metali. W konsekwencji rtęć wykazuje się dużym powinowactwem do materii organicznej zasobnej w ligandy zawierające siarkę [137, 138]. Wiązania rtęci z grupami zawierającymi atom donorowy siarki są tak silne, że powinny być zaliczone do „nieдоступnej” frakcji w klasycznym rozumieniu. Natomiast połączenia rtęci ze związkami zawierającymi tlen – występującymi na powierzchni minerałów ilastych oraz z tlenkami i wodorotlenkami – są tak słabe, że powinny być określane jako „dostępane”. Ponadto jako „dostępane” powinny być uwzględnione związki rtęci rozpuszczalne w wodzie w warunkach naturalnego pH i zasolenia, np. HgCl_2 . Do „dostępnych” form rtęci zaliczyć można również rozpuszczalną materią organiczną ze skompleksowanymi związkami rtęci. Ta grupa form rtęci jest określana jako „mobilna”, ponieważ jonowe lub kowalentne związki

uwolnione z fazy stałej mogą podlegać transportowi i przemianom w fazie wodnej. Natomiast termin „niedostępny” lub „niemobilny” powinien być stosowany dla związków, w których rtęć związana jest trwale w warunkach naturalnych (np. HgS). Zatem, w przeciwieństwie do innych metali ciężkich, formy rtęci zaadsorbowane na minerałach ilastych, na wodorotlenkach metali oraz inkluzje w sieciach krystalicznych glinokrzemianów mają mniejsze znaczenie [40, 41]. Podział związków rtęci pod względem mobilności przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Podział form rtęci na frakcje mobilne i niemobilne [139]
Table 6. Classification of mercury species and forms in relation to environmental mobility [139]

Podział ze względu na mobilność	Formy rtęci	Indywidualne związki rtęci
Mobilne oraz toksyczne	Alkilowe formy rtęci	MeHgCl, EtHgCl
	Dobrze rozpuszczalne nieorganiczne związki rtęci	HgCl ₂ , Hg(OH) ₂ , Hg(NO ₃) ₂ , HgSO ₄ , HgO, Kompleksy z Hg ^{2+*}
Półmobilne	Słabo rozpuszczalne związki i formy rtęci	Hg ⁰ , Hg ₂ Cl ₂ , Hg-M ⁺ , Kompleksy z Hg ^{2+*}
Bardzo mało mobilne	Bardzo słabo rozpuszczalne związki rtęci	HgS, HgSe

* Nieorganiczne kompleksy rtęci mogą być w dwóch grupach; ** M oznacza metal; Me – grupa metylowa.

Ze względu na różnorodność reagentów i warunki ich użycia, istnieje wiele schematów ekstrakcji sekwencyjnej. Generalnie, procedury ekstrakcyjne stosowane w analizie rtęci, podzielić można na te, które opracowano dla innych metali, a rtęć oznaczono w ekstraktach „przy okazji” [140–146], oraz procedury specyficzne dla rtęci [66, 67, 81, 119–122, 147–159].

Rtęć charakteryzuje się specyficznymi właściwościami fizyczno-chemicznymi, odróżniającymi je od innych metali ciężkich, zatem logiczne jest, że właściwym wyborem jest stosowanie techniki ekstrakcji sekwencyjnej wyłącznie dla rtęci. Jednak schematy ekstrakcji sekwencyjnej specyficznej dla rtęci i umożliwiającej jej oznaczenie w niezanieczyszczonych rtęcią próbkach gleb i osadów są nieliczne. Dzięki zastosowaniu fluorescencyjnej spektrometrii atomowej opracowano metody ekstrakcji sekwencyjnej umożliwiającej oznaczenie rtęci związanej w związkach rtęćioorganicznych, wymywanych wodą i roztworami kwasów, związanych z materią organiczną i siarczkami (Tab. 7), bez zateżnienia rtęci w poszczególnych ekstraktach.

Jedną z największych wad procedur ekstrakcji sekwencyjnych jest trudność bezpośredniego porównywania wyników otrzymanych różnymi metodami. Inną wadą jest brak certyfikowanych materiałów odniesienia, aczkolwiek trwają intensywne badania nad ich opracowaniem [160]. Przed dziesięciu laty podjęto prace nad opracowaniem uniwersalnej, trzyetapowej procedury ekstrakcji sekwencyjnej (BCR-SEP) w ramach projektu Komisji Europejskiej – SM&T (ang. *Standard, Measurement & Testing*) [145, 146]. Jednak w odniesieniu do rtęci okazała się ona bardzo nieselektywna, wystąpiły problemy z powtarzalnością i readsorpcją rtęci, szczególnie w przypadku dużej zawartości materii organicznej w próbkach [145, 146].

Tabela 7. Udział w stężeniu całkowitym różnych frakcji związków rtęci (F1 – związki rtęciorganiczne; F2 – związki rtęci rozpuszczalne w wodzie; F3 – związki rtęci rozpuszczalne w kwasach; F4 – związki rtęci związane z materią humusową; F5 – związki rtęci związane z materią humusową; F5 – rtęć pierwiastkowa; F5 – rtęć związana w postaci HgS)

Table 7. Contribution of different mercury fractions in total mercury concentration (F1 – organomercury compounds; F2 – water soluble mercury species; F3 – acid soluble mercury species; F4 – mercury bound to humic matter; F5 – elemental mercury; F5 – mercury bound to sulphides (HgS))

	n	Udział frakcji (%)						Suma frakcji (ng/g)	Rtęć całkowita (ng/g)	Piśmiennictwo	
		F1	F2	F3	F4	FHg0	F5				
Warta	Osad	11	17	2,1	0,4	23	n.a.	58	130	[119]	
	Gleba	1 m	11	1,5	2,0	1,5	28	n.a.	67	219	[81]
		10 m	11	1,6	2,4	2,8	28	n.a.	65	179	[81]
Wisła	Osad	6	6,4	7,0	0,4	19	n.a.	68	62	[120]	
	Gleba	1 m	1	4,7	13	0,4	13	n.a.	69	74	[120]
		10 m	1	5,1	4,0	0,3	13	n.a.	78	86	[120]
Osady Tsunami	Osad	15	17	0,5	1,0	5,1	n.a.	77	95	[121]	
	Osad	Referencyjny	1	5	1,3	0,3	18	n.a.	75	157	[121]
		0-20 cm	5	2,3	1,0	1,2	23	16	56	152760	[122]
Zanieczyszczone rtęcią gleby	60-80cm	3	2,5	1,0	2,0	20	18	56	75210	[122]	
	Certyfikowany osad estuarijny LGC 6137	1	2,2	0,3	0,20	4,6	n.a.	93	373	[119]	

Mimo że metody inwazyjne, wśród nich ekstrakcja sekwencyjna, zmieniają pierwotny obraz specjacji, to jednak są ciągle ważnym narzędziem w rękach badaczy, gdyż dają informację o frakcjonowaniu w określonych warunkach analiz.

2.1.2. Analiza specjacyjna indywidualna (techniki łączone)

Procedury analizy frakcjonowania rtęci są skomplikowane i zwykle prowadzą do przybliżonego określenia zawartości poszczególnych form specjacyjnych. Stąd wzięło się zainteresowanie nowymi technikami analitycznymi, pozwalającymi na bezpośrednie oznaczenie indywidualnych form specjacyjnych technikami łączonymi, które w jednym układzie analitycznym grupują dwie lub więcej samodzielnych technik. Przeważnie są one realizowane przez połączenie techniki chromatograficznego rozdzielania z różnymi typami detektorów spektrometrycznych. Detektory te bardzo często stosuje się do oznaczania całkowitej zawartości rtęci. Do separacji organicznych i nieorganicznych form rtęci przeważnie używa się chromatografii gazowej (GC), wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), chromatografii z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym (SFC) oraz elektroforezy kapilarnej (EC). Detektorami najczęściej są: spektrometr absorpcji atomowej (AAS), spektrometr fluorescencji atomowej (AFS), spektrometr emisji atomowej z mikrofalowo wzbudzoną plazmą (MIP-AES), spektrometr emisji atomowej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-AES), spektrometr mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-MS), spektrometr emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-OES) [161–167].

Oznaczanie alkilowych związków rtęci technikami łączonymi związane jest na ogół z czterema etapami: ekstrakcją związków rtęci z próbek (i zateżaniem), ich rozdzielaniem i oznaczaniem (Tab. 8).

Tabela 8. Schemat postępowań stosowanych w badaniu alkilowych form rtęci w próbkach środowiskowych [164]

Table 8. The more common techniques used in speciation analysis of mercury in environmental samples [164]

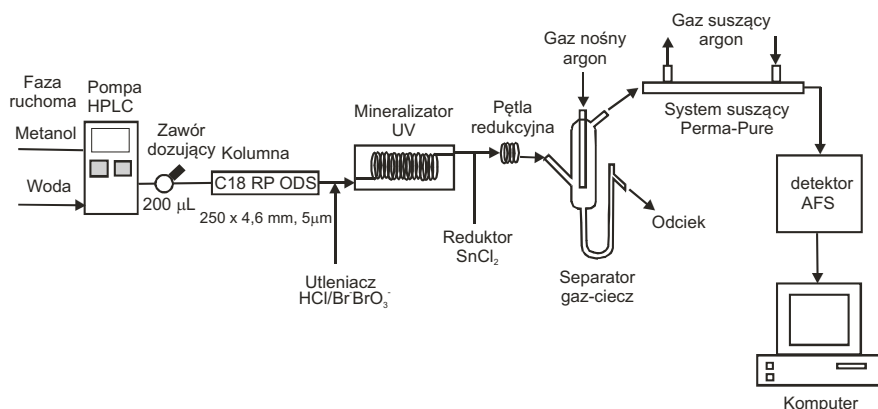
	Zateżanie	Rozdzielanie	Detekcja
Homogenizacja	Kolumna kriogeniczna	GC	CV–AAS
Zakwaszanie	Kolumna chromatograficzna	HPLC	CV–AFS
Ekstrakcja form	Nie chromatograficzne kolumny	Nie chromatograficzne	ICP–MS
	– tlenek glinu (Al_2O_3)		ICP–AES
	– ditiokarboaminian		MIP–AES
	– ditizon		ECD
	Elektrochemiczne metody		Elektrochemiczna

Do oznaczeń specjacyjnych rtęci w próbach środowiskowych od kilkadziesiąt lat powszechnie stosuje się chromatografię gazową, jako metodę separacyjną. Prowadzone prace Westö [168, 169], jego pionierskie badania stały się podstawą opracowania procedur wyodrębnienia związków rtęci z próbki metodą ekstrakcji sekwencyjnej, rozdzielania metodą chromatografii gazowej, i oznaczenia jej w różnych układach detekcji. Chromatografia gazowa, w połączeniu z bezpośrednią detekcją AFS, i w systemie przedmuchiwanie oraz wychwytu (ang. *purge and trap*) są dwiema najbardziej rozpowszechnionymi technikami oznaczeń różnych związków rtęcioorganicznych w próbkach środowiskowych, głównie metylortęci, ale także etylortęci i innych [54, 170–174].

W celu oznaczenia w trakcie jednej analizy chromatograficznej rtęci nieorganicznej (Hg(II)) i organicznej (np. metylortęci, etylortęci, itd.), należy przeprowadzić wszystkie formy w lotne pochodne. Najważniejszymi sposobami są reakcje z utworzeniem pochodnych etylowych, butylowych i fenyloowych, za pomocą takich substancji, jak NaBEt_4 , NaBBt_4 , NaBPht_4 [174, 175]. Ponadto, formy rtęci można przeprowadzić w lotne pochodne wodorkowe w reakcji z NaBH_4 . Lotne pochodne rtęci otrzymać można również w reakcji ze związkami magnezoorganicznymi – odczynnikami Grigniarda. Pośród różnych odczynników Grigniarda, najczęściej stosowany jest chlorek butylomagnezowy, ze względu na trwałość lotnych butylowych pochodnych oraz ze względu na łatwość ich powstawania [164, 176].

Rozdzielanie związków rtęci metodą chromatografii gazowej nie jest pozbawione wad. Procedura ekstrakcji sekwencyjnej i generowania lotnych pochodnych jest czasochłonna, ponadto istnieje możliwość popełnienia błęd oznaczania form rtęci na etapie rozdzielania chromatograficznego, np. przez tworzenie się dodatkowych ilości związków rtęcioorganicznych, w wyniku oddziaływania Hg(II) z czynnikiem silinizującym i będącym donorem grup metylowych lub na skutek oddziaływania czynników derywatyzujących z Hg(II) [177, 178].

Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), w połączeniu z różnymi metodami detekcji, jest stosunkowo nową metodą wykorzystywaną w analizie specjacyjnej rtęci, która znalazła szczególne uznanie w ostatnich latach. Niewątpliwą zaletą tej metody jest to, że nie trzeba przeprowadzać związków rtęci w lotne pochodne, jak ma to miejsce w GC. Ponadto wprowadza się względnie dużą objętość próbki, analizę można stosunkowo łatwo zautomatyzować, a rozdzielanie związków rtęci przeprowadza się w temperaturze pokojowej. Największą wadą zastosowania HPLC w technikach łączonych jest jej względnie wysoka granica oznaczalności, w porównaniu z chromatografią gazową [39, 164, 178–180]. Atomowa spektroskopia absorpcyjna oraz fluorescencyjna spektroskopia atomowa, z generacją zimnych par (CV) znalazły szerokie zastosowanie w detekcji form rtęci metodą chromatografii cieczowej. Integralnymi częściami składowymi tego układu są: zbiorniki eluentów, pompa chromatograficzna, zawór z pętlą dozującą, ewentualnie przedkolumna, kolumna chromatograficzna, układ separacji ciecz–gaz, spektrometr AAS (AFS) (Rys. 5).



Rysunek 5. Schemat układu łączonego HPLC-UV-PCO-CV-AFS [192]

Figure 5. Scheme of HPLC-UV-PCO-CV-AFS system [192]

Ze względu na różne mechanizmy rozdzielania stosowane w wysokosprawnej chromatografii cieczowej, w analizie specjacyjnej rtęci zastosowanie znalazły: chromatografia cieczowa w układzie faz odwróconych (RP-HPLC), chromatografia cieczowa tworzenia par jonowych (IP-HPLC), chromatografia cieczowa jonowymienna (IE-HPLC), chromatografia cieczowa wykluczeniowa (SE-HPLC) i chromatografia cieczowa micelarna. Jednak największe znaczenie w analizie specjacyjnej rtęci metodą chromatografii cieczowej odgrywa chromatografia cieczowa w układzie faz odwróconych oraz tworzenia par jonowych [180–185].

W rozdzielaniu związków rtęci metodą RP-HPLC jako fazę ruchomą zastosowano roztwory: metanol/woda [186–192], acetonitryl/woda [184, 193–197], cysteina/woda [198, 199], metanol/acetonitryl/woda [200], kwas octowy/woda [201]. Wypełnienie kolumny stanowi żel krzemionkowy (wielkość porów 3–10 µm) ze związanymi kowalencyjnie łańcuchami węglowodorowymi o liczbie atomów węgla od 2 do 18. Najpopularniejszą stałą fazą stanowi oktadecyl (ODS), zwany także C-18. Rozdzielanie chromatograficzne odbywa się przez elucję (wymywanie) izokratyczne lub gradientowe (zwiększające selektywność rozdziału). Kolumny analityczne mają wymiary od 5 do 25 cm długości i od 2,0 do 4,6 mm średnicy wewnętrznej. Dla poprawy rozdzielania związków rtęci metodą HPLC wskazane jest dodanie do próbki reagentów tworzących kompleksy ze związkami rtęci. Odczynniki te zawierają siarkę, a do najpopularniejszych z nich należą: 2-merkaptioetanol [186, 190, 192, 196, 197, 199, 202], 2-merkaptofenol [191], SPDC [193–195, 203, 204], dietylotiotio-karbaminian sodu [195, 204], merkaptobenzotiazol [205], EDTA [206], L-cysteina [207], HMA-HMDC [204], zredukowany glutation [207], penicyloamina [207], TBABr [189, 201].

Podobnie jak w chromatografii gazowej, użycie AAS/AFS jako detektora wymaga redukcji wszystkich form rtęci do Hg^0 . Zazwyczaj stosowane są roztwory $SnCl_2$, $NaBH_4$ lub KBH_4 . Jeżeli do redukcji używany jest $SnCl_2$, to związki rtęci-or-

ganiczne powinny być przed redukcją przekształcone do rtęci nieorganicznej Hg(II), gdyż SnCl₂ jest mniej efektywnym czynnikiem w redukcji związków rtęcioorganicznych aniżeli NaBH₄. W tym celu stosuje się utlenianie form rtęci, np. promieniowaniem UV [186, 190–192, 194, 196, 197, 201, 208] lub przez dodanie do eluatu środka utleniającego, jak np. KBrO₃/KBr [190] lub K₂S₂O₈ [189]. W celu zwiększenia efektywności utleniania, wspomaga się utlenianie mikrofalami [189] lub stosuje odpowiednio długie pętle utleniające (np. 3 m), gdy ma miejsce utlenianie promieniowaniem UV. Głównym problemem przy zastosowaniu NaBH₄ podczas redukcji form rtęci jest równoczesne tworzenie się wodoru i rtęci pierwiastkowej. Wodór poza tym, iż wymaga zachowania odpowiednich środków bezpieczeństwa, osłabia sygnał fluorescencyjny rtęci, stając się interferentem [20].

Krytycznym etapem po rozdzieleniu chromatograficznym jest separacja ciecz–gaz z utworzeniem par rtęci. Z jednej strony istnieje problem z efektywnością transportu rtęci z separatora ciecz–gaz do kuwety pomiarowej, a z drugiej istnieje problem związany z interferencjami w detektorze. W pierwszym przypadku, efektywność transportu rtęci z separatora ciecz–gaz do detektora można uzyskać przez zwiększenie przepływu gazu nośnego. Niestety, to postępowanie powoduje obniżenie czułości, spowodowane zwiększonym przepływem gazu nośnego przez kuwetę absorpcyjną detektora. Natomiast, aby zmniejszyć interferencje w detektorze, wynikające z absorpcji promieniowania przez parę wodną oraz organiczne i nieorganiczne składniki eluentu, proponuje się stosowanie odpowiedniego systemu usuwania wody i eluentu, umieszczonego pomiędzy separatorem ciecz–gaz, a detektorem. Istnieją różne metody usuwania eluentu, m.in. schładzanie eluentu w separatorze ciecz–gaz z użyciem łaźni wodnej (roztwór kwasu siarkowego, CaCl₂ i etanolu) [190, 194], a także zastosowanie Mg(ClO₄)₂ [193, 194] i technik membranowych po redukcji rtęci [190, 192, 194].

Największą wadą zastosowania HPLC w technikach łączonych jest jej względnie duża granica oznaczalności, w porównaniu z chromatografią gazową. Zastosowanie jako detektora CV-AFS w układzie HPLC, pozwala znacząco obniżyć granice oznaczalności, w porównaniu do układów HPLC-CV-AAS i innych układów łączonych (Tab. 9). Ponadto, rozdzielanie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej i detekcją AFS umożliwia oznaczanie w trakcie jednego przebiegu analitycznego form specjacyjnych wielu pierwiastków. Przykładem może być układ łączony HPLC–UV–CV/HG–mAFS–AFS, zaproponowany przez Gomez-Ariza i in. [201] i służący oznaczeniu Hg(II), MeHg(I), As(III), As(V) i arsenku metylortęciowego (MMA) w tandemowym układzie detekcji, składającym się z dwóch detektorów fluorescencyjnej spektrometrii atomowej. Nie bez znaczenia przy wyborze układu łączonego w badaniach monitoringowych mają koszty analiz, w tym przygotowania próbek, a także łatwość połączenia i stabilność pracy układu analitycznego. Z tego względu układ łączony HPLC-CV-AFS ma istotne perspektywy rozwoju, szczególnie w odniesieniu do badań rutynowych.

Tabela 9. Wartości granic wykrywalności dla związków rtęci oznaczanych w różnych układach łączonych
 Table 9. Detection limits for mercury species for different hyphenated techniques

	Granica wykrywalności (jako Hg, pg)				Piśmiennictwo
	Hg(II)	MeHg(I)	EtHg(I)	PhHg(I)	
HPLC-CV-AFS	8,5 (0,085 µg/L)	3,3 (0,033 µg/L)	2,9 (0,029 µg/L)	3,8 (0,038 µg/L)	[197]
HPLC-CV-AFS	20,2 (1,01 µg/L)	16,2 (0,81 µg/L)	4,0 (0,20 µg/L)	17,4 (0,87 µg/L)	[209]
HPLC-CV-AFS	300	200	170	140	[189]
HPLC-CV-AFS	19 (4,75 µg/g)	27 (6,75 µg/g)	26 (6,5 µg/g)	21 (5,25 µg/g)	[210]
HPLC-CV-AFS	10	8 (0,015 ng/g)	10	10	[194]
HPLC-CV-AFS	16	18	18	20	[207]
HPLC-CV-AFS	10 (51 pg/mL)	10 (51 pg/mL)	10 (51 pg/mL)	10 (51 pg/mL)	[190]
HPLC-CV-AFS	80 (0,8 µg/L)	430 (4,3 µg/L)	140 (1,4 µg/L)	80 (0,8 µg/L)	[191]
HPLC-CV-AFS	2400 (12 ng/mL)	1600 (8 ng/mL)	–	–	[201]
HPLC-CV-AAS	80	80	80	80	[211]
HPLC-CV-AAS	1130	1320	–	–	[187]
HPLC-CV-AAS	3,4 (0,068 ng/L)	1,7 (0,034 ng/L)	–	–	[188]
HPLC-CV-AAS	0,38 (7,6 ng/L)	0,47 (9,3 ng/L)	0,28 (5,5 ng/L)	0,52 (10,4 ng/L)	[200]
HPLC-CV-ICP-MS	9 (0,05 ng/mL)	6 (0,03 ng/mL)	5 (0,09 ng/mL)	–	[199]
HPLC-USN-ICP-MS	80 (0,4 ng/mL)	140 (0,7 ng/mL)	160 (0,8 ng/mL)	–	[212]
HPLC-ICP-MS	1,0 (0,05 µg/L)	1,6 (0,08 µg/L)	–	–	[213]
HPLC-ICP-MS	840 (4,2 ng/mL)	1460 (7,3 ng/mL)	–	–	[214]
HPLC-HHPN-ICP-MS	10	15 (0,025 ng/g)	20	20	[195]
HPLC-DIHEN-ICP-MS	–	1,8 (0,2 ng/mL)	2,7 (0,3 ng/mL)	3,7 (0,4 ng/mL)	[184]
HPLC-ICP-MS	0,12 (6 ng/L)	0,26 (13 ng/L)	–	0,16 (8 ng/L)	[215]
HPLC-CV-MIP-AES	15 (0,15 ng/mL)	25 (0,35 ng/mL)	–	–	[216]
GC-CV-AFS	13 (0,13 ng/L)	1 (0,01 ng/L)	–	–	[173]
GC-CV-AFS	220 (0,22 ng/g)	20 (0,002 ng/g)	–	–	[173]
GC-CV-AFS	1	2	–	–	[218]
GC-CV-AFS	8,5 (0,06 ng/L)	1,5 (0,005 ng/L)	–	–	[219]
GC-AFS	–	0,25	–	–	[217]

Tabela 9. Ciąg dalszy
Table 9. Continuation

	Granica wykrywalności (jako Hg, pg)				Piśmiennictwo
	Hg(II)	MeHg(I)	EtHg(I)	PhHg(I)	
GC-AFS	–	2,9-10 (0,2–20 ng/g)	–	–	[220]
GC-AFS	–	0,22 (0,45 ng/g)	–	–	[221]
GC-AFS	–	1,2	–	–	[222]
GC-AFS	–	0,02 (2,3 ng/g)	–	–	[223]
GC-AFS	–	0,04	0,04	–	[224]
GC-AFS	–	0,2 (0,02 ng/L)	0,2 (0,02 ng/L)	–	[21]
GC-AFS	–	0,15	–	–	[225]
GC-CV-AFS	4 (80 ng/g)	2,5 (50 ng/g)	–	–	[226]
GC-ICP-MS	–	0,9	–	–	[217]
GC-ICP-MS	–	0,7 (0,002 ng/g)	0,35 (0,001 ng/g)	–	[174]
GC-MS	–	48,4	34,1	–	[224]
GC-AES	–	0,02	0,03	–	[224]
CE-VSG-AFS	1,0 (6,8 µg/L)	2,5 (16,5 µg/L)	2,4 (15,9 µg/L)	(13,3 µg/L)	[227]
CE-VSG-AFS	1,6 (100 µg/L)	3,2 (200 µg/L)	–	–	[228]
CE-AFS	0,37 (53 µg/L)	1,0 (161 µg/L)	–	–	[229]
CE-VSG-ICP-MS	0,2 (1 µg/L)	7,0 (30 µg/L)	–	–	[227]
CE-UV	82 (500 µg/L)	111 (680 µg/L)	–	–	[230]
SFC-AFS	–	46,15 (0,23 mg/L)	50 (0,25 mg/L)	136,36 (0,68 mg/L)	[163]

3. PERSPEKTYWY BADAŃ

Uzyskanie wiarygodnych wyników oznaczeń rtęci w próbkach przyrodniczych nie jest zadaniem łatwym, ponieważ warunkowane jest właściwym doбором optymalnej procedury analitycznej, począwszy od etapu pobierania, przechowywania i przygotowywania próbek, szczególnie w sytuacji gdy analizowane są próbki nie poddane silnej antropopresji, np. nieskażone rtęcią wody powierzchniowe lub gruntowe. W przypadku analizy specyjnej te trudności są jeszcze większe, gdyż muszą uwzględniać dodatkowo czynności zapewniające trwałość poszczególnych form chemicznych. Procedury stosowane w oznaczeniach stężenia całkowitego rtęci, np.

w próbkach wód naturalnych, ale przede wszystkim we frakcjonowaniu i analizie specjacyjnej rtęci, są czasochłonne, wymagają odpowiednio doświadczonego personelu, a ponadto wymagają kosztownej aparatury badawczej. Z tego też względu, badania form fizyczno-chemicznych rtęci w próbkach przyrodniczych wykonuje się jedynie w nielicznych ośrodkach akademickich. Aczkolwiek stały rozwój nowych technik analitycznych, zwłaszcza łączonych, powinien w przyszłości doprowadzić do opracowania znacznie prostszych i mniej kosztownych metod, z komercyjnie dostępnymi zestawami aparaturowymi do analizy specjacyjnej rtęci. Ze względu na czułość i selektywność, ale także na łatwość oraz koszty- i czasochłonność analiz, fluorescencyjna spektrometria atomowa stanie się integralnym elementem tych układów analitycznych. Ponadto, CV-AFS staje się najważniejszym narzędziem w oznaczaniu ultraśladowych ilości rtęci w próbkach środowiskowych, z możliwością oznaczeń wielopierwiastkowych.

Wydawać się może, że samo połączenie szczegółowej analizy różnorodnych komponentów środowiskowych oraz zaawansowanych technik analitycznych wystarcza do uzyskania pełnej wiedzy o obiekcie badań. W rzeczywistości istnieje kilka czynników, które znacząco utrudniają poprawne wnioskowanie. Jednym z nich jest liczba uzyskiwanych danych cyfrowych. Ponadto, użyteczna informacja o obiekcie ma najczęściej charakter zakodowany, a dodatkowo większość zjawisk środowiskowych cechuje wysoki stopień złożoności. Potrzeba analizy różnorodnych problemów w ujęciu wielowymiarowym, które obejmuje jednoczesne odkrywanie związków pomiędzy wieloma zmiennymi z uwzględnieniem składowej czasu, doprowadziło do wprowadzenia do powszechnego stosowania grupy technik statystycznego i numerycznego opracowania danych, nazywanych technikami chemometrycznymi lub w skrócie „chemometrią”. Algorytm samoorganizujących się map, nazywany też samoorganizującym się odwzorowaniem cech, jest jednym z najbardziej zaawansowanych modeli sieci neuronowych [231]. W ramach pojedynczej analizy możliwe jest wykrycie ewentualnych skupisk (grup podobieństwa) w zbiorze przetwarzanych danych. Dodatkowymi, niekwestionowanymi zaletami stosowania algorytmu samoorganizujących się map (SOM) w analizie danych są: brak wymogu zgodności rozkładu zmiennych z rozkładem normalnym, możliwość wykrywania trudnych do przewidzenia struktur podobieństwa danych, stosunkowo duża odporność na występowanie brakujących danych oraz wyeliminowanej subiektywnej interwencji badacza [231]. Dzięki zastosowaniu sieci neuronowych, można sklasyfikować struktury podobieństwa danych i tym samym oszacować stopień zanieczyszczenia środowiska przez zidentyfikowanie próbek zanieczyszczonych i niezanieczyszczonych [232, 233].

Wydaje się, że przedstawione w pracy trendy rozwoju frakcjonowania i analizy specjacyjnej rtęci, z zastosowaniem fluorescencyjnej spektrometrii atomowej, stanowiąc będą nadal główne i najistotniejsze kierunki badań związanych z oznaczeniami stężenia całkowitego i form specjacyjnych tego pierwiastka w najbliższych latach. Ponadto, potencjał zaawansowanych technik chemometrycznych wydaje się być na tyle duży, iż z powodzeniem mogą one być stosowane w klasyfikacji struk-

tur podobieństwa różnych danych środowiskowych i będą służyć do interpretacji danych analitycznych.

PODZIĘKOWANIE

Serdecznie dziękuję Profesorowi zw. dr hab. Jerzemu Siepakowi za korektę i cenne uwagi dotyczące pracy, a przede wszystkim za możliwość współpracy naukowej.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu nr 3 T09D 079 26 oraz przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu nr N N523 4510 33.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. Boszke, J. Siepak, [w:] *Pathways of pollutants and mitigation strategies of their impact on the ecosystems* (Red.: M.R. Dudzińska, M. Pawłowska), Seria Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 2004, 27, 25.
- [2] L. Boszke, [w:] *Odpady i opakowania – nowe regulacje i obowiązki*, (Red.: L. Wachowski), Wydawnictwo Forum, Poznań, 2008, 1.
- [3] S. Hławiczka, *Rtęć w środowisku atmosferycznym*, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, 2008.
- [4] L.T. Kurland, S.M. Faro, H. Seidler, *World Neurol.*, 1960, 1, 370.
- [5] P.O. Ozuah, *Curr. Probl. Pediatr.*, 2000, 30, 91.
- [6] F. Bakir, S.F. Damuji, L. Amin-Zaki, T.W. Clarkson, J.C. Smith, R.A. Doherty, *Science*, 1973, 181, 230.
- [7] M. Gochfeld, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2003, 56, 174.
- [8] L.D. Lacerda, *Water Air Soil Pollut.*, 1997, 97, 247.
- [9] E.D. Bidone, Z.C. Castilhos, *Water Air Soil Pollut.*, 1997, 97, 9.
- [10] R. Eisler, *Mercury hazards to living organisms*, 1 wyd., Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.
- [11] M. Morita, J. Yoshinaga, J.S. Edmondst, *Pure Appl. Chem.*, 1998, 70, 1585.
- [12] J. Siepak, L. Boszke, *Acta Toxicol.*, 2004, 12, 87.
- [13] L. Boszke, A. Kowalski, G. Głosińska, J. Siepak, *Ekol. Tech.*, 2002, 10, 106.
- [14] S.M. Park, H.S. Choi, *Anal. Chim. Acta*, 2002, 459, 75.
- [15] N. Rajesh, M.S. Hari, *Spectrochim Acta A*, 2008, 70, 1104.
- [16] N.L.D. Filho, D.R. do Carmo, *Talanta*, 2006, 68, 919.
- [17] D. Karunasagar, J. Arunachalam, S. Gangadharan, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1998, 13, 679.
- [18] X. Zhu, S.D. Alexandratos, *Microchem. J.*, 2007, 86, 37.
- [19] R. Jacimovic, M. Horvat, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, 259, 385.
- [20] H. Morita, H. Tanaka, S. Shimomura, *Spectrochim. Acta B*, 1995, 50, 69.
- [21] R.D. Jones, M.E. Jacobson, R. Jaffe, J. West-Thomas, C. Arfstrom, A. Alli, *Water Air Soil Pollut.*, 1995, 80, 1285.
- [22] G.E.M. Hall, P. Pelchat, *Water Air Soil Pollut.*, 1999, 111, 287.
- [23] T. Labatzke, G. Schlemmer, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, 378, 1075.
- [24] X. Li, Z. Wang, *Anal. Chim. Acta*, 2007, 588, 179.

- [25] K. Leopold, L. Harwardt, M. Schuster, G. Schlemmer, *Talanta*, 2008, **76**, 382.
- [26] Y. Cai, *Trends in Anal. Chem.*, 2000, **19**, 62.
- [27] J.D. Winefordner, R.C. Elser, *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 24A.
- [28] C.D. West, *Anal. Chem.*, 1974, **46**, 797.
- [29] K.C. Thompson, G.D. Reynolds, *Analyst*, 1971, **96**, 771.
- [30] K.C. Thompson, R.G. Goldden, *Analyst*, 1975, **100**, 544.
- [31] EPA Method 1631, *Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry*, US Environmental Protection Agency, 2002.
- [32] EN 13506, *Water quality. Determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry*, European Commission, 2001.
- [33] L. Boszke, G. Głosińska, J. Siepak, *Polish J. Environ. Stud.*, 2002, **11**, 285.
- [34] L. Boszke, A. Kowalski, G. Głosińska, R. Szarek, J. Siepak, *Polish J. Environ. Stud.*, 2003, **12**, 5.
- [35] C.S. Kim, G.E. Brown, J.J. Rytuba, *Sci. Total Environ.*, 2000, **126**, 157.
- [36] M.S. Gustin, H. Biester, C.S. Kim, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 3241.
- [37] A. Bernaus, X. Gaona, M. Valiente, *J. Environ. Monit.*, 2005, **7**, 771.
- [38] L. Boszke, A. Kowalski, G. Głosińska, J. Siepak, *Ekol. Tech.*, 2002, **10**, 139.
- [39] L. Boszke, *Anal. Chem. (Warsaw)*, 2005, **50**, 489.
- [40] J.R. Bacon, C.M. Davidson, *Analyst*, 2007, **133**, 25.
- [41] N. Issaro, C. Abi-Ghanem, A. Bermond, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **631**, 1.
- [42] J.D. Winefordner, T.J. Vickers, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 789.
- [43] N.S. Poluektov, R.A. Vitkun, *Zh. Anal. Khim.*, 1963, **18**, 37.
- [44] N.S. Poluektov, R.A. Vitkun, Y.V. Zelyukova, *Zh. Analit. Khim.*, 1964, **19**, 937.
- [45] W.R. Hatch, W.L. Ott, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 2085.
- [46] B. Welz, *Atomic absorption spectrometry*, 2 wyd., Weinheim, Germany, 1985.
- [47] J. Zhao, C. Chen, P. Zhang, Z. Chai, L. Qu, M. Li, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, **259**, 459.
- [48] Y. Duan, X. Kong, H. Zhang, J. Liu, Q. Jin, *J. Anal. At. Spectr.*, 1992, **7**, 7.
- [49] J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 1975, **78**, 145.
- [50] J.C. Andrade, C. Pasquini, N. Baccan, J.C.V. Loon, *Spectrochim. Acta B*, 1983, **38**, 1329.
- [51] M. Sugimoto, H. Morita, S. Shimomura, *Bunseki Kagaku*, 1990, **39**, 251.
- [52] W. Jian, C.W. McLeod, *Talanta*, 1992, **39**, 1537.
- [53] W.H. Schroeder, M.C. Hamilton, S.R. Stobart, *Rev. Anal. Chem.*, 1985, **8**, 179.
- [54] N.S. Bloom, W.F. Fitzgerald, *Anal. Chim. Acta*, 1988, **208**, 151.
- [55] J.P. Hurley, J.N. Benoit, C.L. Babiarez, M.M. Shafer, A.W. Andren, J.R. Sullivan, R. Hammond, D.A. Webb, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 1867.
- [56] R.P. Mason, K.A. Sullivan, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 942.
- [57] S. Melaku, I. Gelaude, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, *Microchim. Acta*, 2003, **142**, 7.
- [58] Y.Y. Lu, W.H. Schroeder, *Water Air Soil Pollut.*, 1999, **112**, 279.
- [59] G.E.M. Hall, P. Pelchat, *Analyst*, 1997, **122**, 921.
- [60] C.T. Costley, K.F. Mossop, J.R. Dean, L.M. Garden, J. Marshall, J. Carroll, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **405**, 179.
- [61] S. Haynes, R.D. Gragg, E. Johnson, L. Robinson, C.E. Orazio, *Water Air Soil Pollut.*, 2006, **172**, 359.
- [62] C.C. Windmöler, R.D. Wilken, W.F. Jardim, *Water Air Soil Pollut.*, 1996, **90**, 1.
- [63] C. Bin, W. Xiaoru, F.S.C. Lee, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **447**, 161.
- [64] C.M. Do Valle, G.P. Santana, C.C. Windmöller, *Chemosphere*, 2006, **65**, 1966.
- [65] H.E.L. Palmieri, H.A. Nalini Jr., L.V. Leonel, C.C. Windmöller, R.C. Santos, W. de Brito, *Sci. Total Environ.*, 2006, **368**, 69.

- [66] H. Biester, C. Scholz, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 233.
- [67] D. Wallschläger, M.V.M. Desai, M. Spengler, R.D. Wilken, *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**, 1034.
- [68] B. Buszewski, *Łączone metody analityczne w oznaczaniu związków organicznych w gruncie i w wodzie gruntowej*, Wydawnictwo SITP Chem, Kielce, 1996.
- [69] O.F.X. Donard, J.A. Caruso, *Trace. Spectrochim. Acta B*, 1998, **53**, 157.
- [70] J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, (Red.) *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1989.
- [71] H. Emons, [w:] *Handbook of elemental speciation: techniques and methodology*, (Red.: R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K. Heuman), Johns Willey & Sons, Ltd., England, 2003.
- [72] M. Leermakers, W. Baeyens, P. Quevauviller, M. Horvat, *Trends in Anal. Chem.*, 2005, **24**, 383.
- [73] L. Boszke, A. Kowalski, J. Siepak, *Water Air Soil Pollut.*, 2004, **159**, 125.
- [74] EPA Method 1669, *Sampling ambient water for trace metals at EPA water quality criteria levels*, US Environmental Protection Agency, 1996.
- [75] P.S. Fadini, W.F. Jardim, *Analyst*, 2000, **125**, 549.
- [76] L.P. Yu, X.P. Yan, *Trends in Anal. Chem.*, 2003, **22**, 245.
- [77] A. Kowalski, *Rozprawa doktorska*, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań, 2006.
- [78] A. Kowalski, L. Boszke, I. Kurzyca, *Polish J. Environ. Stud.*, 2005, **14**, (Suppl. 5), 37.
- [79] A. Kowalski, M. Siepak, L. Boszke, *Polish J. Environ. Stud.*, 2007, **16**, 1, 67.
- [80] L. Boszke, A. Kowalski, M. Siepak, 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Gdańsk, 22–26 czerwca 2008, 183.
- [81] L. Boszke, A. Kowalski, *Oceanol. Hydrobiol. Stud.*, 2008, **37** (Suppl. 1), 21.
- [82] A.M. Serra, J.M. Estela, V. Cerda, *Talanta*, 2008, **77**, 556.
- [83] C. Pérez-Sirvent, M.J. Martínez-Sánchez, M. García-Lorenzo, I. López-García, M. Hernández-Córdoba, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **388**, 495.
- [84] P.R. Aranda, R.A. Gill, S. Moyano, I. De Vito, L.D. Martinez, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **161**, 1399.
- [85] C. Han, C. Zheng, J. Wang, G. Cheng, Y. Lv, X. Hou, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **388**, 825.
- [86] E. Temmerman, C. Vandecasteele, G. Vermeir, R. Leyman, R. Dams, *Anal. Chim. Acta*, 1990, **236**, 371.
- [87] L. Falkowska, L. Baldowska, [w:] *Problemy analityczne oznaczania rtęci i jej form specjacyjnych w próbkach środowiskowych*, (Red.: J. Siepak) Betagraf, Poznań-Słubice, 2003.
- [88] M. Bełdowska, L. Falkowska, P. Siudek, A. Gajecka, A. Lewandowska, A. Rybka, A. Zgrundo, *Oceanol. Hydrobiol. Stud.*, 2007, **36** (Suppl. 3), 9.
- [89] V. Camel, *Spectrochim. Acta*, 2003, **B58**, 1177.
- [90] N. Pourreza, K. Ghanemi, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **161**, 982.
- [91] P.C. Rudner, J.M.C. Pavon, F.S. Rojas, A.G. de Torres, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1167.
- [92] M. Garrido, M.S. Di Nezio, A.G. Lista, M. Palomeque, B.S. Fernandez Band, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **502**, 173.
- [93] X.H. Shang, *Atom. Spectr.*, 2007, **28**, 35.
- [94] M.S. Hosseini, H.H. Moghadam, *Talanta*, 2005, **67**, 555.
- [95] B.Y. Spivakov, G.I. Malofeeva, O.M. Petrukhin, *Anal. Sci.*, 2006, **22**, 503.
- [96] E. Zolfonoun, A. Rouhollahi, A. Semnani, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2008, **88**, 327.
- [97] M.A.H. Hafez, I.M.M. Kenawy, M.A. Akl, R.R. Lashein, *Talanta*, 2001, **53**, 749.
- [98] T. Duan, X. Song, J. Xu, P. Guo, H. Chen, H. Li, *Spectrochim. Acta*, 2006, **B61**, 1069.
- [99] N. Pourreza, M. Behpour, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **481**, 23.
- [100] N. Pourreza, K. Ghanemi, *Spectrosc. Lett.*, 2006, **39**, 127.
- [101] M. Soylak, I. Narin, M. Dogan, *Anal. Lett.*, 1997, **30**, 2801.
- [102] M.E. Mahmoud, M.M. Osman, M.E. Amer, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **415**, 33.

- [103] N. Rajesh, G. Gurulakshmanan, *Spectrochim. Acta A*, 2008, **69**, 391.
- [104] H. Bagheri, A. Gholami, *Talanta*, 2001, **55**, 1141.
- [105] H. Wu, Y. Jin, W. Han, Q. Miao, S. Bi, *Spectrochim. Acta B*, 2006, **61**, 831.
- [106] V.N. Tirtom, S. Goulding, E. Henden, *Talanta*, 2008, **76**, 1212.
- [107] L. Magos, *Analyst*, 1971, **96**, 847.
- [108] H.U. Riisgard, S. Hansen, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 1990, **62**, 259.
- [109] S. Rio-Segade, C. Bendicho, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 1999, **42**, 245.
- [110] S. Rio-Segade, C. Bendicho, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 263.
- [111] A.D.P. Monteiro, L.S.N. de Andrade, A.S. Luna, R.C. de Campos, *Spectrochim. Acta*, 2002, **57B**, 2103.
- [112] Y. Guo, X. Feng, Z. Li, T. He, H. Yan, B. Meng, J. Zhang, G. Qiu, *Atmos Environ.*, 2008, **42**, 7096.
- [113] A. Morales-Rubio, M.L. Mena, C.W. McLeod, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **308**, 364.
- [114] V.A. Khvostikov, G.F. Telegin, S.S. Grazhulene, *Zh Anal. Khim.*, 2003, **58**, 581.
- [115] W. Geng, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki, *J. Hazard Mater.*, 2008, **154**, 325.
- [116] L. Boszke, T. Sobczyński, G. Głosińska, A. Kowalski, J. Siepak, *Polish J. Environ. Stud.*, 2004, **13**, 495.
- [117] L. Boszke, A. Kowalski, *Polish J. Environ. Stud.*, 2006, **15**, 211.
- [118] L. Boszke, A. Kowalski, *Polish J. Environ. Stud.*, 2007, **16**, 517.
- [119] L. Boszke, A. Kowalski, J. Siepak, [w:] *Environmental Engineering* (Red.: L. Pawłowski, M. Dudzińska, A. Pawłowski), Taylor & Francis Group, London, 2007.
- [120] L. Boszke, A. Kowalski, *Oceanol. Hydrobiol. Stud.*, 2007, **36**, 79.
- [121] L. Boszke, A. Kowalski, W. Szczuciński, G. Rachlewicz, J. Siepak, *Environ. Geol.*, 2006, **51**, 527.
- [122] L. Boszke, A. Kowalski, A. Astel, A. Barański, B. Gworek, J. Siepak, *Environ. Geol.*, 2008, **55**, 1075.
- [123] L. Boszke, A. Kowalski, A. Surdacka, A. Czajka-Jakubowska, *Oceanol. Hydrobiol. Stud.*, 2007, **36**, 197.
- [124] R.D. Jones, J. West-Thomas, C. Atfstrom, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1997, **59**, 29.
- [125] A.W. Rea, G.J. Keeler, *Biogeochemistry*, 1998, **40**, 115.
- [126] L. Rahman, W.T. Corns, D.W. Bryce, P.B. Stockwell, *Talanta*, 2000, **52**, 833.
- [127] P. Cava-Montesinos, E. Ródenas-Torralba, Á. Morales-Rubio, M.L. Cervera, M. de la Guardia, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **506**, 145.
- [128] L. Liang, M. Horvat, P. Danilchik, *Sci. Total Environ.*, 1996, **187**, 57.
- [129] Z. Li, X. Yang, Y. Guo, H. Li, Y. Feng, *Talanta*, 2008, **74**, 915.
- [130] G. Xin, Z. Chuguang, J. Zexiang, T. Zhiyong, *Microchim. Acta*, 2004, **148**, 221.
- [131] A. Krata, E. Bulska, *Spectrochim. Acta B*, 2005, **60**, 345.
- [132] D.M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.G. Danielsson, H. Muntau, H.P. Van Leeuwen, R. Łobiński, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1453.
- [133] G. Głosińska, L. Boszke, J. Siepak, *Ecol. Chem. Eng.*, 2001, **8**, 1109.
- [134] A. Tessier, P. Campbell, M. Bisson, *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 844.
- [135] W. Calmano, U. Förstner, *Sci. Total Environ.*, 1983, **28**, 77.
- [136] R.G.J. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533.
- [137] U. Skyllberg, K. Xia, P.R. Bloom, E.A. Nater, W.F. Bleam, *J. Environ. Qual.*, 2000, **29**, 855.
- [138] M. Ravichandran, *Chemosphere*, 2004, **55**, 319.
- [139] Y. Han, H. Kingston, H. Boylan, G. Rahman, S. Shah, R. Richter, D. Link, S. Bhandari, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **375**, 428.
- [140] A. Peng, Z. Wang, [w:] *Environmental Inorganic Chemistry*, (Red.: K.J. Irgolic, A.E. Martel) VCH Publishers, Florida, 1985.

- [141] P. Quevauviller, G. Raullet, H. Muntau, A.M. Ure, R. Rubio, J.F. Lopez-Sanchez, H.D. Fiedler, B. Griepink., *Fres. J. Anal. Chem.*, 1994, **349**, 808.
- [142] M.M. Inacio, V. Pereira, M.S. Pinto, *Geoderma*, 1998, **85**, 325.
- [143] P.J. Henderson, I. McMartin, G.E. Hall, J.B. Percival, D.A. Walker, *Environ. Geol.*, 1998, **34**, 39.
- [144] S.A. Wasay, S. Barrington, S. Tokunaga, *J. Soil Contam.*, 1998, **7**, 103.
- [145] G. Raullet, J.F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, Ph. Quevauviller, *J. Environ. Monit.*, 1999, **1**, 57.
- [146] A. Sahuquillo, J.F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, G. Raullet, R.P. Thomas, C.M. Davidson, A.M. Ure, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **382**, 317.
- [147] R.P. Eganhouse, D.R. Young, J.N. Johnson, *Environ. Sci. Technol.*, 1978, **12**, 1151.
- [148] N.W. Revis, T.R. Osborne, D. Sedgley, A. King, *Analyst*, 1989, **114**, 823.
- [149] N.W. Revis, T.R. Osborne, G. Holdsworth, C. Hadden, *Water Air Soil Pollut.*, 1989, **45**, 105.
- [150] C.I. Liu, H. Tang, *Environmental Inorganic Chemistry* (Red.: K.J. Irgolic, A.E. Martel), VCH Publishers, Florida, 1985.
- [151] R.T. Di Giulio, E.A. Ryan, *Water Air Soil Pollut.*, 1987, **33**, 205.
- [152] G.E.M. Hall, J.E. Vaive, R. Beer, M. Hoashi, *J. Geochem. Explor.*, 1996, **56**, 59.
- [153] P.J. Lechler, J.R. Miller, L.C. Hsu, M.O. Desilets, *J. Geochem. Explor.*, 1997, **58**, 259.
- [154] D. Wallschläger, M.V.M. Desai, M. Spengler, C.C. Windmöler, R.D. Wilken, *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**, 1044.
- [155] T. Eguchi, T. Tomiyasu, *Bunseki Kagaku*, 2002, **51**, 859.
- [156] A.J. Renneberg, M.J. Dudas, *Chemosphere*, 2001, **45**, 1103.
- [157] C. Sladek, M.S. Gustin, *Appl. Geochem.*, 2003, **18**, 567.
- [158] J. Beldowski, J. Pempkowiak, *Chemosphere*, 2003, **52**, 645.
- [159] N.S. Bloom, E. Preus, J. Katon, M. Hiltner, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **479**, 233.
- [160] D. Kocman, N.S. Bloom, H. Akagi, K. Telmer, L. Hylander, V. Fajon, V. Jereb, R. Jacimovic, B. Smodis., *J. Environ. Manag.*, 2006, **81**, 146.
- [161] R. Puk, J.H. Weber, *Appl. Organomet. Chem.*, 1994, **8**, 293.
- [162] V.P. Antonovich, I.V. Bezlutskaya, *J. Anal. Chem.*, 1996, **51**, 106.
- [163] A. Knöchel, H. Potgeter, *J. Chromatogr. A*, 1997, **786**, 188.
- [164] J.E. Sanchez Uria, A. Sanz-Medel, *Talanta*, 1998, **47**, 509.
- [165] J.M. Cano-Pavon, A.G. De Torres, F. Sanches-Rojas, P. Canada-Rudner, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1999, **75**, 93.
- [166] J. Szpunar, R. Łobiński, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1999, **363**, 550.
- [167] Y. Li, X.-B. Yin, X.-P. Yan, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **615**, 105.
- [168] G. Westöö, *Acta Chim. Scand.*, 1966, **20**, 2131.
- [169] G. Westöö, *Acta Chem. Scand.*, 1967, **21**, 1790.
- [170] Y. Cai, R. Jaffèè, A. Alli, R.D. Jones, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **334**, 251.
- [171] Y. Cai, R. Jaffèè, R.D. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 302.
- [172] Y. Cai, G. Tang, R. Jaffèè, R.D. Jones, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1997, **68**, 331.
- [173] T. Stoichev, R.C. Rodriguez Martin-Doimeadios, E. Tessier, D. Amouroux, O.F.X. Donard, *Talanta*, 2004, **62**, 433.
- [174] Y. Mao, G. Liu, G. Meichel, Y. Cai, G. Jiang, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 7163.
- [175] P.J. Craig, R.O. Jenkins, G.H. Stojak, *Chemosphere*, 1999, **39**, 1181.
- [176] H. Emteborg, J. Snell, J. Qian, W. Frech, *Chemosphere*, 1999, **39**, 1137.
- [177] C.M. Tseng, A. Dediego, J.C. Wasserman, D. Amouroux, O.F.X. Donard, *Chemosphere*, 1999, **39**, 1119.
- [178] N. Demuth, K.G. Heumann, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 4020.
- [179] B. Welz, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1998, **13**, 413.

- [180] K.L. Ackley, J. Caruso, [w:] *Handbook of elemental speciation: techniques and methodology* (Red.: R. Cornelis, J. Caruso, H.H. Crews, K. Heumann), John Wiley & Sons, England, 2002.
- [181] Y.S. Ho, P.C. Uden, J. Chromatog. A, 1994, **688**, 107.
- [182] M. Hutta, S. Megova, R. Halko, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1998, **228**, 159.
- [183] C.F. Harrington, Trends in Anal. Chem., 2000, **19**, 167.
- [184] B.W. Acon, J.A. McLean, A. Montaser, J. Anal. At. Spectrom., 2001, **16**, 852.
- [185] J.A. Caruso, M. Montes-Bayon, Ecotoxicol. Environ. Saf., 2003, **56**, 148.
- [186] C.F. Harrington, T. Catterick, J. Anal. At. Spectr., 1997, **12**, 1053.
- [187] S. Rio-Segade, C. Bendicho, Talanta, 1999, **48**, 477.
- [188] J. Qvarnström, Q. Tu, W. Frech, C. Lüdke, Analyst, 2000, **125**, 1193.
- [189] L.N. Liang, G.B. Jiang, J.F. Liu, J.T. Hu, Anal. Chim. Acta, 2003, **477**, 131.
- [190] E. Ramalhosa, S. Rio-Segade, E. Pereira, C. Vale, A. Duarte, Anal. Chim. Acta, 2001, **448**, 135.
- [191] J. Margetinova, P. Houserova-Pelcova, V. Kuban, Anal. Chim. Acta, 2008, **615**, 115.
- [192] L. Boszke, A. Kowalski, 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry. Gdańsk, 22–26 June 2008b, 182.
- [193] M. Aceto, A.M. Foglizzo, E. Mentasti, G. Sacchero, C., Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1995, **60**, 1.
- [194] R. Falter, G. Ilgen, Fres. J. Anal. Chem., 1997, **358**, 407.
- [195] R. Falter, G. Ilgen, Fres. J. Anal. Chem., 1997, **358**, 401.
- [196] E. Gao, G. Jiang, B. He, Y. Yin, J. Shi, J. Anal. At. Spectrom., 2008, **23**, 1397.
- [197] Y. Yin, J. Liu, B. He, J. Shi, G. Jiang, J. Chromatogr. A, 2008, **1181**, 77.
- [198] C.C. Wan, C.S. Chen, S.J. Jiang, J. Anal. Atom. Spectrom., 1997, **12**, 683.
- [199] C.S. Chiou, S.J. Jiang, K.S.K. Danadurai, Spectrochim. Acta B, 2001, **56**, 1133.
- [200] X. Yin, W. Frech, E. Hoffmann, C. Lüdke, J. Skole, Fres. J. Anal. Chem., 1998, **361**, 761.
- [201] J.L. Gómez-Ariza, F. Lorenzo, T. Garcia-Barrera, J. Chromatogr. A, 2004, **1056**, 139.
- [202] M. Hempel, H. Hintelmann, R.D. Wilken, Analyst, 1992, **117**, 669.
- [203] C. Sarzanini, G. Sacchero, M. Aceto, O. Abolino, E. Mentasi, J. Chromatogr., 1992, **629**, 151.
- [204] R. Falter, H.F. Schöler, Fres. J. Anal. Chem., 1995, **353**, 34.
- [205] Y.Ch. Wang, Ch.W. Whang, J. Chromatogr., 1993, **628**, 133.
- [206] D. M. Sanches, R. Martin, R. Morante, J. Marin, M.L. Munuera, Talanta, 2000, **52**, 671.
- [207] E. Bramanti, C. Lomonte, M. Onor, R. Zamboni, A. D'Ulivo, G. Raspi, Talanta, 2005, **66**, 762.
- [208] M.J. Bloxham, A. Gachanja, S.J. Hill, P.J. Worsfold, J. Anal. Atom. Spectrom., 1996, **11**, 145.
- [209] Y.G. Yin, J. Liu, B. He, E. Gao, G. Jiang, J. Anal. At. Spectrom., 2007, **22**, 822.
- [210] Y. Li, X. Yan, L. Dong, S. Wang, Y. Jiang, D. Jiang, J. Anal. At. Spectrom., 2005, **20**, 467.
- [211] R. Falter, H.F. Schöler, J. Chromatogr., 1994, **A675**, 253.
- [212] C. Huang, S. Jiang, J. Anal. At. Spectrom., 1993, **8**, 681.
- [213] B. Vallant, R. Kadnar, W. Goessler, J. Anal. At. Spectrom., 2007, **22**, 322.
- [214] J.L. Gomez-Ariza, F. Lorenzo, T. Garcia-Barrera, Anal. Bioanal. Chem., 2005, **382**, 485.
- [215] J. Chen, H. Chen, X. Jin, H. Chen, Talanta, 2009, **77**, 1381.
- [216] J.M. Costa-Fernandez, F. Lunzer, R. Pereiro-Garcia, A. Sanz-Medel, N. Bordel-Garcia, J. Anal. At. Spectrom., 1995, **10**, 1019.
- [217] H.E.L. Armstrong, W.T. Corns, P.B. Stockwell, G. O'Connor, L. Ebdon, E.H. Evans, Anal. Chim. Acta, 1999, **390**, 245.
- [218] J.J.B. Nevado, R.C.R. Martin-Doimeadios, F.J.G. Bernardo, M.J. Moreno, J. Chromatogr. A, 2005, **1093**, 21.
- [219] M. Logar, M. Horvat, H. Akagi, B. Pihlar, Anal. Bioanal. Chem., 2002, **374**, 1015.
- [220] J.L. Gomez-Ariza, F. Lorenzo, T. Garcia-Barrera, Chemosphere, 2005b, **61**, 1401.
- [221] L. Ebdon, M.E. Foulkes, S. Le Roux, R. Muñoz-Olivas, Analyst, 2002, **127**, 1108.

- [222] A.I.C. Ortiz, Y.M. Albarran, C.C. Rica, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1595.
- [223] Y. Cai, S. Monsalud, K.G. Furton, R. Jaffe, R.D. Jones, *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, **12**, 565.
- [224] Y. Cai, S. Monsalud, R. Jaffe, R.D. Jones, *J. Chromat. A*, 2000, **876**, 147.
- [225] I. Devai, R.D. Delaune, W.H. Patrick Jr., R.P. Gambrell, *Org. Geochem.*, 2001, **32**, 755.
- [226] S. Diez, J.M. Bayona, *J. Chromatogr. A*, 2002, **963**, 345.
- [227] X.P. Yan, X.B. Yin, D.Q. Jiang, X.W. He, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 1726.
- [228] D.D. Wang, F. Li, X.P. Yan, *J. Chromatogr. A*, 2006, **1117**, 246.
- [229] F. Li, D.D. Wang, X.P. Yan, J.M. Lin, R.G. Su, *Electrophoresis*, 2005, **26**, 2261.
- [230] M.S.da Rocha, A.B. Soldado, E. Blanco-Gonzalez, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 513.
- [231] A. Astel, [w:] *Chemometria w analizie: wybrane zagadnienia*, (Red.: D. Zuba, A. Parczewski), Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków, 2008.
- [232] A. Astel, L. Boszke, P. Niedzielski, L. Kozak, *J. Environ. Sci. Heal. A*, 2008, **43**, 1016.
- [233] L. Boszke, A. Astel, *Environ. Monit. Assess.*, 2009, **152**, 133.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 kwietnia 2009

**METODY EKSPLOKACJI DANYCH,
ANALIZA SKUPIEŃ I ANALIZA GŁÓWNYCH
SKŁADOWYCH W BADANIACH
MONITORINGOWYCH
WÓD POWIERZCHNIOWYCH**

METHODS OF DATA EXPLORATION, CLUSTER
ANALYSIS AND PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS
IN MONITORING STUDIES OF SURFACE WATERS

Monika Cieszyńska^a, Marek Wesołowski^b

*^a Zakład Ochrony Środowiska i Higieny Transportu,
Gdański Uniwersytet Medyczny
ul. Powstania Styczniowego 9B, 81-519 Gdynia*

*^b Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, Gdański Uniwersytet Medyczny
Al. Gen. J. Hallera 107, 80-416 Gdańsk*

Abstract

Wprowadzenie

1. Analiza skupień
 - 1.1. Przykłady zastosowań
2. Analiza głównych składowych
 - 2.1. Przykłady zastosowań
3. Inne metody eksploracji danych

Piśmiennictwo cytowane



Dr Monika Cieszyńska ukończyła oceanografię na Uniwersytecie Gdańskim. W 2003 r. obroniła pracę magisterską nt: „Formy fosforu w zawiesinie w Zatoce Gdańskiej”, którą wykonała w Zakładzie Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego UG. Od 2005 r. jest zatrudniona w Zakładzie Ochrony Środowiska i Higieny Transportu Akademii Medycznej w Gdańsku. Jej zainteresowania naukowe koncentrują się wokół szeroko pojętych zagadnień związanych ochroną środowiska, ekologią, szacowaniem wpływu zanieczyszczeń na środowisko, chemometrią oraz ekotoksykologią. Aktu-

alnie prowadzi badania jakości wód rzecznych oraz morskich wód przybrzeżnych w zakresie parametrów fizykochemicznych. Ta problematyka jest przedmiotem Jej rozprawy doktorskiej nt. „Analiza chemometryczna w ocenie jakości wybranych cieków wodnych na obszarze Gminy Gdańsk”, którą obroniła 2 czerwca 2009 r. na Wydziale Farmaceutycznym Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego.



Prof. dr hab. Marek Wesołowski jest absolwentem Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Gdańsku (1973 r.). Stopnie naukowe doktora (1978 r.) i doktora habilitowanego nauk farmaceutycznych (1987 r.) uzyskał na Wydziale Farmaceutycznym AMG. Tytuł profesora otrzymał w 1998 r., natomiast od 2004 r. jest profesorem zwyczajnym AMG. Jest kierownikiem Katedry i Zakładu Chemii Analitycznej AMG, a w latach 2002–2008 pełnił funkcję dziekana Wydziału Farmaceutycznego AMG. Aktualnie jest konsultantem wojewódzkim ds. analityki farmaceutycznej w województwie pomorskim,

wiceprezesem Gdańskiego Towarzystwa Naukowego oraz członkiem Rady Naukowej Fundacji Popierania Nauki. Tematyka jego badań naukowych dotyczy analityki farmaceutycznej i chemicznej. Zajmuje się m.in. problematyką analizy składu chemicznego ze szczególnym uwzględnieniem specjacji pierwiastków biogennych w roślinach leczniczych, analizą właściwości fizykochemicznych preparatów farmaceutycznych i leków pochodzenia naturalnego oraz zastosowaniem wielowymiarowych metod analizy statystycznej (analizy skupień, analizy głównych składowych, sztuczne sieci neuronowe) w interpretacji wyników analiz chemicznych.

ABSTRACT

The paper presents overview of literature pointing up usefulness of two chemometric methods of data exploration: cluster analysis (CA) and principal component analysis (PCA) for interpretation of multidimensional data obtained during surface water monitoring programme. The exceptional importance of fresh water quality rests on the fact that it determines condition and development of all human beings as well as animals and plants.

In sections 1 and 3 a concise description of the two methods of pattern recognition was presented. CA provides visual presentation of clustering mode of samples or variables in the form of tree-like scheme called dendrogram [3, 9]. Samples which exhibit considerable similarity fall into one cluster and at the same time they differ to the greatest extent from samples belonging to other clusters [1, 70–74]. PCA enables significant reduction of data matrix dimension without an excessive loss of information [5, 6, 82]. In addition, PCA provides intelligible graphic visualization of the data structure by scattering samples, described by many variables, on plane formed by the following principal components [74].

In CA methods of calculation the distance between different clusters or objects in a hierarchical dendrogram were also mentioned [75]. They define whether two clusters or objects are sufficiently similar to be joined together into one cluster. It was also denoted that among most commonly applied methods Ward's clustering method turns out to be the best and most effective for surface water monitoring results as it gives the largest number of correctly classified observations.

The sections 2 and 4 present several examples of the two multidimensional chemometric techniques application in assessment of surface water quality. It was perceived that CA and PCA allow classification of sampling stations in relation to chemical composition of water and therefore permit to pinpoint areas with similar water quality [5, 82]. CA and PCA also help to indicate areas with distinctive chemical composition of water [6, 73, 90, 105]. They also help to identify factors which determine water quality at different regions [4, 5, 88, 113]. When applied for the results acquired from one watercourse at different sites CA and PCA enable to examine changes of water quality downstream [73, 80, 114]. The two chemometric methods are also useful tools for determination if season of sampling or specific weather conditions can influence variation of physicochemical parameters of water [90, 95, 103]. Other chemometric methods applied for monitoring results evaluation are mentioned in section 5 [74, 75, 116].

Keywords: cluster analysis (CA), principal component analysis (PCA), chemometrics, surface water, assessment of river water quality

Słowa kluczowe: analiza skupień (CA), analiza głównych składowych (PCA), chemometria, wody powierzchniowe, ocena jakości wód rzecznych

WPROWADZENIE

Znaczny wzrost mocy obliczeniowej komputerów oraz pojemności ich pamięci stworzył możliwość zarówno gromadzenia pokaźnych ilości informacji, jak i ich przetwarzania. Wydobyciem użytecznej informacji z ogromnej liczby danych pomiarowych zajmuje się stosunkowo nowy dział nauki, z pogranicza chemii, statystyki i matematyki, zwany chemometrią.

Bardzo duże zbiory danych uzyskuje się w niezwykle popularnych badaniach monitoringowych. Pomiary w ramach monitoringu środowiska są prowadzone systematycznie, ze znaczną częstotliwością i najczęściej przez wiele lat. Pozwalają one ocenić ogromną ilość próbek, opisanych wieloma parametrami, a pobranych w wielu miejscach i w różnym czasie. Tego typu wyniki można zatem uznać za wielowymiarowe, ich rzetelna interpretacja stanowi zaś spore wyzwanie [1–8].

Cechą charakterystyczną wielowymiarowych zbiorów danych jest to, że większość analizowanych cech oraz obiektów jest w mniejszym lub większym stopniu wzajemnie ze sobą skorelowana i od siebie zależna. Oznacza to, że jedynie część informacji wnoszonej przez dowolną zmienną jest specyficzna, reszta natomiast stanowi powtórzenie informacji zawartych w pozostałych zmiennych. Zjawisko to nosi nazwę tzw. redundancji informacji w wielowymiarowym zbiorze danych. Redundancja w danych świadczy o tym, że w macierzy wyników istnieje swoista struktura wewnętrzna oraz wzajemne współzależności i powiązania, zarówno pomiędzy badanymi zmiennymi, jak i przypadkami [8–13].

W analizie wielowymiarowych obserwacji wyjątkowo przydatne narzędzia stanowią chemometryczne techniki eksploracji danych – analiza skupień i analiza głównych składowych. Stosuje się je w interpretacji wyników badań wielu różnorodnych komponentów środowiska. Dość szeroko są stosowane w analizie wyników badań osadów rzecznych [14–18], jeziornych [19–21], morskich [22–25] oraz pochodzących z rejonu estuariów [26, 27]. Obie techniki chemometryczne często są stosowane w ocenie zawartości metali ciężkich w osadach. Użyto je do określenia stopnia bioakumulacji metali ciężkich w organizmach żywych, zooplanktonie i małżach jeziora Balaton [20], poszukiwania relacji między parametrami fizykochemicznymi osadów a wynikami badań ekotoksykologicznych [21] oraz do oceny zawartości kwasów humusowych i fulwowych w estuarium Ria de Arousa [27]. Przykładem użyteczności wielowymiarowych metod statystycznych są ponadto badania osadów pod kątem zawartości policyklicznych węglowodorów aromatycznych oraz niektórych toksycznych związków organicznych [14, 19, 22], a także soli biogenicznych [16].

Chemometrycznymi technikami eksploracji danych posłużono się również analizując te same związki chemiczne w glebie pochodzącej z różnych rejonów świata. Przykładem może być ocena zawartości w glebie metali ciężkich [28–31], związków humusowych [32] oraz policyklicznych węglowodorów aromatycznych [33]. Przy ich użyciu dokonano także monitoringu obecności pestycydów w glebie pochodzącej z północnych rejonów Portugalii [34], badano zawartość pierwiastków

głównych i śladowych [35] oraz rozpuszczonego węgla organicznego, jonów siarczanowych(VI) i chlorkowych [36] w glebach.

Metody chemometryczne zastosowano ponadto do opisu jakości wody różnorodnego pochodzenia. Użyto je w badaniach wód morskich [37–39], wód z jeziora eutroficznego [40] oraz wód gruntowych [41, 42].

Omawiane metody pozwalają opisać nie tylko właściwości fizykochemiczne wody, ale również biomasę fitoplanktonu [43] oraz roślinność wodną w rzekach, będącą potencjalnym wskaźnikiem jakości wody [44]. Przy ich użyciu zidentyfikowano różnice w składzie chemicznym kwasów tłuszczowych zawartych w tkankach trzech gatunków ryb – *Sebastes viviparus*, *Sebastes marinus* i *Sebastes mentella* [45], różnice w budowie morfologicznej populacji sardynek – *Sardina pilchardus* [46] oraz wpływ zanieczyszczeń rzek – Peace, Athabasca i Slave (Kanada) na fizjologię żyjących w nich ryb [47]. Techniki chemometryczne znacznie ułatwiają również analizę wyników badań ekotoksykologicznych [21, 48, 49].

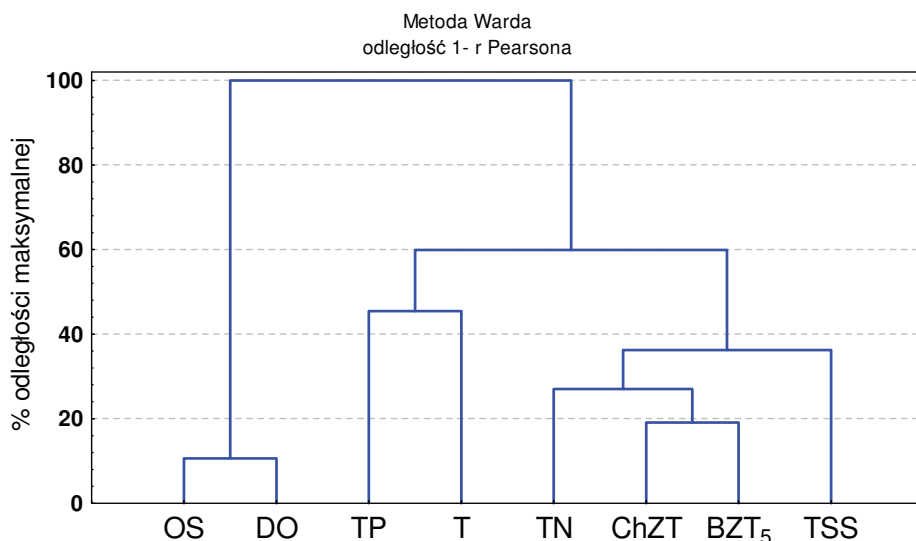
Analizę głównych składowych oraz analizę skupień zastosowano w wielu pracach traktujących o jakości powietrza atmosferycznego [50, 51]. Badania obejmowały następującą problematykę:

- wielkość, skład chemiczny, pochodzenie i transport aerozoli oraz cząstek zawieszonych zawartych w powietrzu atmosferycznym [52–62],
- źródła zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego [52, 53, 55, 57, 60],
- skład jonowy (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) wód opadowych [58, 61, 63–66],
- pomiary stężeń ozonu, zarówno w troposferze – nad wschodnią częścią USA [67], jak i przy powierzchni ziemi, w rejonach o wyjątkowo intensywnym natężeniu ruchu samochodowego [68].

Biorąc pod uwagę wzrastające zainteresowanie zastosowaniem chemometrycznych technik eksploracji danych – analizy skupień oraz analizy głównych składowych jako metod wspomagających interpretację wyników środowiskowych badań monitoringowych, dokonano analizy piśmiennictwa pod kątem przydatności obu w/w technik w interpretacji wyników badań wód powierzchniowych. Waga podjętego zagadnienia wynika m.in. z szerokiego zastosowania wody, która odpowiednio oczyszczona (uzdatniona) używana jest do spożycia, do celów gospodarczych oraz w przemyśle jako rozpuszczalnik, substrat lub katalizator reakcji chemicznych. Woda o odpowiednio wysokiej jakości jest także niezbędna w farmacji. Stosowana jest w procesie produkcji preparatów farmaceutycznych, szczególnie jako rozpuszczalnik. Woda stanowi także jeden z podstawowych składników wszystkich żywych organizmów, umożliwiający przemianę materii i biorący udział w wielu jej procesach, a ponadto dla licznych zwierząt i roślin stanowi jedyne środowisko życia.

1. ANALIZA SKUPIEŃ

Analiza skupień (ang. *Cluster Analysis*, CA), zwana również klasterową lub wiązkową, to termin wprowadzony przez Tryona w 1939 r. [69]. Umożliwia ona syntetyczne przedstawienie w formie diagramu (dendrogramu, drzewa) sposobu grupowania zbioru przypadków (wiersze arkusza danych) lub zmiennych (kolumny arkusza danych) [3, 9]. Przykładowy dendrogram grupowania zmiennych przedstawiono na Rys. 1.



Rysunek 1. Dendrogram ilustrujący grupowanie zmiennych charakteryzujących jakość wód powierzchniowych: OS – nasycenie tlenem, DO – tlen rozpuszczony, TP – fosfor całkowity, TN – azot całkowity, T – temperatura wody, ChZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu, BZT5 – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, TSS – zawiesiny ogólne

Figure 1. Dendrogram illustrating clustering mode of variables characterizing quality of surface waters: OS – oxygen saturation, DO – dissolve oxygen, TP – total phosphorus, TN – total nitrogen, T – water temperature, ChZT – chemical oxygen demand, BZT5 – biochemical oxygen demand, TSS – total suspended solids

W analizie skupień, elementy należące do jednej grupy, zwanej również skupieniem, wiązką, gronem lub klasterem, charakteryzują się znacznym wzajemnym podobieństwem pod względem określonych cech i jednocześnie, w jak największym stopniu, różnią się od obiektów tworzących pozostałe skupienia [1, 70–74]. W tzw. klasycznej analizie skupień, poszczególne grupy danych nie mają elementów wspólnych. Każdy uwzględniany w badaniach przypadek należy wyłącznie do jednego skupienia „podobnych” do siebie obiektów [3, 71]. Klasyczna analiza skupień wykorzystuje kilka algorytmów grupowania danych, z których dwa uznane za podstawowe to:

- hierarchiczna metoda wiązania (ang. *unsupervised pattern recognition*) – na każdym poziomie skupiania tworzone „nowe” skupienie składa się ze

- skupień otrzymanych w poprzednich krokach aglomeracji; jest to metoda klasyfikacji bez nadzoru, nazywana również nieukierunkowaną, co znaczy, że wszelkie związki oraz prawidłowości między danymi znajdowane są wyłącznie na podstawie cech wyjściowych; nie określa się uprzednio ilości skupień i nie są one znane ani w żaden sposób scharakteryzowane *a priori*, przed przystąpieniem do analizy [8, 12, 13, 72, 74–77],
- nie-hierarchiczna metoda wiązania (ang. *supervised pattern recognition*) – tzw. analiza z nadzorem; zakłada z góry, na ile skupień należy podzielić zbiór obserwacji, a następnie przyporządkowuje przypadki do jednego z określonych skupień w taki sposób, aby skupienia te były możliwie różne od siebie; jakość grupowania zależy tu w znacznej mierze od ustalonej liczby skupień – podanie zbyt dużej liczby klastrów powoduje wprawdzie utworzenie w miarę jednorodnych wewnętrznie klastrów, ale znacznie utrudnia późniejszą interpretację wyników, natomiast ustalenie małej liczby skupień sprawia, że tworzące je elementy mogą być zbyt mocno zróżnicowane wewnętrznie [74–76, 78].

Zastosowane w analizie skupień hierarchiczne organizowanie (aglomeracja, agregacja) danych, bazuje na pojęciu odległości obiektów lub zmiennych w wielowymiarowej przestrzeni [12]. Konstruując hierarchiczny dendrogram, powtarza się cyklicznie następujący ciąg operacji na macierzy obserwacji – znalezienie takich dwóch obiektów A i B, w najmniejszym stopniu różniących się od siebie, dla których odległość na danym poziomie skupień jest najmniejsza, tworzą one nowy obiekt C; odnotowanie składu obiektu C oraz podobieństwa, przy którym nastąpiło jego powstanie; oraz zmniejszenie rozmiaru macierzy odległości o 1, poprzez usunięcie wierszy i kolumn A i B, a następnie zastąpienie ich nowym obiektem C [50, 75, 76].

Powyższą procedurę powtarza się, aż do zebrania wszystkich elementów w jedno skupienie. W pierwszym kroku metody aglomeracyjnej tworzy się więc tyle skupień, ile jest obserwacji, a każdy element jest traktowany jako odrębne skupienie [3, 76, 77]. W kolejnych etapach mniejsze skupienia z kroku wcześniejszego są łączone w skupienia większe w kroku następnym. Jeżeli analizowane obiekty mają tendencję do grupowania się, to obserwuje się wówczas na dendrogramie grupy obserwacji o podobnych właściwościach [13, 71].

W analizie skupień wyniki badań prezentowane są w postaci dwuwymiarowego wykresu, na którym odległość obiektów lub podobieństwo, przy którym dwa obiekty tworzą skupienie, zaznacza się na jednej osi liczbowej. Dwa obiekty są tym bardziej niepodobne, im większa jest odległość między nimi. Zakłada się zatem, że punkty identyczne mają odległość równą 0, natomiast punkty skrajnie różniące się od siebie, mają maksymalną miarę odległości. Druga oś jest umowna i nie ma charakteru liczbowego, a przedstawia jedynie elementy należące do zbioru danych [74, 76].

Jeżeli w skupieniu zgrupowana jest mała liczba elementów (może to być nawet jeden element), nazywa się je wówczas skupieniem słabym lub skupieniem o najmniejszej odległości aglomeracyjnej. Jeśli skupienie zawiera dużą liczbę elementów,

to mamy wówczas do czynienia ze skupieniem silnym lub o największej odległości aglomeracyjnej [75].

W procesie tworzenia diagramu hierarchicznego niezbędne jest ustalenie zasady łączenia ze sobą dwóch skupień, czyli określenia, kiedy dwa skupienia są dostatecznie podobne, aby można je było ze sobą połączyć [75]. Często stosowane metody obliczania odległości jednego skupienia od pozostałych skupień lub obiektów to:

- metoda pojedynczego wiązania (ang. *single linkage, nearest neighbour*), zwana również metodą najbliższego sąsiedztwa – odległość między dwoma skupieniami jest określona przez odległość między dwoma najbliższymi obiektami należącymi do różnych skupień,
- metoda pełnego wiązania, zwana również metodą najdalszego sąsiedztwa (ang. *complete linkage, furthest neighbour*) – odległość między skupieniami jest największą z odległości między „najdalszymi sąsiadami”, czyli dwoma obiektami (punktami) należącymi do różnych grup, pomiędzy którymi odległość jest największa,
- metoda średnich połączeń (ang. *unweighted pair-group average*) – odległość między skupieniami oblicza się jako średnią arytmetyczną wyznaczoną ze wszystkich odległości obiektów należących do dwóch różnych skupień,
- metoda średnich połączeń ważonych (ang. *weighted pair-group average*) – postępuje się analogicznie, jak w przypadku metody średnich połączeń z tym, że w obliczeniach uwzględnia się wielkość poszczególnych skupień (tzn. liczbę zawartych w nich obiektów) jako wagę,
- metoda środków ciężkości (ang. *unweighted pair-group centroid*) – środek ciężkości skupienia jest średnim punktem w przestrzeni zdefiniowanej przez wiele wymiarów, odległość między dwoma skupieniami określana jest zatem jako odległość między ich środkami ciężkości,
- metoda ważonych środków ciężkości (ang. *weighted pair-group centroid*) – identyczne postępowanie jak w przypadku metody środków ciężkości, z tą różnicą, że w obliczeniach uwzględnia się wielkość poszczególnych skupień (tzn. liczbę zawartych w nich obiektów) jako wagę; metoda uznawana za lepszą, w przypadku występowania znacznych różnic w rozmiarach skupień [13, 74–76],
- metoda Warda – wykorzystuje podejście analizy wariancji i ma na celu taki podział danych, aby wewnątrz tworzonych skupień wyniki charakteryzowały się minimalną wariancją, natomiast maksymalna wariancja występowała pomiędzy poszczególnymi skupieniami. Metoda Warda zmierza zatem do tworzenia skupień o małej wielkości, charakteryzujących się minimalnym zróżnicowaniem [8, 71, 75]. Z wielu prac wynika, że w badaniach wód powierzchniowych metodę Warda należy uznać za najlepszą i najbardziej efektywną, gdyż daje najwięcej poprawnie sklasyfikowanych obserwacji [72, 79].

Przy tworzeniu skupień wykorzystywane są miary rozbieżności lub odległości pomiędzy obiektami w wielowymiarowej przestrzeni. Często stosowane miary

odległości $d_{(ij)}$ dwóch punktów (obiektów) $x_{(i)}$ i $x_{(j)}$, o współrzędnych odpowiednio $[x_{(i)1}, x_{(i)2} \dots x_{(i)p}]$ oraz $[x_{(j)1}, x_{(j)2} \dots x_{(j)p}]$, w przestrzeni p -wymiarowej to [3, 73–75, 77, 80]:

- odległość euklidesowa – najczęściej używana odległość geometryczna między dwoma punktami zdefiniowana wzorem:

$$d_{(ij)} = \left[\sum_{k=1}^p (x_{(i)k} - x_{(j)k})^2 \right]^{1/2}$$

- kwadrat odległości euklidesowej – odległość euklidesowa podniesiona do kwadratu w celu przypisania większej wagi obiektom bardziej od siebie oddalonym:

$$d_{(ij)} = \sum_{k=1}^p (x_{(i)k} - x_{(j)k})^2$$

- odległość miejska (*Manhattan, City block*) – różnica między dwoma punktami; nazwa pochodzi od sposobu obliczania odległości, jaką należałoby pokonać między dwoma miejscami w mieście, w którym wszystkie ulice przecinają się pod kątem prostym. Wpływ pojedynczych dużych różnic jest tu tłumiony, gdyż nie podnosi się ich do kwadratu, jak w przypadku odległości euklidesowej:

$$d_{(ij)} = \sum_{k=1}^p |x_{(i)k} - x_{(j)k}|$$

- odległość Czebyszewa – stosowana w przypadkach, kiedy definiuje się dwa obiekty jako odbiegające od innych wtedy, gdy różnią się one w jednym dowolnym wymiarze:

$$d_{(ij)} = \max |x_{(i)k} - x_{(j)k}|$$

Ostateczny wynik uzyskany w analizie skupień zależy zatem od wybranej metody grupowania danych oraz od ustalonego rodzaju odległości pomiędzy obiektami [81].

1.1. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ

Analiza skupień znalazła szerokie zastosowanie w badaniach jakości wód rzecznych. Pozwala sklasyfikować rejony badań ze względu na podobieństwo składu chemicznego wody, a zastosowanie jej w interpretacji danych pochodzących z róż-

nych cieków wodnych pozwala na identyfikację obszarów o podobnych właściwościach fizykochemicznych wody oraz umożliwia wskazanie czynników kształtujących jakość wody.

Badając cieki wodne na północy Włoch stwierdzono, że można wśród nich wyróżnić cztery odrębne skupienia, które tworzą próbki wody pochodzące z rzek – Vipacco (skupienie I) i Isonzo (skupienie II), próbki wody o charakterze przejściowym, pochodzące ze stawów, źródeł bądź jezior, których skład chemiczny kreował napływ wody rzek z północy Włoch (skupienie III), oraz próbki wody z okolic estuarium rzeki Timavo, znajdującej się na południu Włoch, na obszarze, w którym zachodziły intensywne procesy krasowe (skupienie IV) [82].

Analizę skupień zastosowano także podczas badań rzek zlokalizowanych na północy Grecji [5]. Również w tym przypadku badane cieki utworzyły cztery skupienia o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych wody. Pierwszą grupę tworzyły rzeki Arios i Loudias, drugą rzeka Aliakmon wraz ze swoim dopływem „kanałem 66”, odprowadzającym ścieki z zakładów przemysłowych, następne skupienie stanowiły strumienie wpływające do „kanału 66”, a kolejną rzeki Strymon i Gallikos nawadniająca okoliczne pola.

W przypadku próbek pochodzących z jednego cieku, analiza skupień umożliwia prześledzenie zmian jakości wody wraz z biegiem rzeki oraz wskazanie rejonów o wyróżniających się właściwościach fizykochemicznych wody. Próbki pobrane wzdłuż biegu rzeki dzieliły się na dwa – czyste i zanieczyszczone, bądź trzy – czyste, średnio i bardzo zanieczyszczone – skupienia o podobnych właściwościach wody [72, 80, 83–89].

Analiza wiążkowa wyników badań wód pobranych w latach 1993 i 1994 z rzeki Saale oraz jej dopływów Ilm i Unstrut (Niemcy), przy uwzględnieniu 27 parametrów chemicznych i fizykochemicznych wody, umożliwiła wyodrębnienie dwóch grup stanowisk pomiarowych o różnym stopniu zanieczyszczenia wody [4]. Jedno skupienie stanowiły czyste oraz lekko zanieczyszczone próbki wody z górnych odcinków rzek, natomiast drugie reprezentowały próbki pobrane w miejscach silnie obciążonych zanieczyszczeniami. W celu dokonania szczegółowej interpretacji danych ponownie zastosowano analizę skupień, oddzielnie traktując każdą z dwóch, wcześniej wydzielonych grup.

Przeprowadzona w ten sposób analiza dowiodła, że wody czyste charakteryzuje dużo mniejsza zmienność niż wody zanieczyszczone. Podgrupa próbek bardzo zanieczyszczonych została wyraźnie podzielona na trzy rodzaje: wody o najmniejszym, średnim i wyjątkowo wysokim poziomie zanieczyszczeń. Ponadto, wszystkie pomiary dokonane w 1994 r. utworzyły odrębne skupienie w obrębie wód o średnim charakterze, co wskazuje na mniejsze obciążenie wody zanieczyszczeniami w tym roku.

Pięcioletni (1994–1998) monitoring wód rzeki Gomti, głównego dopływu Gangesu (Indie) wykazał, że wśród badanych próbek można wyróżnić trzy skupienia – o małym, średnim i dużym zanieczyszczeniu wód [6, 90]. Podobny rozkład wyni-

ków uzyskano badając przez 8 lat rzekę Fuji (Japonia) [73] oraz prowadząc monitoring wód rzeki Bagmati (Nepal) [80]. Ciekawe jest to, że zarówno w przypadku rzeki Fuji, jak i Bagmati najczystsze próbki pochodzące z górnego biegu rzek utworzyły wspólne skupienie z próbkami pobranymi w ujściu rzek. Autorzy uznali to za dowód, że badane rzeki posiadają dużą zdolność do samooczyszczania i asymilacji zanieczyszczeń.

W obu przypadkach najbardziej zanieczyszczone wody odbierały ścieki z punktowych źródeł zanieczyszczeń – gospodarstw domowych, oczyszczalni ścieków oraz zakładów przemysłowych zlokalizowanych w miastach Kofu, Yamanashi i Isawa, w przypadku rzeki Fuji, oraz Katmandu w przypadku rzeki Bagmati. W obu rejonach wody średnio zanieczyszczone spływały głównie z pól uprawnych i sadów, będących obszarowymi źródłami zanieczyszczeń [73, 80, 91].

Pewne odchylenia w sposobie skupiania się próbek wód stwierdzono również w trakcie oceny jakości wody rzeki Brdy (woj. kujawsko-pomorskie) [92]. W tym przypadku wyodrębniono trzy grupy próbek wody o odmiennych właściwościach. Niektóre próbki pobrane na stanowisku najbardziej oddalonym od ujścia były tak zanieczyszczone, że znalazły się w grupie średnio zanieczyszczonych, a nie, jak pozostałe próbki z górnego biegu rzeki, wśród rejonów najczystszych. Uznano, że taki rozkład mógł być spowodowany punktowym zrzutem zanieczyszczeń z oczyszczalni ścieków lub pobliskich stawów rybnych. Wyniki badań innych autorów potwierdzają opisane wyżej wnioski, że miasto może znacznie pogorszyć jakość wody przepływającej przez nie rzeki [6, 73, 90]. Za najbrudniejszy rejon wzdłuż biegu rzeki uznano stanowisko pomiarowe zlokalizowane w Bydgoszczy.

Podobne obserwacje poczyniono także badając wodę rzeki Guadalquivir (Hiszpania) [93]. Również w tym rejonie skład wód rzecznych uległ pogorszeniu w pobliżu miast Sewilla oraz Alcalá del Río. Probki wody z rejonu miasta znacznie odbiegają pod względem stopnia zanieczyszczenia od pozostałych próbek.

Wpływ obszarów uprzemysłowionych na jakość wody rzecznej odzwierciedla również analiza próbek wody pochodzących z rzeki Jangcy (Chiny) [94]. Analiza wiążkowa pozwoliła wyróżnić dwa typy wód, z rejonu zdominowanego produkcją rolniczą lub przemysłową. Autorzy wykazali, że wody pozostające pod wpływem działalności rolniczej są wzbogacone przede wszystkim w związki azotu oraz fosforu, natomiast wody z rejonu przemysłowego zawierają znaczne ilości metali ciężkich. W obrębie wód przepływających przez obszar przemysłowy wyróżniono trzy podgrupy. Inny skład chemiczny miały wody przepływające przez uprzemysłowione tereny miejskie, rolne oraz wody głównego nurtu rzeki.

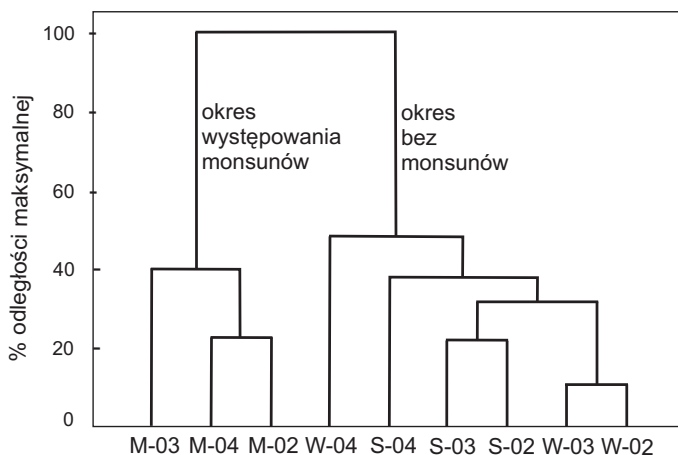
Analogiczny podział próbek stwierdzono także w obrębie rzeki Muskogon (USA) [70]. Probki wody grupują się w czterech skupieniach, od najczystszych z obszarów leśnych, poprzez pola uprawne, do najbardziej zanieczyszczonych z terenów zurbanizowanych i przyjmujących zrzuty z oczyszczalni ścieków. Podobne obserwacje poczyniono również w pracy [3].

Nie w każdym przypadku zastosowanie analizy skupień umożliwia wydzielenie grup próbek o odmiennym składzie chemicznym wody. Analizując dane uzyskane

w trakcie monitoringu wód rzeki Yantry (Bułgaria) wykazano, że badane próbki nie utworzyły odrębnych skupień, ponieważ ich skład chemiczny był zbliżony [88]. Za wyjątkowe uznano jedynie dwa punkty poboru próbek, które utworzyły odrębne skupienie. Charakteryzowały się one podwyższoną zawartością jonów sodowych, amonowych, fosforanowych, żelazowych i chlorkowych. Uznano, że specyficzne właściwości wody wynikały w tym przypadku z położenia w obrębie obszarów przemysłowych Veliko Tarnovo i Gabrovo.

Analiza skupień może dostarczyć również informacji o relacjach pomiędzy badanymi zmiennymi [3, 9, 88]. W przypadku rzeki Yantry, skupienie najbardziej ze sobą powiązanych parametrów tworzyły chemiczne oraz biochemiczne zapotrzebowanie tlenu [88]. Stanowiły one wspólne skupienie, na mniejszym poziomie podobieństwa, z parametrami określającymi twardość wody (wapń, magnez, jony węglanowe i siarczanowe) oraz jej zasolenie (jony sodowe i chlorkowe), nazwane „skupieniem reprezentującym naturalne czynniki warunkujące jakość wody”. Odrębną grupę utworzyły metale ciężkie (cynk, aluminium, mangan), uznane za czynniki pochodzenia antropogenicznego i decydujące o składzie chemicznym wody. Z kolei zmienność w zawartości tlenu rozpuszczonego oraz pH zdecydowanie odbiegały od wszystkich innych zmiennych, tworząc odrębne skupienie.

Stosując analizę skupień można również ustalić, czy pora roku w której pobierane są próbki wody oraz określone warunki pogodowe mogą wpływać na zmienność parametrów fizykochemicznych wody. Badania monitoringowe dwóch rzek indyjskich, Gomti [90] oraz Mahanadi [95], wykazały, że w obu przypadkach czynnikiem grupującym badane próbki były wiatry monsunowe przynoszące obfite opady deszczu.



Rysunek 2. Dendrogram prezentujący sposób grupowania próbek wody z rzeki Gomti. Próbki oznaczone symbolem S pobrano w sezonie letnim, W – w zimowym, w czasie kiedy nie padały deszcze monsunowe, M – próbki pobrane czasie występowania deszczu monsunowych [90]

Figure 2. Dendrogram presenting clustering mode of water samples from the river Gomti. Samples denoted by symbol S were collected in the summer season, W – in winter, in the time, when monsoon was not raining, M – samples collected during monsoon raining [90]

Z analizy dendrogramu przedstawionego na Rys. 2 wynika, że w przypadku rzeki Gomti, jedno skupienie utworzyły próbki pobrane w okresie monsunu, natomiast drugą grupę obserwacji utworzyły próbki pobrane zarówno latem (S), jak i zimą (W), w okresie bez monsunu.

Analizę skupień zastosowano również do badania właściwości fizykochemicznych próbek wody pobranych w różnym czasie i w różnych miejscach na obszarze laguny weneckiej [96]. Wykazano, że miejsce poboru próbek w większym stopniu niż pora roku decyduje o skupianiu się próbek do danej grupy.

2. ANALIZA GŁÓWNYCH SKŁADOWYCH

Podstawy analizy głównych składowych (ang. *Principal Component Analysis*, PCA) opracował na początku XX w. Pearson, zaś w pełni rozwinął Hotelling w 1934 r. [13]. Zaletą PCA jest to, że umożliwia znaczną redukcję wymiarowości macierzy obserwacji bez nadmiernej utraty informacji [5, 6, 82].

PCA bazuje na macierzy danych zbudowanej z m zmiennych (kolumny macierzy), opisujących każdy z n obiektów (przypadki macierzy) [12, 78]. Ponieważ zmienne są od siebie w pewnym stopniu zależne, wielowymiarowe obserwacje nie rozkładają się równomiernie we wszystkich kierunkach układu współrzędnych w m -wymiarowej przestrzeni (R^m), lecz koncentrują się w pewnych podprzestrzeniach przestrzeni R^m , których wymiar jest mniejszy od m . Można wówczas wyznaczyć funkcje – nowe zmienne, zwane składowymi głównymi (ang. *Principal Component*, PC). Poszczególne składowe główne są ważoną kombinacją liniową oryginalnych cech w przestrzeni R^m [6, 73, 74, 78, 92, 97].

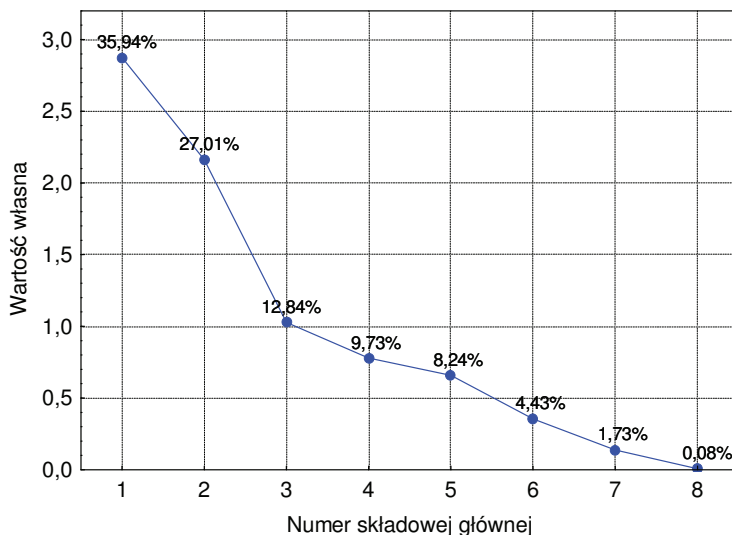
Wyodrębnionym składowym głównym nie jest przypisane konkretne znaczenie. Mają one charakter abstrakcyjny i dlatego, aby ustalić oraz poprawnie odczytać ich sens, należy odnieść się do uzyskanych wyników badań [98].

Przydatność analizy głównych składowych wynika z tego, że umożliwia ona prezentację graficzną rozrzutu przypadków opisanych wieloma zmiennymi na płaszczyźnie tworzonej przez składowe główne. PCA pozwala ustalić wkład, jaki mają poszczególne zmienne w strukturę wyników całego zbioru danych. Stosując analizę głównych składowych można wskazać, które zmienne w większym stopniu niż inne, decydują o rozkładzie wyników. Możliwe jest również prześledzenie zależności pomiędzy analizowanymi parametrami [4, 10, 12].

Poszczególne składowe główne opisują maksymalną ilość informacji zawartą w oryginalnych danych. Są one uporządkowane według wartości własnych (ang. *eigenvalues*) oraz udziału procentowego składowej w ogólnej zmienności danych. Pierwsza składowa główna opisuje największy procent zmienności oraz ma największą wartość własną, kolejne zawierają coraz mniej zmienności i mają niższe wartości własne. Aby kolejno wyznaczone składowe opisywały możliwie jak największą zmienność, konieczne jest, aby były one wzajemnie ortogonalne oraz wzajemnie ze sobą nieskorelowane [6, 13, 77, 78, 88, 90, 99].

Liczba nowoutworzonych składowych głównych równa jest liczbie rozpatrywanych zmiennych. Ponieważ zakłada się, że każda składowa powinna zawierać w sobie przynajmniej tyle zmienności, ile jest zawarte w jednej oryginalnej zmiennej, dlatego przyjęto kryteria, pozwalające zredukować liczbę rozpatrywanych składowych do kilku pierwszych, a zatem opisujących największą zmienność wyników [78, 100]. Często stosowanym kryterium jest tzw. Kryterium Kaisera [83, 101]. Zaleca on rozpatrywanie jedynie tych składowych, które mają wartości własne większe od 1, gdyż każda z nich zawiera wówczas więcej informacji niż jedna zmienna [74].

Opracowano także alternatywny sposób wyznaczania liczby składowych branych pod uwagę podczas graficznej interpretacji wyników PCA. Polega on na sporządzeniu wykresu osypiska, tj. graficznej prezentacji wartości własnych kolejnych składowych głównych, oraz prześledzeniu, przy której składowej nastąpił łagodny spadek wartości własnych [69]. Termin „osypisko” zapożyczono z geologii, wynika z niego, że składowe na prawo od tego miejsca są jedynie nieistotnym „osypiskiem czynnikowym” i mogą z powodzeniem zostać pominięte w dalszej analizie [74]. Ta metoda ustalania liczby rozpatrywanych składowych głównych jest stosowana w wielu publikacjach [90, 93, 102]. Przykładowy wykres osypiska wraz z wyrażonymi w procentach wartościami zmienności wyjaśnianej przez kolejne główne składowe zaprezentowano na Rys. 3.



Rysunek 3. Wykres osypiska dla głównych składowych opisujących próbki wody rzecznej pobranej na obszarze gminy Gdańsk

Figure 3. Screen test for principal components describing river water samples collected in the area of Gdańsk Municipality

Należy zwrócić jednak uwagę na fakt, że rozpatrując liczbę składowych niezbędnych do przeprowadzenia wiarygodnej interpretacji danych, należy również zbadać, czy wybrane do analizy czynniki są w sposób istotny statystycznie skorelo-

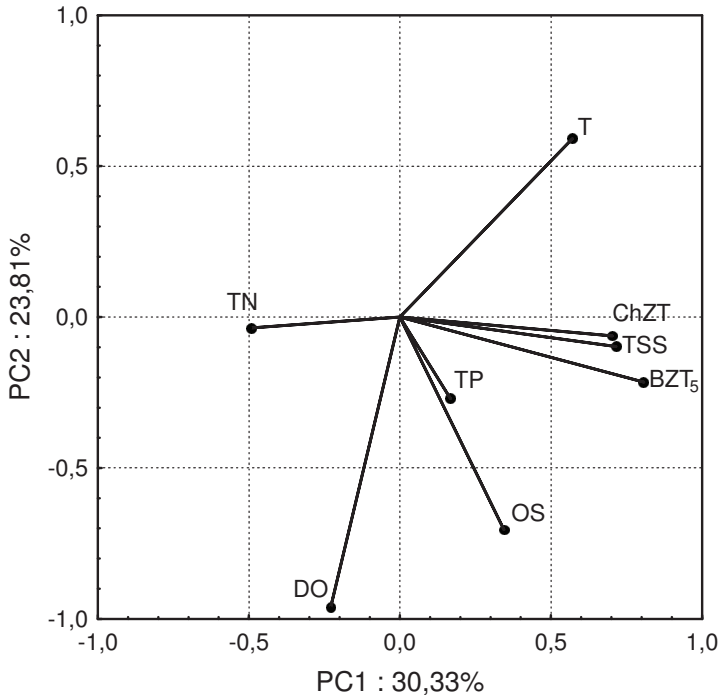
wane z badanymi zmiennymi [102]. Niska wartość współczynnika korelacji pomiędzy składową główną a zmienną powoduje wykluczenie danej składowej z analizy, przy czym należy odrzucać przede wszystkim te składowe, które opisują mały procent zmienności. Zgodnie z tą zasadą, niektórzy autorzy przyjęli, że należało rozpatrywać jedynie te czynniki, które opisują co najmniej 11% ogólnej zmienności danych [103].

Analiza głównych składowych nie uwzględnia zatem całej zmienności zawartej w danych pomiarowych, jak ma to miejsce w przypadku analizy skupień, a pozwala jedynie wyodrębnić kilka czynników, opisujących najwyżej 75% zmienności występującej w macierzy danych [16, 89]. Mimo że analizę skupień uwzględniającą 100% zmienności danych można uznać za bardziej miarodajny sposób opisu zmienności, PCA umożliwia taką wizualizację i graficzną prezentację struktury wielowymiarowych obserwacji, która jest bardziej dostępna ludzkiej percepcji i wyobraźni. Znacznie upraszcza interpretację danych oraz służy lepszemu zrozumieniu badanych zależności [4, 7, 12, 13, 88].

2.1. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ

W interpretacji złożonych i wielowymiarowych zbiorów danych uzyskanych w trakcie badań monitoringowych, oprócz analizy skupień, przydatna okazuje się być również analiza głównych składowych [98, 104]. Rzetelna interpretacja danych przy użyciu PCA wymaga prześledzenia zależności występujących pomiędzy badanymi zmiennymi a wydzielonymi składowymi głównymi. Umożliwia to projekcja ładunków czynnikowych (ang. *loadings*) na płaszczyznę tworzoną przez poszczególne składowe główne. Stosownych obliczeń dokonuje się na podstawie wartości współczynnika korelacji zmiennych ze składowymi głównymi [82, 83, 90, 93, 96, 104–106]. Niekiedy stosuje się również wykres przedstawiający wartości ładunków czynnikowych dla każdej składowej głównej oddzielnie [2, 102, 103].

Przyjmuje się jednak, że taki sposób prezentacji wyników jest mało czytelny i wnosi zdecydowanie mniej informacji o strukturze danych [107]. Dlatego częściej stosowany jest wykres rozrzutu ładunków czynnikowych na dwuwymiarowej płaszczyźnie tworzonej przez pierwszą (PC1) i drugą (PC2) składową główną [90, 103] tak, jak to przedstawiono na Rys. 4. Wykres umożliwia wskazanie zmiennych najbardziej skorelowanych ze składowymi głównymi, czyli tych, które w największym stopniu decydują o wewnętrznej strukturze całej bazy danych, a zatem mają największy wkład w ogólną zmienność wyników [84, 96].



Rysunek 4. Wykres rozrzutu zmiennych charakteryzujących jakość wód powierzchniowych na płaszczyźnie PC1 vs. PC2; OS – nasycenie tlenem, DO – tlen rozpuszczony, TP – fosfor całkowity, TN – azot całkowity, T – temperatura wody, ChZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu, BZT₅ – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, TSS – zawiesiny ogólne

Figure 4. Scatter plot of variables characterizing quality of surface waters on plane PC1 vs PC2; OS – oxygen saturation, DO – dissolve oxygen, TP – total phosphorus, TN – total nitrogen, T – water temperature, ChZT – chemical oxygen demand, BZT₅ – biochemical oxygen demand, TSS – total suspended solids

Wykres rozrzutu ładunków czynnikowych na płaszczyźnie tworzonej przez składowe PC1 i PC2, pozwala również ustalić wzajemne relacje i zależności pomiędzy analizowanymi parametrami. Analiza tego typu wykresu pozwoliła odnotować, że w wielu przypadkach odczyn wody (pH) [82, 83, 90, 93, 104, 105, 108] oraz zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie [90, 105, 106] charakteryzują się zdecydowanie odmienną strukturą zmienności niż pozostałe parametry. Podobny rozkład zmienności zaobserwowano w przypadku następujących parametrów:

- przewodnictwa elektrycznego oraz zawartości jonów chlorkowych i siarczanowych w wodzie [82, 96, 104]. Analiza wód rzeki Reconquista (Argentyna) wykazała, że korelacja pomiędzy stężeniem jonów chlorkowych i przewodnictwem elektrycznym była wysoka (0,96), czyli były one położone tak blisko siebie na wykresie rozrzutu PC1/PC2, że w dalszej analizie autorzy pominęli stężenia chlorków, uwzględniając jedynie wielkość przewodnictwa elektrycznego [105],
- chemicznego zapotrzebowania tlenu oraz biologicznego zapotrzebowania tlenu [90, 105],

- zawartość jonów chlorkowych, sodowych i potasowych [90, 104],
- stężenie jonów azotanowych(V), azotanowych(III) i amonowych [93, 106].

Na podstawie wykresu ładunków czynnikowych stwierdzono, że zmienne słabo skorelowane ze składowymi głównymi mogą zostać pominięte w dalszej analizie, gdyż ich usunięcie nie tylko nie wpływa znacząco na uzyskane wyniki, ale wręcz sprawia, że w analizie uwzględniony jest większy procent zmienności [90, 101, 109]. Opisanie utajonej, wewnętrznej struktury danych jest wówczas możliwe za pomocą mniejszej liczby składowych [110].

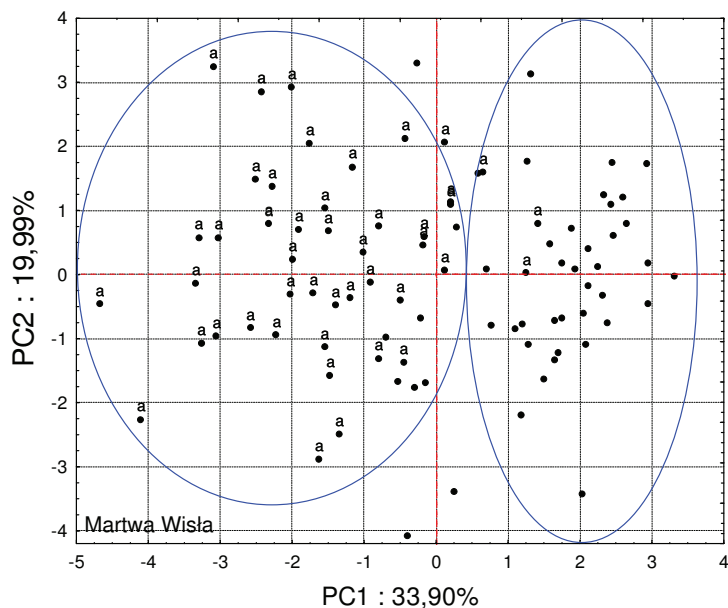
Warto również zwrócić uwagę na fakt, że wielu autorów interpretując wyniki PCA, bierze pod uwagę więcej niż trzy pierwsze składowe główne [4–6, 72, 73, 88, 89, 95, 101, 111–113], a w skrajnym przypadku, w trakcie interpretacji wyników analizy wód gruntowych uwzględniono dwanaście składowych [72]. Tak duża liczba głównych składowych jest zwykle zestawiana w formie tabeli, której kolumny tworzą poszczególne składowe, natomiast zmienne to kolejne wiersze. W tabeli umieszcza się również procent opisywanej zmienności i wartości własne kolejnych składowych. Taką prezentację wyników badań stosowano najczęściej w przypadku dysponowania znaczną liczbą zmiennych, od 11 [73, 111] do nawet 27 [4].

Powyższy sposób prezentacji wyników PCA pozwala nadać odpowiednie nazwy utajonym składowym – czynnikom determinującym strukturę obserwacji, w zależności od tego, z którymi zmiennymi składowe te są najbardziej skorelowane [3]. Przykładami takich czynników mogą być:

- czynnik zasoleniowy – wysoka korelacja PC z przewodnictwem, zawartością jonów chlorkowych, siarczanowych, magnezowych, wapniowych, sodowych i potasowych [4, 113],
- czynnik redoks – zależny od potencjału redoks, zawartości selenu, żelaza oraz jonów azotanowych(III) [4],
- czynnik antropogeniczny – wysoka korelacja składowej głównej z jonami glinu, cynku, manganu [88],
- czynnik kwasowości – zależny od pH, zawartości żelaza i ortofosforanów(V) [113],
- czynnik organiczny – związany z chemicznym i biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu oraz zawartością całkowitego azotu, fosforu i fosforanów [5].

Podobnie jak w przypadku ładunków czynnikowych, wartości czynnikowe (ang. *scores*), uzyskane dla poszczególnych przypadków czyli analizowanych próbek wody, mogą być przedstawiane w postaci dwuwymiarowego wykresu rozrzutu, w którym na osi x odkładane są poszczególne miejsca poboru próbek, natomiast oś y tworzy główna składowa [2, 80, 92]. Ponieważ uzyskany wykres pozwala jedynie na przeszedzenie rozrzutu punktów pomiarowych w obrębie jednej składowej głównej, w większości prac wyniki przedstawiane są raczej w formie wykresu rozrzutu wszystkich przypadków na dwuwymiarowej płaszczyźnie (x, y), tworzonej odpowiednio przez PC1 i PC2, a niekiedy również PC1 i PC3 [2, 82, 93, 96, 98, 101, 106, 111, 113, 114]. Pozwala to na precyzyjne wydzielenie grup punktów poboru pró-

bek o podobnych właściwościach. Obserwacje o zbliżonym charakterze skupiają się w określonym miejscu płaszczyzny tworzonej przez dwie składowe główne, a odwołanie się do danych pomiarowych pozwala określić właściwości poszczególnych grup obserwacji oraz ustalić czynniki decydujące o takim rozkładzie wyników [80, 89]. Przykładem tego typu prezentacji wyników PCA może być zamieszczony na Rys. 5 wykres ilustrujący skupianie się próbek wody pobranych z Martwej Wisły po przeciwnych stronach płaszczyzny PC1 vs. PC2, w zależności od miejsca ich poboru.



Rysunek 5. Wykres rozrzutu próbek wody pobranych w latach 2000–2007 z Martwej Wisły na płaszczyźnie PC1 vs. PC2. Symbolem „a” oznaczono próbki pobrane w okolicy składowiska hałdy fosfogipsów w Wiślinka
 Figure 5. Diagram of scattering of water samples collected from the Martwa Wisła river in the period of 2000–2007 on plane PC1 vs. PC2. Samples collected in the area of phosphogypsum dump in Wiślinka were denoted with letter „a”

Ponieważ wyniki uzyskane w toku analizy skupień i analizy głównych składowych częściowo się pokrywają i wzajemnie uzupełniają, w celu dokonania ich pełnej interpretacji obie techniki stosowane są często jednocześnie [4, 9, 73, 80, 82–84, 89, 90, 93, 96].

Przykładem jest zastosowanie analizy głównych składowych do interpretacji wyników badań wód pobranych z rzeki Guadalquivir (Hiszpania) [93]. PCA potwierdziła wyniki osiągnięte w analizie skupień, dzieląc również badane próbki na trzy grupy. Punkty poboru zlokalizowane w rejonie aglomeracji miejskich Sewilli i Alcalá del Río, w których wykryto wysokie stężenia związków azotu (jony amonowe, azotanowe(III), azotanowe(V)) oraz manganu, tworzyły skupienie w prawej, górnej części układu współrzędnych. Z kolei próbki pochodzące z rejonu estuarium

zgrupowały się w lewej, górnej części wykresu, właściwości tych próbek determinowało stężenie związków miedzi i procesy dynamicznego mieszania się wód rzecznych z morskimi. Odrębne skupienie w obrębie dwóch pierwszych składowych tworzyły punkty znajdujące się na odcinku między Sewillą, a estuarium rzeki. Jest to rejon typowo rolniczy, w którym skład chemiczny wody determinowała zawartość związków fosforu oraz materii zawieszanej w wodzie.

Kolejnym przykładem może być interpretacja wyników badań rzek z rejonu północno-wschodnich Włoch, przedstawionych w formie rozrzutu przypadków na płaszczyźnie dwóch pierwszych składowych głównych [82]. Również w tym przypadku PCA potwierdziło wyniki uzyskane przy użyciu analizy skupień. Rzeki Vipaco i Isonzo, przepływające w pobliżu miasta Gorizia, utworzyły dwie grupy punktów w dolnej lewej (rzeka Isonzo) oraz dolnej prawej (rzeka Vipacco) części wykresu. Charakteryzowały się one najniższym spośród wszystkich punktów pomiarowych stężeniem składników rozpuszczonych, wysokim pH oraz niską temperaturą. Stanowiska o odmiennych właściwościach znajdują się w górnej części wykresu (dodatnie wartości PC2), pochodzą one z rejonów, na których intensywnie zachodziły procesy krasowe (rzeka Timavo) oraz z obszarów przejściowych.

Analizie głównych składowych poddano także macierz danych, nie całą a jedynie poszczególne grupy obserwacji, charakteryzujące się podobnym stopniem zanieczyszczenia wody [4, 73]. Dane te zostały uprzednio wytypowane przy użyciu analizy skupień. PCA użyta w przypadku poszczególnych grup danych pozwoliła wykryć i oddzielnie opisać strukturę wyników uzyskanych dla wód silnie, średnio bądź słabo zanieczyszczonych.

Czynnikiem grupującym próbki wody o zbliżonym składzie fizykochemicznym może być także miejsce poboru. W przypadku rzeki Pardo (Brazylia), zastosowanie PCA i projekcja przypadków na osie tworzone przez dwie pierwsze główne składowe pozwoliło wydzielić trzy skupienia próbek [114]. Po prawej stronie wykresu odrębną grupę stanowiły obserwacje uzyskane dla próbek pobranych na stacji położonej w obrębie zrzutu ścieków z oczyszczalni, wprowadzających znaczne ilości zanieczyszczeń zarówno fizycznych, jak i chemicznych do rzeki. Z kolei wyniki oznaczania najczystszych próbek wody z górnego i dolnego biegu rzeki skupiły się po przeciwległej, lewej stronie wykresu i przy ujemnych wartościach pierwszej głównej składowej. Wody o charakterze przejściowym stanowiły natomiast grupę punktów położoną w centralnej części rysunku.

Dokładnie taki sam sposób grupowania wód od najbardziej zanieczyszczonych próbek, zlokalizowanych po prawej stronie diagramu, do najmniej zanieczyszczonych, znajdujących się po stronie lewej, wykryto również w przypadku rzeki Reconquista, jednego z najbardziej zanieczyszczonych cieków w Argentynie [105].

Wpływ miejsca poboru próbek na rozmieszczenie wyników w przestrzeni PC1/PC2 zauważono również badając rzeki Onga i Murasaki (Japonia) [98]. W przypadku obu rzek, dane pochodzące z najczystszych punktów położonych w górnym biegu cieków, tworzyły wyraźne skupienie po prawej stronie wykresu.

Stosując PCA wykazano ponadto, że próbki wody pobrane w różnych miejscach świata, na wykresie rozrzutu przypadków tworzą odrębne skupienia punktów [115]. Wspólną grupę w górnej lewej ćwiartce wykresu utworzyły próbki wody pochodzące z Egiptu i Tajlandii, w dolnej lewej części skupiły się próbki wody z Indii i Pakistanu, natomiast w prawej części wykresu znajdują się próbki wód uzyskane z Nigerii oraz Papui Nowej Gwinei.

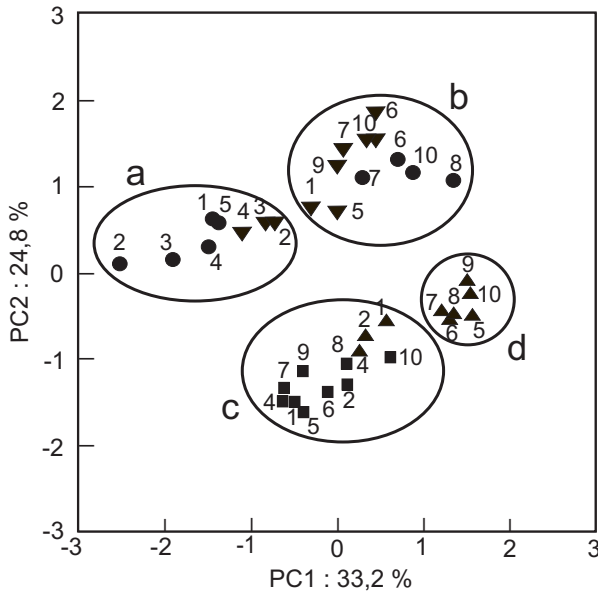
Próbki wody z rzeki Pisuerga (Hiszpania) nie tworzyły natomiast odrębnych skupień w zależności od miejsca ich poboru, jednakże te najbardziej zanieczyszczone, o dużej zawartości związków mineralnych i organicznych, mieściły się w górnej, prawej części przestrzeni PC1/PC2 [89]. Próbki najczystszych wód znajdowały się po przeciwległej stronie wykresu, w dolnej, lewej jego części. Najczystsze wody charakteryzował duży przepływ oraz wysoka zawartość tlenu rozpuszczonego. Punkty umieszczone w górnej lewej i dolnej prawej części diagramu zawierały zaś znaczne ilości odpowiednio, zanieczyszczeń organicznych oraz substancji mineralnych.

Nie zawsze jednak analiza głównych składowych umożliwia identyfikację odrębnych skupień próbek. Wynika to przypuszczalnie z faktu, że w przypadku dużej bazy danych (powyżej 15000 wyników), PCA może nie być zdolna do wykrycia wewnętrznych zależności istniejących w wielowymiarowej macierzy danych [99].

Sposób rozmieszczenia poszczególnych obserwacji w przestrzeni dwóch pierwszych składowych głównych może również dostarczyć informacji o tym, czy pora roku w której pobierano próbki może wpływać na skład fizykochemiczny wody.

Badając rzekę Gomti wykryto, że rozrzut wyników badań w płaszczyźnie dwóch pierwszych głównych składowych pozwolił na wyraźne wydzielenie dwóch grup obserwacji [90]. Pierwszą stanowiły próbki pobrane w okresie występowania obfitych opadów deszczów monsunowych; znajdowały się one w dolnej, lewej części układu współrzędnych. Drugą grupę stanowiły natomiast próbki wody pobrane w okresie bezdeszczowym zarówno w lecie, jak i zimą. Tworzyły one grupę punktów zlokalizowanych po przeciwnej stronie diagramu, głównie w jego górnej prawej i lewej ćwiartce.

Przedstawiona na Rys. 6 projekcja wyników badań wód rzeki Alberche (okolice Madrytu, Hiszpania), prowadzonych w latach 1991–1992, wykazała natomiast, że o składzie wody w rzece decyduje intensywność jej przepływu [103]. Próbki pobrane w okresie dużych przepływów wody (wiosna, lato) tworzyły skupienie punktów o najwyższych wartościach drugiej składowej głównej w górnej części wykresu (oznaczone literami a i b). Natomiast próbki pobrane w sezonach o najniższym przepływie wody (jesień, zima), znajdowały się po przeciwnej stronie wykresu, przy najniższych wartościach drugiej składowej. Podobne obserwacje poczyniono badając zbiorniki wodne, będące źródłem wody pitnej dla mieszkańców Aten (Grecja) [104]. Jednak w tym wypadku duży poziom wody obserwowano jesienią i zimą, najniższy zaś wiosną i latem. Na wpływ pory roku poboru próbek na skład chemiczny wody wskazano także badając wody rzeki Odiel (Hiszpania) [112].



Rysunek 6. Wykres rozrzutu próbek wody pochodzących z rzeki Alberche na płaszczyźnie PC1 vs. PC2, próbki wody pobrane wiosną ●, latem ▼, jesienią ■, zimą ▲ [103]

Figure 6. Diagram of scattering of water samples originated from the river Alberche on plane PC1 vs. PC2, samples collected in spring ●, in summer ▼, in autumn ■, in winter ▲ [103]

Na odmienny skład wody w okresie jesienno-zimowym oraz wiosennym wskazano również w pracy [101]. Próbkę pobrane w okresie jesienno-zimowym utworzyły skupienie w lewej części wykresu PC1/PC2. Przyjęto, że odmienny skład wody w tych porach roku determinowały ekstremalne warunki pogodowe – nadmierny napływ wody, susze i zaleganie pokrywy śnieżnej. Topnienie śniegu wiosną i konsekwencje tego zjawiska: duży odpływ zanieczyszczeń pochodzenia lądowego, obecność jonów chlorkowych i związków organicznych w wodzie, spowodowały skupienie próbek pobranych wiosną po lewej stronie wykresu. Wyraźny podział danych na wyniki uzyskane zimą i latem, zaobserwowano również badając wody rzeki Reconquista (Buenos Aires, Argentyna) [105].

Nie w każdym przypadku PCA umożliwia grupowanie się obserwacji w zależności od pory roku, w której wykonano badania. W czteroletnich badaniach prowadzonych na rzece Dunaj wykres rozrzutu przypadków wykazał, że jakość wody w rzece nie zależała od pory roku [113]. Niekiedy wykres przedstawiający rozmieszczenie przypadków pozwala również wskazać pojedyncze próbki, znacząco odbiegające od pozostałych w macierzy danych [89, 98]. Należy wówczas przede wszystkim upewnić się, czy nie jest to następstwem błędu popełnionego w toku analizy [4]. Każda nie zweryfikowana w porę błędna obserwacja może doprowadzić do błędnych wniosków w analizie statystycznej.

W przypadku rzeki Onga (Japonia) przyjęto, że wyjątkowe właściwości „próbki odbiegającej” związane były z jej lokalizacją w obrębie kilku dopływów rzeki, znacznie zmieniających właściwości fizykochemiczne wody [98]. Z kolei podczas badania rzeki Pisuerga (Hiszpania) uznano, iż za wyjątkowe właściwości jednej próbki pochodzącej z rejonu Simancas (czerwiec 1990 r.) odpowiadała wyjątkowo duża zawartość zanieczyszczeń organicznych oraz składników mineralnych [89].

3. INNE METODY EKSPLOACJI DANYCH

Oprócz analizy skupień i analizy głównych składowych, w interpretacji wyników badań monitoringowych wód powierzchniowych stosuje się także szereg innych, równie przydatnych do tego celu technik chemometrycznych. Przykładem może być analiza dyskryminacyjna (ang. *Discriminant Analysis*, DA), którą wykorzystano m.in. w ocenie zmienności zanieczyszczenia wód przybrzeżnych na wschód od Hong Kongu [1] oraz jakości wody w dorzeczu rzek Fuji i Gomti [73, 90]. W odróżnieniu od analizy skupień (CA), analiza dyskryminacyjna umożliwia rozstrzygnięcie, które zmienne w najlepszy sposób dzielą dany zbiór przypadków na występujące w naturalny sposób grupy. Zmienne te mogą być następnie wykorzystane do przewidywania przynależności pojedynczego przypadku do danej grupy [13, 73, 74, 90].

Techniką wielowymiarową ułatwiającą analizę struktury danych środowiskowych jest także analiza czynnikowa (ang. *Factor Analysis*, FA), zbliżona pod wieloma względami do analizy głównych składowych (PCA) [74, 75]. W analizie czynnikowej zależności zawarte w danych opisuje się za pomocą czynników będących funkcjami liniowymi nieobserwowanych zmiennych – czynników oraz pojedynczego czynnika zwanego swoistym. W celu lepszego dopasowania oraz zwiększenia przejrzystości układu ładunków, w analizie czynnikowej stosuje się rotację układu współrzędnych tworzonego przez kolejne czynniki. Typowe strategie rotacji to *varimax*, *quartimax* oraz *equamax*. Analizę czynnikową zastosowano do badania wód głębinowych z rejonu Karnataka (Indie) [72], jakości wód rzek Mahanadi [95] i Gomti [90] w Indiach oraz rzeki Fuji w Japonii [73]. Tę technikę chemometryczną wykorzystano również do analizy sezonowej zmienności parametrów fizykochemicznych wody w odcinku ujściowym rzeki St. Johns (Floryda, USA) [102].

W analizie jakości wód zastosowano także sztuczne sieci neuronowe (ang. *Artificial Neural Network*, ANN). Jedną z najważniejszych zalet sztucznych sieci neuronowych jest to, że nie wymagają programowania za pomocą odpowiednich algorytmów, jak ma to miejsce w przypadku tradycyjnych technik wielowymiarowych, lecz wykorzystują proces uczenia [116]. W związku z tym nie ma potrzeby formułowania skomplikowanych hipotez, by zbudować model dla poszukiwania określonej zależności. Sztuczne sieci neuronowe wykorzystano m.in. do opisu jakości wód przybrzeżnych w okolicach Hong Kongu [117] oraz do prognozowania wartości stężeń tlenu rozpuszczonego i biochemicznego zapotrzebowanie na tlen w rzece Gomti

[118]. Zastosowano je ponadto w monitoringu zależności poziomu wody od intensywności opadów w rejonie zlewni rzeki Tet (Francja) [119] oraz do kontroli jakości wód rzeki Liming w Chinach [120].

Znanych jest wiele typów i rodzajów sztucznych sieci neuronowych, które różnią się między sobą strukturą i zasadą działania [116]. Aktualnie najbardziej popularne struktury sieci neuronowych to jednokierunkowa sieć wielowarstwowa, tzw. perceptron wielowarstwowy (ang. *Multilayer Perceptron*, MLP) oraz samoorganizujące się mapy cech (ang. *Self-Organizing Maps*, SOMs), tzw. sieci Kohonena, przy czym ta ostatnia struktura ANN jest najczęściej stosowana do badania wód powierzchniowych [121]. Przykładem mogą być także badania rzek – Struma (Bułgaria) [99], Garonne (Francja) [122] oraz Mura (Słowenia) [123].

W ostatnich latach wzrosło także zainteresowanie wykorzystaniem tzw. logiki rozmytej (ang. *fuzzy logic*) w badaniach środowiskowych. W tej technice chemometrycznej zakłada się istnienie tzw. obserwacji „pośrednich”. Jeden przypadek może zatem, na pewnym poziomie prawdopodobieństwa, zostać przyporządkowany do odmiennych grup obserwacji. Przyjmuje się, że korzyści z zastosowania logiki rozmytej w badaniach środowiskowych mogą wynikać z tego, że zakłada ona „nieostry” charakter danych, który jest specyficzny dla tego typu badań [13, 124]. Logikę rozmytą zastosowano m.in. do badania jakości wód rzek Ebro (Hiszpania) [125, 126] i Yong (Chiny) [127].

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] F. Zhou, G.H. Huang, H. Guo, W. Zhang, Z. Hao, *Water Res.*, 2007, **41**, 3429.
- [2] M. Felipe-Sotelo, J.M. Andrade, A. Carlosena, R. Tauler, *Anal. Chim. Acta*, 2007, **583**, 128.
- [3] V. Lovchinov, S. Tsakovski, *Central Eur. J. Phys.*, 2006, **4**, 277.
- [4] V. Simeonov, J.W. Einax, I. Stanimirova, J. Kraft, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **374**, 898.
- [5] V. Simeonov, J.A. Stratis, C. Samara, G. Zachariadis, D. Voutsas, A. Anthemidis, M. Sofoniou, Th. Kouimtzis, *Water Res.*, 2003, **37**, 4119.
- [6] K.P. Singh, A. Malik, D. Mohan, S. Sinha, *Water Res.*, 2004, **38**, 3980.
- [7] S. Wold, M. Sjöström, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 1998, **44**, 3.
- [8] A. Astel, M. Biziuk, A. Przyjazny, J. Namieśnik, *Water Res.*, 2006, **40**, 1706.
- [9] J.J. Berzas Nevado, L.F. Garcia Bermejo, P.J. Martin-Alvarez, R.C.R. Martin-Doimeadios, *Water, Air, Soil Pollut.*, 2004, **155**, 269.
- [10] O.H.J. Christie, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 1995, **29**, 177.
- [11] J.W. Einax, D. Truckenbrodt, O. Kampe, *Microchem. J.*, 1998, **58**, 315.
- [12] P. Geladi, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, **58**, 767.
- [13] J. Koronacki, J. Ćwik, *Statystyczne systemy uczące się*, WNT, Warszawa 2005.
- [14] E. Fattore, L. Vigano, G. Mariani, A. Guzzi, E. Benfenati, R. Fanelli, *Chemosphere*, 2002, **49**, 749.
- [15] A.V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho, *Sci. Total Environ.*, 2004, **330**, 115.
- [16] K. Loska, D. Wiechuła, *Chemosphere*, 2003, **51**, 723.
- [17] W. Qu, P. Kelderman, *Chemosphere*, 2001, **45**, 919.

- [18] H.M.V.M. Soares, R.A.R. Boaventura, A.A.S.C. Machado, J.C.G. Esteves da Silva, *Environ. Pollut.*, 1999, **105**, 311.
- [19] A. de Bartolomeo, L. Poletti, G. Sanchini, B. Sebastiani, G. Morozzi, *Chemosphere*, 2004, **55**, 1323.
- [20] H.L. Nguyen, M. Leermakers, M. Elskens, F. De Ridder, T.H. Doan, W. Baeyens, *Sci. Total Environ.*, 2005, **341**, 211.
- [21] V. Simeonov, L. Wolska, A. Kuczyńska, J. Gurwin, S. Tsakovski, M. Protasowicki, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, 2007, **26**, 323.
- [22] A. Ausili, M. Mecozzi, M. Gabellini, G. Ciuffa, F. Mellara, *Water Sci. Technol.*, 1998, **37**, 131.
- [23] A. Buccolieri, G. Buccolieri, N. Cardellicchio, A. Dell'Atti, A. di Leo, A. Maci, *Marine Chem.*, 2006, **99**, 227.
- [24] A. Danielsson, I. Cato, R. Carman, L. Rahm, *Appl. Geochem.*, 1999, **14**, 689.
- [25] V. Simeonov, D.L. Massart, G. Andreev, S. Tsakovski, *Chemosphere*, 2000, **41**, 1411.
- [26] A. Landajo, G. Arana, A. de Diego, N. Etxebarria, O. Zuloaga, D. Amouroux, *Chemosphere*, 2004, **56**, 1033.
- [27] A. Moreda-Pineiro, E.M. Seco-Gesto, A. Bermejo-Barrera, P. Bermejo-Barrera, *Chemosphere*, 2006, **64**, 866.
- [28] T.B. Chen, Y.M. Zheng, M. Lei, Z.C. Huang, H.T. Wu, H. Chen, K.K. Fan, K. Yu, X. Wu, Q.Z. Tian, *Chemosphere*, 2005, **60**, 542.
- [29] A. Facchinelli, E. Sacchi, L. Mallen, *Environ. Pollut.*, 2001, **114**, 313.
- [30] C. Mico, L. Recatala, M. Peris, J. Sanchez, *Chemosphere*, 2006, **65**, 863.
- [31] L. Boruvka, O. Vacek, J. Jehlicka, *Geoderma*, 2005, **128**, 289.
- [32] N.C. Thanasoulas, E.T. Piliouris, M.S.E. Kotti, N.P. Evmiridis, *Forensic Sci. Int.*, 2002, **130**, 73.
- [33] D.D. Golobocanin, B.D. Skrbić, N.R. Miljević, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 2004, **72**, 219.
- [34] C. Goncalves, J.C.G. Esteves da Silva, M.F. Alpendurada, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **560**, 164.
- [35] A. Critto, C. Carlon, A. Marcomini, *Environ. Pollut.*, 2003, **122**, 235.
- [36] C.A. Lucho-Constantino, M. Alvarez-Suarez, R.I. Beltran-Hernandez, F. Prieto-Garcia, H.M. Poggi-Varaldo, *Environ. Int.*, 2005, **31**, 313.
- [37] F. Zhou, H. Guo, Y. Liu, Y. Jiang, *Marine Pollut. Bull.*, 2007, **54**, 745.
- [38] V. Librando, G. Magazzu, A. Puglisi, *Water Sci. Technol.*, 1995, **32**, 341.
- [39] M.M.C. Ferreira, C.G. Faria, E.T. Paes, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 1999, **47**, 289.
- [40] B. Parinet, A. Lhote, B. Legube, *Ecol. Model.*, 2004, **178**, 295.
- [41] K.P. Singh, A. Malik, V.K. Singh, D. Mohan, S. Sinha, *Anal. Chim. Acta*, 2005, **550**, 82.
- [42] K. Chen, J.J. Jiao, J. Huang, R. Huang, *Environ. Pollut.*, 2007, **147**, 771.
- [43] L. Moberg, B. Karlberg, K. Sørensen, T. Källqvist, *Talanta*, 2002, **56**, 153.
- [44] M.D. Swaine, J. Adomako, G. Ameka, K.A.A. de Graft-Johnston, M. Cheek, *Aquatic Botany*, 2006, **85**, 299.
- [45] H. Joensen, O. Grahl-Nielsen, *Comp. Biochem. Physiol, Part B*, 2000, **126**, 69.
- [46] A. Silva, *J. Marine Sci.*, 2003, **60**, 1352.
- [47] K.J. Cash, W.N. Gibbons, K.R. Munkittrick, S.B. Brown, J. Carey, *J. Aquatic Ecosyst. Stress Recov.*, 2000, **8**, 77.
- [48] R. Rojickova-Padrtova, B. Marsalek, I. Holoubek, *Chemosphere*, 1998, **37**, 495.
- [49] M. Vaal, J.T. van der Wal, J. Hermens, J. Hoekstra, *Chemosphere*, 1997, **35**, 1291.
- [50] F. Gong, B.T. Wang, Y.S. Fung, F.T. Chau, *Atm. Environ.*, 2005, **39**, 6388.
- [51] D. Howel, *Chemosphere*, 2007, **67**, 1300.
- [52] D. Dordević, A. Mihajlidi-Zelić, D. Relić, *Atm. Environ.*, 2005, **39**, 6271.
- [53] A.J.F. Espinosa, M.T. Rodriguez, F.F. Alvarez, *Atm. Environ.*, 2004, **38**, 873.
- [54] M. Kendall, R.S. Hamilton, J. Watt, I.D. Williams, *Atm. Environ.*, 2001, **35**, 2483.

- [55] J. Osan, J. de Hoog, A. Worobiec, C.U. Ro, K.Y. Oh, I. Szalóki, R. van Grieken, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **446**, 211.
- [56] R.E. Peterson, B.J. Tyler, *Appl. Surface Sci.*, 2003, **203/204**, 751.
- [57] L. Poissant, J.F. Koprivnjak, R. Matthieu, *Chemosphere*, 1997, **34**, 567.
- [58] V. Simeonov, M. Kalina, S. Tsakovski, H. Puxbaum, *Talanta*, 2003, **61**, 519.
- [59] V. Simeonov, S. Tsakovski, T. Lavric, P. Simeonova, H. Puxbaum, *Mikrochim. Acta*, 2004, **148**, 293.
- [60] Th. Spanos, V. Simeonov, G. Andreev, *Talanta*, 2002, **58**, 367.
- [61] R. Tsitouridou, Ch. Anatolaki, *Atm. Res.*, 2007, **83**, 93.
- [62] H. van Malderen, R. van Grieken, T. Khodzher, V. Obolkin, V. Potemkin, *Atm. Environ.*, 1996, **30**, 1453.
- [63] A. Astel, J. Mazerski, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, *Adv. Environ. Res.*, 2004, **8**, 337.
- [64] R.M. Pena, S. Garcia, C. Herrero, M. Losada, A. Vazquez, T. Lucas, *Atm. Environ.*, 2002, **36**, 5277.
- [65] Ż. Polkowska, A. Astel, B. Walna, S. Małek, K. Mądrzycka, T. Górecki, J. Siepak, J. Namieśnik, *Atm. Environ.*, 2005, **39**, 837.
- [66] A. Vazquez, M. Costoya, R.M. Pena, S. Garcia, C. Herrero, *Chemosphere*, 2003, **51**, 375.
- [67] J. Lehman, K. Swinton, S. Bortnick, C. Hamilton, E. Baldrige, B. Eder, B. Cox, *Atm. Environ.*, 2004, **38**, 4357.
- [68] A. Lengyel, K. Heberger, L. Paksy, O. Banhidi, R. Rajkó, *Chemosphere*, 2004, **57**, 889.
- [69] StatSoft Polska, Statistica-StatSoft Inc. 1984–2005, *Internetowy Podręcznik Statystyki*, dostępny pod adresem: <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html> (10.02.2007).
- [70] M.L. Fitzpatrick, D.T. Long, B.C. Pijanowski, *Applied Geochem.*, 2007, **22**, 1825.
- [71] S. Hannappel, B. Piepho, *Chemosphere*, 1996, **33**, 335.
- [72] R. Reghunath, T.R. Sreedhara Murthy, B.R. Raghavan, *Water Res.*, 2002, **36**, 2437.
- [73] S. Shrestha, F. Kazama, *Environ. Model. Softw.*, 2007, **22**, 464.
- [74] A. Stanisz, *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny, Tom III. Analizy wielowymiarowe*, StatSoft Polska, Kraków 2007.
- [75] M. Dobosz, *Problemy współczesnej nauki, teoria i zastosowania. Wspomagana komputerowo statystyczna analiza wyników badań*, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2004.
- [76] M. Forina, C. Armanino, V. Raggio, *Anal. Chim. Acta*, 2002, **454**, 13.
- [77] R.T. Kamimura, S. Bicciato, H. Shimizu, J. Alford, G. Stephanopoulos, *Metab. Eng.*, 2000, **2**, 228.
- [78] V. Simeonov, *Clean Technol. Environ. Policy*, 2003, **5**, 190.
- [79] S. Sharma, *Applied multivariate techniques*, Wiley, New York 1996.
- [80] P.R. Kannel, S. Lee, S.R. Kanel, S.P. Khan, *Anal. Chim. Acta*, 2007, **582**, 390.
- [81] G. Ragno, M. de Luca, G. Ioele, *Microchem. J.*, 2007, **87**, 119.
- [82] E. Reisenhofer, G. Adami, P. Barbieri, *Water Res.*, 1998, **32**, 1193.
- [83] Aguilera A., Manrubia S. C., Gómez F., Rodríguez N., Amils R., *Appl. Environ. Microb.*, 2006, **72**, 5325–5330.
- [84] M.J. Brogueira, G. Cabecadas, *Ecol. Indicat.*, 2006, **6**, 508.
- [85] H. Chang, *Water, Air, Soil Pollut.*, 2005, **161**, 267.
- [86] S.S. Ismail, A. Ramadan, *Sci. Total Environ.*, 1995, **173/174**, 69.
- [87] N. Lambrakis, A. Antonakos, G. Panagopoulos, *Water Res.*, 2004, **38**, 1862.
- [88] V. Simeonov, S. Stefanov, S. Tsakovski, *Mikrochim. Acta*, 2000, **134**, 15.
- [89] M. Vega, R. Pardo, E. Barrado, L. Deban, *Water Res.*, 1998, **32**, 3581.
- [90] K.P. Singh, A. Malik, V.K. Singh, *Water, Air Soil Pollut.*, 2005, **170**, 383.
- [91] W. Chelwicki, *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*, PWN, Warszawa 2001.

- [92] T. Kowalkowski, R. Zbytńiewski, J. Szpejna, B. Buszewski, *Water Res.*, 2006, **40**, 744.
- [93] C. Mendiguchia, C. Moreno, D. Galindo-Riano, M. Garcia-Vargas, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **515**, 143.
- [94] Q. Zhang, X. Shi, B. Huang, D. Yu, I. Oborn, K. Blombäck, H. Wang, T.F. Pagella, F.L. Sinclair, *Catena*, 2007, **69**, 57.
- [95] U.C. Panda, S.K. Sundaray, P. Rath, B.B. Nayak, D. Bhatta, *J. Hydrology*, 2006, **331**, 434.
- [96] E. Marengo, M.C. Gennaro, D. Giacosa, C. Abrigo, G. Saini, M.T. Avignone, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **317**, 53.
- [97] M. Pantsar-Kallio, S.P. Mujunen, G. Hatzimihalis, P. Koutoufides, P. Minkkinen, P.J. Wilkie, M.A. Connor, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **393**, 181.
- [98] H. Sakai, S. Iiyama, K. Toko, *Sensors and Actuators*, 2000, **B66**, 251.
- [99] A. Astel, S. Tsakovski, P. Barbieri, V. Simeonov, *Water Res.*, 2007, **41**, 4566.
- [100] Y. Ouyang, *Water Res.*, 2005, **39**, 2621.
- [101] K. Bengraine, T.F. Marhaba, *J. Hazard. Mat.*, 2003, **B100**, 179.
- [102] Y. Ouyang, P. Nkedi-Kizza, Q.T. Wu, D. Shinde, C.H. Huang, *Water Res.*, 2006, **40**, 3800.
- [103] E. Perona, I. Bonilla, P. Mateo, *Sci. Total Environ.*, 1999, **241**, 75.
- [104] P. Simeonova, V. Simeonov, *Mikrochim. Acta*, 2007, **156**, 315.
- [105] P.M. Castane, M.G. Rovedatti, M.L. Topalian, A. Salibian, *Environ. Monitor. Assess.*, 2006, **117**, 135.
- [106] R. Paranhos, A.P. Pereira, L.M. Mayr, *Environ. Monitor. Assess.*, 1998, **50**, 131.
- [107] V. Zitko, *Water Res.*, 2006, **40**, 3141.
- [108] B.D. Eyre, P. Pepperell, *J. Environ. Manage.*, 1999, **56**, 97.
- [109] H. Weilguni, U.H. Humpesch, *Aquatic Sci.*, 1999, **61**, 234.
- [110] J.R. King, D.A. Jackson, *Environ.*, 1999, **10**, 67.
- [111] P. Debels, R. Figueroa, R. Urrutia, R. Barra, X. Niell, *Environ. Monitor. Assess.*, 2005, **110**, 301.
- [112] C. Montes-Botella, M.D. Tenorio, *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.*, 2003, **45**, 436.
- [113] V. Simeonov, C. Sarbu, D.L. Massart, S. Tsakovski, *Mikrochim. Acta*, 2001, **137**, 243.
- [114] A. M. da Silva, L.B. Sacomani, *Water Res.*, 2001, **35**, 1609.
- [115] G.A. Ayoko, K. Singh, S. Balarea, *J. Hydrol.*, 2007, **336**, 115.
- [116] StatSoft Polska, *Wprowadzenie do sieci neuronowych*, StatSoft Polska, Kraków 2001.
- [117] X. Chen, Y.S. Li, Z. Liu, K. Yin, Z. Li, O. Wai, B. King, *Cont. Shelf Res.*, 2004, **24**, 1827.
- [118] K. Singh, A. Basant, A. Malik, G. Jain, *Ecol. Model.*, 2009, **220**, 888.
- [119] F. Triery, S. Grieu, A. Traore, M. Barreau, M. Polit, *Math. Comput. Simulat.*, 2008, **76**, 388.
- [120] W. Yang, J. Nan, D. Sun, *J. Environ. Manage.*, 2008, **88**, 318.
- [121] A. Kalteh, P. Hjorth, R. Berndtsson, *Environ. Model. Softw.*, 2008, **23**, 835.
- [122] L. Tudesque, M. Gevrey, S. Lek, *Water Res.*, 2008, **42**, 732.
- [123] D. Brodnjak-Voncina, D. Dobcnik, M. Novic, J. Zupan, 2002, *Anal. Chim. Acta*, **462**, 87.
- [124] K. Astel, A. Astel, *Statystyka i data mining w badaniach naukowych*, StatSoft Polska, Kraków 2006.
- [125] W. Ocampo-Duque, M. Schuhmacher, J. Domingo, *Environ. Pollut.*, 2007, **148**, 634.
- [126] W. Ocampo-Duque, N. Huguet, J. Domingo, M. Schuhmacher, *Environ. Int.*, 2006, **32**, 733.
- [127] Y. Zhao, Z. Yang, *Commun. Nonlin. Sci. Numer. Samul.*, 2009, **14**, 1729.

**UTLENIANIE LIMONENU
TLENEM CZĄSTECZKOWYM
I NADTLENKIEM WODORU**

**OXIDATION OF LIMONENE
WITH DIOXYGEN AND HYDROGEN PEROXIDE**

Anna Szczepanik*, Andrzej Sobkowiak

*Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
* Grace Sp. z o.o., ul. Rubież 46, 61-612 Poznań
email: Anna.Szczepanik@grace.com*

Abstract

1. Limonen – charakterystyka
 - 1.1. Otrzymywanie limonenu
 - 1.2. Zastosowanie limonenu i jego pochodnych
2. Metody utleniania limonenu tlenem cząsteczkowym
 - 2.1. Układ Wackera
 - 2.2. Katalizatory zawierające kobalt
 - 2.3. Układy typu Mukaiyama
 - 2.4. Kataliza kompleksami metali przejściowych z 2,2'-bipirydylem
 - 2.5. Metody fotochemiczne
3. Utlenianie limonenu nadtlentkiem wodoru
 - 3.1. Kataliza kompleksami manganu i żelaza
 - 3.2. Kataliza metylotrioksorenem
 - 3.3. Kataliza heteropolijonami
 - 3.4. Kataliza tlenkiem glinu
 - 3.5. Kataliza heterogenicznymi układami zawierającymi tytan
 - 3.6. Utlenianie limonenu w reakcji Payne'a
 - 3.7. Inne metody utleniania limonenu nadtlentkiem wodoru

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. inż. Andrzej Sobkowiak w 1973 roku ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Rzeszowie (obecnie Politechnika Rzeszowska) i rozpoczął pracę na tym wydziale. Na wydziale Matematyki Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego ukończył eksternistyczne studia magisterskie w zakresie chemii (1975) oraz otrzymał stopień doktora (1982) i doktora habilitowanego nauk chemicznych (1994). W 2006 roku otrzymał tytuł profesora nauk chemicznych. W latach 1988–1991 pracował w Department of Chemistry, Texas A&M University.

Jego zainteresowania naukowe dotyczą elektrochemicznych procesów katalitycznych oraz zastosowania ekologicznych procesów katalitycznych i odnawialnych surowców w technologii organicznej z wykorzystaniem aktywacji tlenu cząsteczkowego i wodorotlenków. W latach 1999–2005 pełnił funkcje prorektora, a od 2005 roku jest rektorem Politechniki Rzeszowskiej.



Dr inż. Anna Szczepanik ukończyła studia magisterskie o specjalności „Biotechnologia w chemii” na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej w 2004 r. Następnie podjęła studia w Międzynarodowym Studium Doktoranckim Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie. Pracę doktorską pt. „Aktywacja tlenu cząsteczkowego w procesie utleniania limonenu” wykonywała w Katedrze Chemii Fizycznej Politechniki Rzeszowskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Andrzeja Sobkowiaka. Obecnie pracuje w poznańskim laboratorium innowacyjno-badawczym amerykańskiego koncernu chemicznego Grace.

ABSTRACT

Limonene (Fig. 1) is one of the most abundant and readily available terpenes [5–7, 9–15]. It constitutes approximately 90% of orange and grapefruit peel oil [5] and hence it is potentially available in large amounts as a by-product of the citrus industry [21]. In contrast to relatively inexpensive limonene, products of its oxidation, such as: α -terpineol, carveol, carvone, perillyl alcohol, menthol and limonene oxide (Fig. 5), are compounds of a very high market value [16] and they are widely used (apart from the epoxide) in the flavor and fragrance industry [7]. Limonene oxide can be applied as a building block in the synthesis of drugs [18, 19] and biodegradable polymers [20].

Since an industrial method of limonene conversion into its ketone – carvone (used as a mint flavor for foods and oral hygiene products [7]) – involves several stages and the use of environmentally hazardous chemicals (Fig. 6) [21], it does not remain in accordance with ‘green chemistry’. The latter problem concerns also the methods of limonene oxidation based on chromium(VI) compounds [25–28]. Hence a lot of attention is paid to limonene oxidation using environmentally benign oxidants, namely dioxygen and hydrogen peroxide.

Literature studies revealed that a variety of approaches to limonene oxidation by oxygen and hydrogen peroxide had been published so far. The oxidation of limonene using dioxygen can be performed catalytically and photochemically [80–86]. Generally, a complex mixture of limonene oxidated derivatives (Fig. 8) is obtained using Wacker-like systems [44–51] as well as all sorts of cobalt catalysts [52–56]. Transition metal complexes can also activate dioxygen for the oxidation of limonene giving a mixture of products [78, 79]. Limonene epoxides are usually produced by Mukaiyama systems, where peracid is *in-situ* generated from oxygen, aldehyde and transition metal complex [59–77].

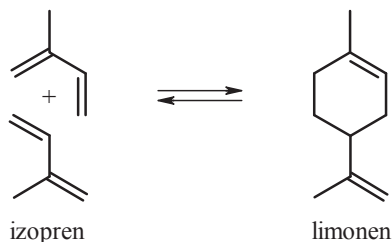
The oxidation of limonene by hydrogen peroxide usually leads to its epoxidation [90–98, 100, 101]; however, sometimes other limonene derivatives are formed [99, 134–136]. Limonene oxidation using hydrogen peroxide proceeds in the presence of catalysts which are transition metal complexes [90–105], heteropolyanions [109–120], aluminum oxide [121–125] as well as titanium-containing catalysts [126–131]. Furthermore, hydrogen peroxide reacts with nitriles forming peroxy-carboximidic acid which can epoxidize limonene in Payne reaction [132, 133].

Keywords: limonene, oxidation, dioxygen, hydrogen peroxide

Słowa kluczowe: limonen, utlenianie, tlen cząsteczkowy, nadtlenek wodoru

1. LIMONEN — CHARAKTERYSTYKA

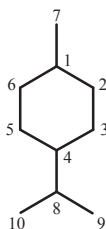
4-Izopropenylo-1-metylocykloheks-1-en, znany jako limonen lub karwen, należy do związków zwanych terpenami, tj. węglowodorów nienasyconych będących oligomerami izoprenu (2-metylobuta-1,3-dienu), w których jednostki izoprenowe łączą się w sposób „głowa do ogona” [1]. Ogólny wzór terpenów można zapisać jako $(C_5H_8)_n$, gdzie: n – liczba jednostek izoprenowych. Limonen o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{16}$, jak również inne terpeny (cykliczne i alifatyczne), dla których n wynosi 2 (dimery izoprenu) (Rys. 1), wyodrębniane są z grupy terpenów jako monoterpeny.



Rysunek 1. Limonen jako dimer izoprenu
Figure 1. Limonene as an isoprene dimer

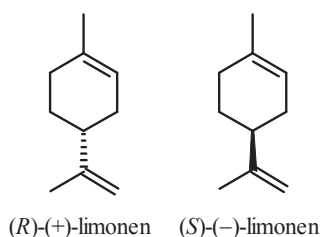
Z kolei naturalne i syntetyczne pochodne węglowodorów terpenowych, zawierające grupy funkcyjne, takie jak: grupa hydroksylowa, karbonylowa, karboksylowa, estrowa, itp., oraz produkty zarówno degradacji terpenów, jak i ich uwodornienia nazywane są terpenoidami [2].

Dla terpenów i terpenoidów stosuje się najczęściej nazwy zwyczajowe, gdyż nomenklatura systematyczna jest w ich przypadku skomplikowana i nie uwypukla powiązań strukturalnych pomiędzy poszczególnymi związkami. W przypadku monoterpenów jednopierścieniowych oraz terpenoidów o tym samym szkieletie węglowym przyjęło się traktowanie ich jako pochodnych węglowodoru nazywanego *p*-mentanem (Rys. 2). Konsekwencją tego jest stosowanie nomenklatury pochodzącej od tego związku wraz z ustalonym systemem numeracji atomów węgla [3]. Zgodnie z nią, limonen nazywany jest *p*-menta-1,8-dienem.



Rysunek 2. Struktura *p*-mentanu
Figure 2. A structure of *p*-menthane

Ze względu na obecność w cząsteczce limonenu centrum asymetrii na 4 atomie węgla, może on występować w postaci dwóch izomerów optycznych (Rys. 3): prawoskrętnego (*R*)-(+)-limonenu i lewoskrętnego (*S*)-(–)-limonenu. Mieszaninę racemiczną enancjomerów limonenu nazywa się zwyczajowo dipentenem lub *dl*-limonenem.



Rysunek 3. Enancjomery limonenu
Figure 3. Limonene enantiomers

Limonen jest bezbarwną, oleistą cieczą o temperaturze wrzenia w zakresie 176–177°C i gęstości wynoszącej 0,84 g/cm³ w temperaturze 25°C, rozpuszczalną w typowych rozpuszczalnikach organicznych i bardzo słabo w wodzie (rozpuszczalność limonenu w wodzie w temperaturze 25°C wynosi 0,15 mmol/dm³ [4]). Jest to związek wonny, przy czym jego enancjomery różnią się zapachem. (+)-Limonen ma zapach określany jako cytrusowy, natomiast (–)-limonen ma zapach charakterystyczny dla drzew i krzewów iglastych.

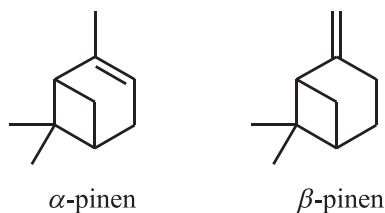
Limonen jest związkiem pochodzenia naturalnego, szeroko rozpowszechnionym w świecie roślin jako składnik olejków eterycznych. Jego obecność stwierdzono w blisko 300 gatunkach roślin, przy czym izomer prawoskrętny występuje znacznie częściej niż lewoskrętny. (+)-Limonen jest przede wszystkim składnikiem olejków z roślin z gatunków *Citrus*, przy czym olejki pozyskiwane ze skórek owoców poszczególnych gatunków różnią się jego zawartością, która może się wahać w granicach 32–98% [5]. Najwięcej (+)-limonenu zawierają olejki ze skórek pomarańczy słodkiej i gorzkiej oraz grejfruta, gdzie stanowi on ponad 90%, podczas gdy jego zawartość w olejku ze skórek cytryny i mandarynek wynosi 60–70%. (+)-Limonen jest również składnikiem olejków z wielu roślin zielnych, głównie ziół i roślin przyprawowych, np. olejku z nasion kminku, kopru, selera i gałki muszkatołowej [6]. (–)-Limonen jest mniej rozpowszechnionym izomerem limonenu. Występuje on głównie w roślinach z gatunku *Mentha* oraz olejkach z drzew iglastych [7]. Naturalne olejki roślinne, w celu pozyskania limonenu oraz innych terpenów i terpenoidów w postaci czystej, rozdziela się na drodze rektyfikacji, chromatograficznie bądź przez ekstrakcję, np. dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym [8].

1.1. OTRZYMYWANIE LIMONENU

Występowanie enancjomerycznie czystego (+)-limonenu w skórkach cytrusów powoduje, że znaczne ilości tego związku otrzymuje się jako produkt uboczny w procesie pozyskiwania soków z tych owoców. Duże ilości głównie racemicznego limonenu zawiera również terpentyna, czyli frakcja lotna żywicy balsamicznej, pozyskiwana z żywych drzew iglastych, oraz produkty chemicznego przerobu drewna, tzw. terpentyny ekstrakcyjne otrzymywane z drzew martwych oraz odpadów drzewnych. Bogate w dipenten i inne terpeny ługi są też produktem ubocznym przemysłu papierniczego, powstającym w procesie bielenia i delignifikacji ścieru drzewnego [9, 10].

W dobie recyklingu zastosowanie zyskuje metoda otrzymywania *dl*-limonenu na drodze próżniowej pirolizy zużytych opon samochodowych. Powstaje on w tym procesie jako produkt termicznego rozkładu poliizoprenu, w warunkach zmniejszonego ciśnienia (20 kPa) i w temperaturze 440–510°C [11, 12].

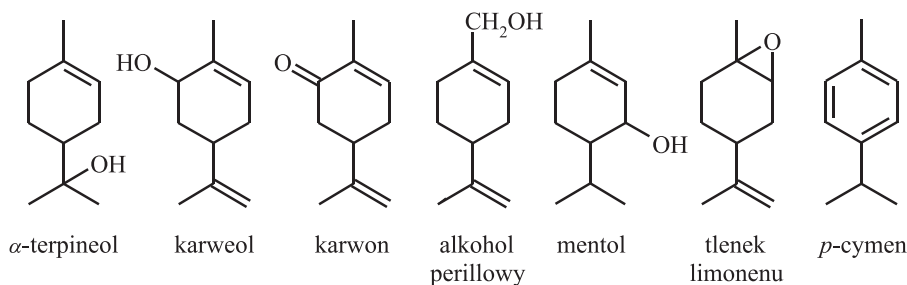
Limonen jest jednym z głównych produktów izomeryzacji najtańszego i najłatwiej dostępnego ze wszystkich terpenów – pinenu, przy czym substratem może być zarówno α -, jak i β -pinen (Rys. 4). Proces ten zachodzi pirolitycznie lub katalitycznie, w fazie ciekłej lub gazowej, z zastosowaniem katalizatorów o właściwościach stałych kwasów (amorficznych glinokrzemianów lub zeolitów) [13–15].



Rysunek 4. Struktura α - i β -pinenu
Figure 4. Structures of α - and β -pinene

1.2. ZASTOSOWANIE LIMONENU I JEGO POCHODNYCH

Konsekwencją dostępności dużych ilości limonenu otrzymywanego ze źródeł odnawialnych jest zainteresowanie nim zarówno chemików, jak i biotechnologów, jako substratem do syntezy innych związków chemicznych, zwłaszcza posiadających ten sam szkielet węglowy. Są nimi jego utlenione pochodne, takie jak: α -terpineol, karweol, karwon, alkohol perillowy, mentol i tlenek limonenu oraz terpenoid powstający na drodze odwodornienia limonenu – *p*-cymen (Rys. 5).

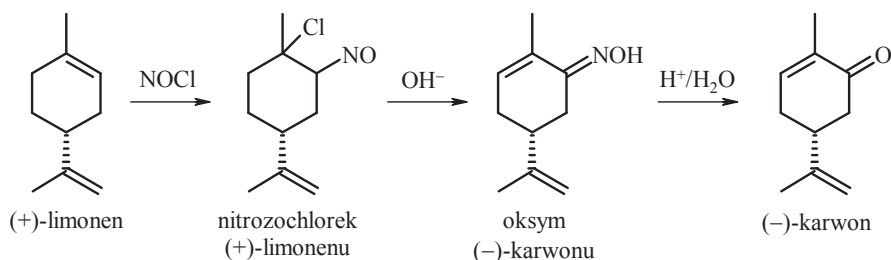


Rysunek 5. Ważniejsze pochodne limonenu o znaczeniu komercyjnym
Figure 5. Important limonene derivatives of a high commercial value

Wszystkie te związki są o wiele cenniejsze niż limonen – cena karwonu oraz mentolu przewyższa cenę limonenu trzydziestokrotnie, a różnica cenowa pomiędzy limonem a alkoholem perillowym jest jeszcze, co najmniej, o rząd większa [16]. Są one (oprócz epoksydu) składnikami olejków eterycznych, pozyskiwanymi tradycyjnie poprzez rozdział, i mają zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym i spożywcym jako składniki kompozycji zapachowych do aromatyzowania kosmetyków, napojów i żywności [7]. Dodatkowo *p*-cymen jest stosowany do produkcji *p*-krezolu [17]. Tlenek limonenu, jak większość oksiranów, związek bardzo reaktywny, stosowany jest w syntezie bardziej skomplikowanych struktur, np. składników leków [18, 19] oraz biodegradowalnych polimerów [20].

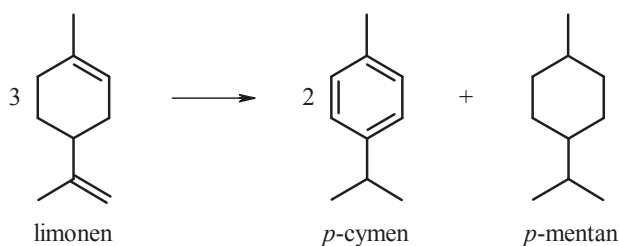
Do początku lat pięćdziesiątych XX wieku zastosowanie limonenu jako substratu do syntezy innych związków było ograniczone. Wówczas opracowano metodę konwersji (+)-limonenu do (–)-karwonu (Rys. 6), głównego składnika olejku miętowego, stosowanego do aromatyzowania napojów, słodczy, produktów do higieny jamy ustnej i gum do żucia [7]. Polega ona na selektywnej addycji chlorku nitrozyłu do wiązania podwójnego w pierścieniu limonenu, zachodzącej w ciekłym dwutlenku siarki w temperaturze -70°C [21]. (+)-Nitrozochlorek limonenu otrzymywano również poprzez działanie gazowym azotanem(III) etylu i wilgotnym chlorowodem w temperaturze -5°C na etanolowy roztwór limonenu [22] lub wodnym roztworem chlorowodoru i azotanu(III) sodu w temperaturze 10°C na roztwór limonenu w propan-2-olu [23]. Nitrozochlorek ulega dehydrohalogenacji dając oksym karwonu poddany działaniu pirydyny w środowisku acetonu [21, 22] lub mocznika [21] czy dimetyloformamidu [23] w środowisku propan-2-olu. Hydroliza oksymu prowadzi z kolei do (–)-karwonu. Aby zapobiec izomeryzacji lub racemizacji produktu, prowadzi się ją w rozcieńczonym kwasie siarkowym(VI) [21, 22] lub kwasie szczawiowym [22], oddestylowując na bieżąco tworzący się (–)-karwon. Na drodze takich samych przemian chemicznych, lecz wychodząc z (–)-limonenu, można otrzymać (+)-karwon, główny składnik olejku kminkowego i koperkowego, stosowany w rolnictwie jako inhibitor kiełkowania ziemniaków [24]. Ta wieloetapowa metoda, obejmująca stosowanie chlorku nitrozyłu i powstawanie chlorowodoru, nie odpowiada wymaganiom zielonej chemii. Wada ta dotyczy również innych metod

otrzymywania karwonu z limonenu, opartych na jego utlenianiu związkami chromu(VI) [25–28]. Stąd podejmuje się wiele prób mających na celu otrzymanie karwonu na drodze katalitycznego utleniania limonenu, z wykorzystaniem przyjaznych środowisku utleniaczy, takich jak: tlen cząsteczkowy, powietrze, nadtlenek wodoru oraz wodoronadtlenki organiczne.



Rysunek 6. Przemysłowy proces otrzymywania karwonu z limonenu
 Figure 6. An industrial method of carvone production from limonene

Znaną od dawna reakcją limonenu jest jego dysproporcjonowanie prowadzące do mieszaniny *p*-cymenu i *p*-mentanu w stosunku molowym 2:1 (Rys. 7) [29, 30]. Zwiększenie selektywności do *p*-cymenu do ponad 90% osiągnięto dzięki zastosowaniu katalizatora palladowego naniesionego na krzemionkę [31, 32]. Podobne rezultaty osiągnięto z zastosowaniem promowanego jonami ceru(III) palladu na nośniku zeolitytowym [33].



Rysunek 7. Dysproporcjonowanie limonenu
 Figure 7. Limonene disproportionation

Odkryty w drugiej połowie XIX wieku związek pomiędzy budową izoprenu i limonenu (Rys. 1) zwrócił uwagę na możliwość zastosowania terpenów jako źródła izoprenu do produkcji kauczuku syntetycznego. Pirolizę limonenu prowadzono w temperaturze 450°C, pod ciśnieniem atmosferycznym [34] lub pod zmniejszonym ciśnieniem [35], stosując rozżarzony drut nichromowy lub wolframowy, jako źródło ciepła. Badania te zaowocowały wdrożeniami w przemyśle [30].

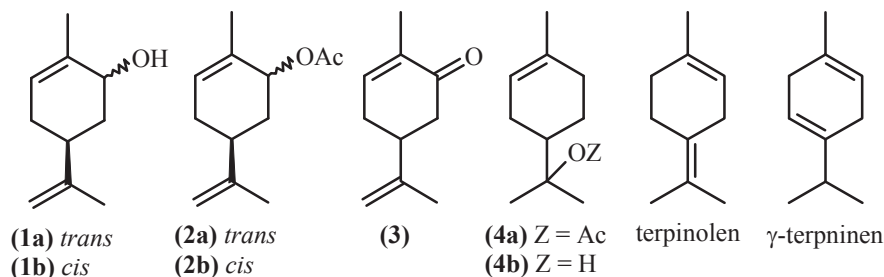
Limonen jest szeroko stosowany również jako monomer do syntezy żywic węglowodorowych, charakteryzujących się doskonałymi właściwościami spajającymi [36].

Istnieje pewna grupa zastosowań limonenu nie obejmujących wykorzystania go jako substratu do syntezy innych związków. Jest między innymi używany jako biodegradowalny, przyjazny środowisku rozpuszczalnik przemysłowy, stosowany do odfuszczenia części maszyn oraz jako rozpuszczalnik do farb i żywic [37–39]. Limonen, tak jak produkty jego utlenienia, jest składnikiem kompozycji zapachowych do aromatyzowania kosmetyków, żywności, napojów i środków czystości [7, 40]. Poza tym charakteryzuje się niską toksycznością u ssaków, a wysoką u owadów, ma właściwości antygrzybicze i antibakteryjne [41], więc jest wykorzystywany w preparatach stosowanych w rolnictwie i weterynarii, jako insektycyd i repelent [42, 43].

2. METODY UTLENIANIA LIMONENU TLENEM CZĄSTECZKOWYM

2.1. UKŁAD WACKERA

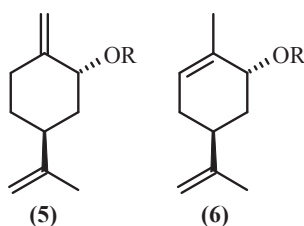
Reakcje utleniania limonenu układem Wackera zachodzą w temperaturze 25–80°C, pod ciśnieniem tlenu równym 1 atm. Utlenianie limonenu klasycznym układem Wackera, tj. układem $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ w lodowatym kwasie octowym, prowadzi do mieszaniny produktów. W układzie tym limonen ulega kilku konkurencyjnym reakcjom: utlenianiu w pozycji alilowej w pierścieniu, prowadzącemu do *trans*-karweolu (**1a**), octanu karwyli (**2a**) i (**2b**) oraz karwonu (**3**), przyłączaniu wody lub kwasu octowego do wiązania podwójnego w grupie izopropenylowej, skutkującym powstaniem octanu α -terpinylu (**4a**) i α -terpineolu (**4b**), oraz izomeryzacji do terpinolenu i γ -terpinenu (Rys. 8). Z powodu niskiej rozpuszczalności PdCl_2 w środowisku reakcji stosuje się dodatek chlorku litu, w celu wytworzenia w układzie lepiej rozpuszczalnego kompleksu palladu (Li_2PdCl_4), a tym samym polepszenia warunków transportu masy [44, 45].



Rysunek 8. Produkty utleniania limonenu układem Wackera oraz jego izomeryzacji
Figure 8. Products of limonene isomerization and oxidation by Wacker system

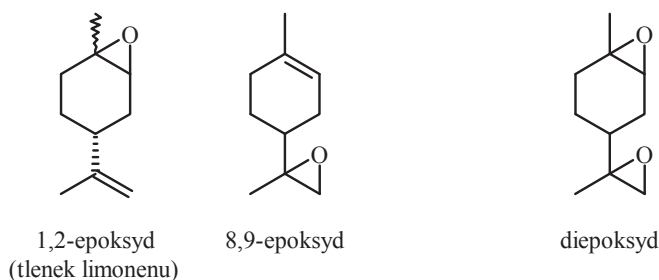
Utlenianie limonenu katalizowane układem $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{NaOAc}/\text{O}_2$ w kwasie octowym daje głównie octany karwyłu (**2a**) i (**2b**) [46]. Zastąpienie CuCl_2 i NaOAc przez odpowiednio: $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ i LiCl powoduje znaczne zwiększenie selektywności do (**2a**) kosztem (**2b**), który prawie całkowicie zanika. Do mieszaniny produktów utlenienia prowadzi natomiast układ $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{benzochinon}/\text{M}(\text{OAc})_2/\text{O}_2$, gdzie $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$, w kwasie octowym, przy czym ich ilości zależą od rodzaju metalu w zastosowanej soli [47].

Utlenianie limonenu układem $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{benzochinon}/\text{PTSA}/\text{O}_2$, gdzie PTSA – kwas *p*-toluenosulfonowy, w alkoholach alifatycznych, takich jak metanol, etanol, alkohol izopropylowy czy *tert*-butylowy, pozwala na wprowadzenie grupy alkoksylowej, pochodzącej od alkoholu, do pierścienia limonenu w pozycji allilowej, prowadząc do jego eteryfikacji (alkoksylicacji) [46, 48]. PTSA jako mocny kwas ułatwia utlenianie metalicznego palladu przez benzochinon, przez co zapobiega jego wytrącaniu i znacząco przyspiesza reakcję. Etery (**5**) i (**6**) (Rys. 9) to jedyne produkty reakcji, przy czym (**5**) jest produktem głównym, otrzymywanym z selektywnością wynoszącą ponad 90%.



Rysunek 9. Produkty eteryfikacji limonenu, gdzie $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$
 Figure 9. Products of limonene alkoxylation, where $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$

Utlenianie limonenu tlenem cząsteczkowym następuje także z zastosowaniem heterogenizowanego układu Wackera, przy czym immobilizacja może dotyczyć albo wyłącznie palladu, utlenianego w takim wypadku przez CuCl_2 rozpuszczony w środowisku reakcji, albo zarówno palladu, jak i odpowiedzialnych za jego utlenianie jonów miedzi(II). To drugie rozwiązanie zastosowano w wypadku immobilizacji katalizatora Wackera na nośniku hydrotalkitowym. I tak: pallad immobilizowany na zawierającym jony miedzi(II) hydrotalkicie katalizuje utlenianie limonenu tlenem cząsteczkowym, w temperaturze 80°C , bez udziału rozpuszczalnika, przy czym substratem może być albo czysty limonen, albo olejek pomarańczowy [49, 50]. Tak katalizowana reakcja utleniania limonenu prowadzi do kilku produktów otrzymywanych w zbliżonych ilościach. Są nimi produkty epoksydacji limonenu: 1,2-epoksylimonen, 8,9-epoksyimonen i 1,2,8,9-diepoksyimonen (Rys. 10) oraz produkty utleniania w pozycji allilowej w pierścieniu: *trans*- i *cis*-karweol (**1a**) i (**1b**) oraz karwon (**3**) (Rys. 8).

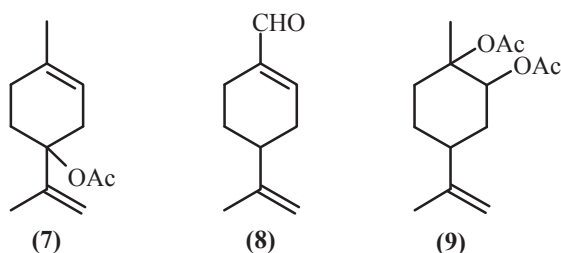


Rysunek 10. Produkty epoksydacji limonenu
Figure 10. Products of limonene epoxidation

Heterogenicznym wariantem układu Wackera jest także kompozyt palladu i krzemionki, przy czym zredukowany pallad jest utleniany przez rozpuszczony w środowisku reakcji CuCl_2 [51]. Reakcja zachodzi w kwasie octowym w obecności chlorku litu i prowadzi do tych samych związków jak w przypadku analogicznego układu homogenicznego [45].

2.2. KATALIZATORY ZAWIERAJĄCE KOBALT

Utlenianie limonenu tlenem cząsteczkowym, katalizowane octanem kobaltu(II) w środowisku kwasu octowego, w obecności jonów bromkowych prowadzi do mieszaniny karwonu (**3**), karweolu (**1a**) i (**1b**), octanów karwyli (**2a**) i (**2b**) (Rys. 8) oraz estru (**7**) (Rys. 11) [52]. Oprócz tego, w układzie powstają małe ilości perillaldehydu (**8**) oraz estru (**9**) (Rys. 11). W reakcji biorą udział rodnikowe związki przejściowe, a rolą jonów bromkowych jest odrywanie atomu wodoru od cząsteczki substratu.



Rysunek 11. Produkty uboczne utleniania limonenu tlenem cząsteczkowym katalizowanego układem $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Br}^-$
Figure 11. By-products of limonene oxidation by dioxygen catalyzed by $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Br}^-$ system

Utlenianie limonenu tlenem cząsteczkowym może być katalizowane chlorkiem kobaltu(II) [53]. Reakcja zachodzi w acetonitrylu bez konieczności stosowania dodatku jonów bromkowych i prowadzi do trzech głównych produktów: tlenku limonenu (Rys. 10), karwonu (**3**) i karweolu (**1a**) i (**1b**) (Rys. 8). Wiązanie podwójne

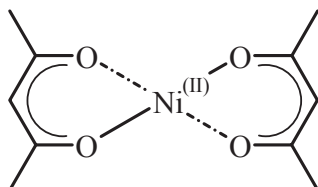
w pierścieniu substratu jest bardziej podatne na epoksydację, o czym świadczy uzyskanie dziesięciokrotnie mniejszych ilości 8,9-epoksydu, w porównaniu z 1,2-epoksydem (Rys. 10).

Mieszanina tych samych pochodnych limonenu powstaje w wyniku jego utleniania tlenem cząsteczkowym, katalizowanego heterogenicznymi układami zawierającymi kobalt. Są nimi kompozyt kobaltu i krzemionki [54] oraz ferryt (Fe_3O_4) zawierający jony kobaltu [55]. Reakcje utleniania limonenu z udziałem tych katalizatorów zachodzą w temperaturze 60°C , bez konieczności stosowania rozpuszczalnika. Z kolei sprężone powietrze utlenia limonen w obecności polioksovanadanu zawierającego jony kobaltu, przy czym głównym produktem procesu jest karwon, otrzymywany z selektywnością wynoszącą 50% [56]. Reakcja ta zachodzi w acetonitrylu w temperaturze 80°C . Karwon nie tworzy się przez bezpośrednie utlenienie substratu, lecz przez stadium epoksydu (niestabilny w warunkach reakcji tlenek limonenu izomeryzuje do karweolu, który z kolei utleniany jest do karwonu).

2.3. UKŁADY TYPU MUKAIYAMA

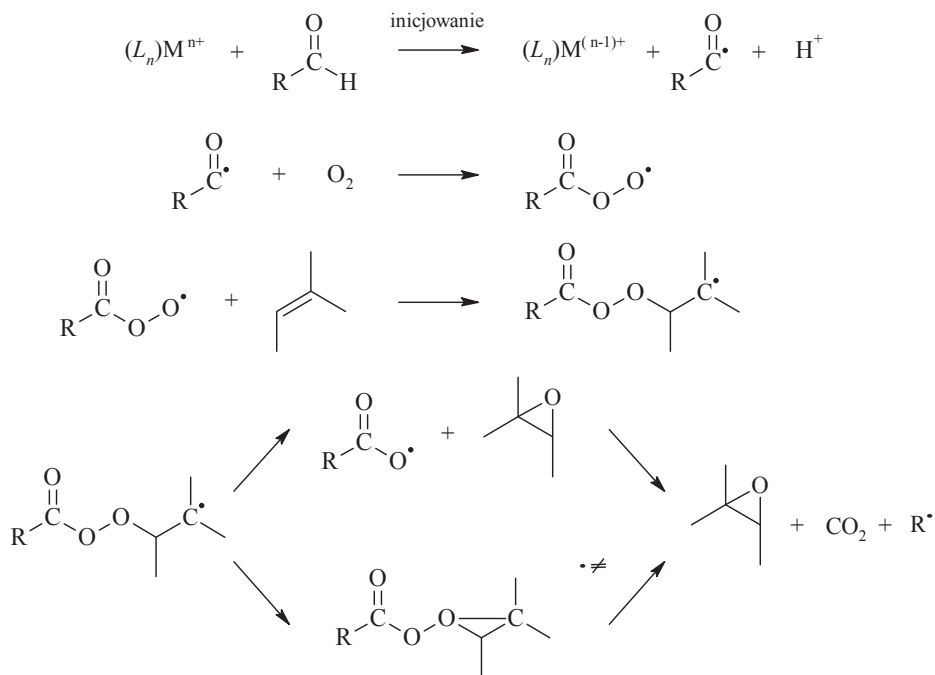
Duża grupa badań nad utlenianiem związków organicznych tlenem cząsteczkowym dotyczy reakcji katalizowanych układami złożonymi z kompleksu metalu oraz związku karbonylowego, nazywanych układami Mukaiyama. W reakcji kompleksu metalu używa się w ilościach katalitycznych, kilkukrotnie mniejszych niż związku karbonylowego w porównaniu z ilością substratu. Reakcje te zachodzą w temperaturze pokojowej, przy zastosowaniu tlenu cząsteczkowego, pod ciśnieniem atmosferycznym i w wypadku alkenów, prowadzą głównie do epoksydacji wiązania podwójnego [57, 58].

Zastosowanie układu Mukaiyama, którego jednym z wariantów jest kombinacja acetyloacetonianu niklu(II) (Rys. 12) oraz rozgałęzionego aldehydu alifatycznego (2-metylopropanalu), prowadzi w przypadku limonenu głównie do epoksydacji wiązania podwójnego w pierścieniu. Po niemal całkowitym przereagowaniu limonenu monoepoksyd ulega następczemu utlenieniu do diepoksydu. Obserwowano również tworzenie się niewielkich ilości 8,9-epoksyylimonenu [59].

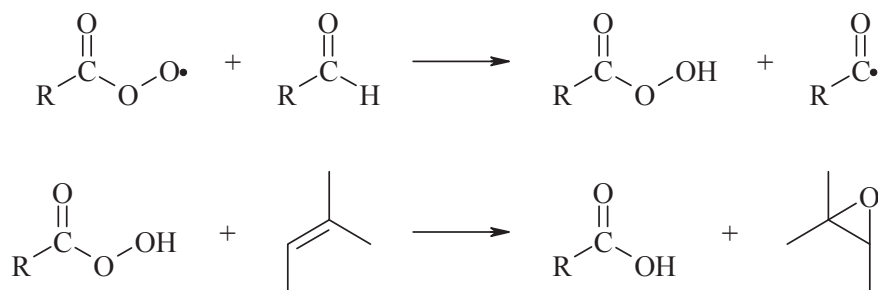


Rysunek 12. Struktura acetyloacetonianu niklu(II)
Figure 12. A structure of nickel(II) acetylacetonate

Doświadczenia mające na celu wyjaśnienie charakteru procesów zachodzących w tych układach doprowadziły do dwóch koncepcji, przy czym okazało się, że każda z nich ma swój wkład w tworzenie się produktów epoksydacji. Zgodnie z mechanizmem rodnikowym (Rys. 13), głównym czynnikiem odpowiedzialnym za epoksydację alkenu jest rodnik acyloнадтlenkowy, powstający przez połączenie cząsteczki tlenu z rodnikiem acylowym, tworzącym się z aldehydu na etapie inicjowania procesu rodnikowego. W trakcie reakcji epoksydacji rodnik acyloнадтlenkowy zostaje zredukowany do rodnika karboksylowego, który z kolei łatwo ulega rozkładowi do rodnika alkilowego i dwutlenku węgla. Mniejsza część epoksydu powstaje natomiast na drodze alternatywnego mechanizmu, zakładającego tworzenie się *in situ* nadkwasu stanowiącego czynnik utleniający alken (Rys. 14).

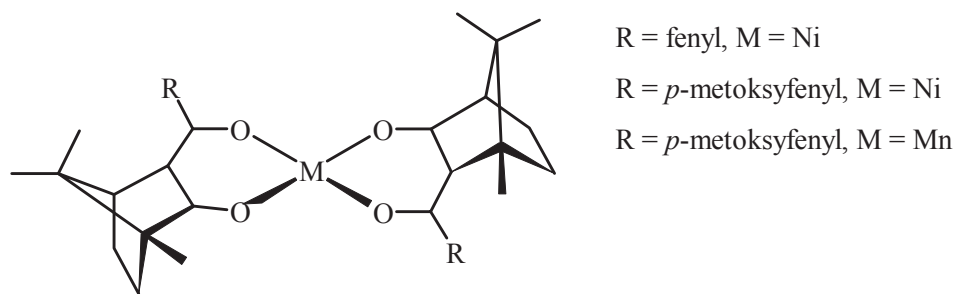


Rysunek 13. Mechanizm rodnikowy epoksydacji limonenu w warunkach Mukaiyama
 Figure 13. A radical mechanism of limonene epoxidation under Mukaiyama's conditions



Rysunek 14. Mechanizm epoksydacji w warunkach Mukaiyama zakładający tworzenie się *in situ* nadkwasu
 Figure 14. A mechanism of an epoxidation under Mukaiyama's conditions assuming *in situ* peracid formation

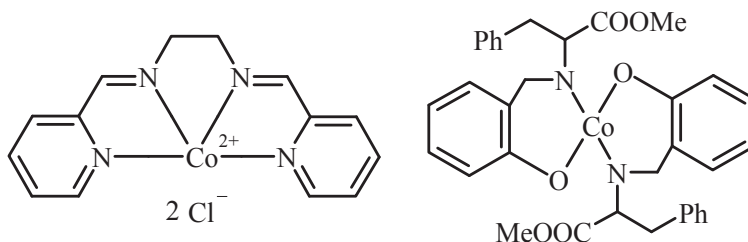
W celu poprawy stereoselektywności procesu, epoksydację limonenu realizowano również z zastosowaniem kompleksu chiralnego β -diketonianu z niklem(II) i manganem(II) (Rys. 15) [60]. Okazało się, że stosunek ilości izomerów *trans/cis* tlenku limonenu jest taki sam w przypadku wszystkich zastosowanych kompleksów (bez względu na rodzaj liganda oraz metalu przejściowego) i wynosi 3:2. Ponadto, jest on taki sam, jak w wypadku katalizy niepodstawionym, achiralnym acetyloacetonianem. Jest to zgodne z oboma mechanizmami proponowanymi dla epoksydacji Mukaiyama (Rys. 13 i 14), gdyż zakładają one, że jedyną rolą kompleksu metalu jest inicjowanie rozpadu rodnikowego aldehydu i że nie bierze on bezpośredniego udziału w przenoszeniu tlenu do alkeny.



Rysunek 15. Chiralny kompleks acetyloacetonianu
 Figure 15. A chiral acetylacetonate complex

Epoksydację limonenu katalizuje również heterogenizowany układ Mukaiyama, w którym kompleks acetyloacetonianu związany z nośnikiem polimerowym, przy czym najlepsze efekty uzyskano stosując w tym celu polibenzimidazol [61]. Szybkość i wydajność tak katalizowanej reakcji są większe niż w przypadku prowadzonej w identycznych warunkach reakcji w fazie homogenicznej. Głównym produktem jest tlenek limonenu (*trans/cis* = 3/2), a ubocznym 8,9-epoksyd, a także, przy długim czasie prowadzenia reakcji, diepoksyd. Obserwowano również powstawanie niewielkich ilości karweolu.

Epoksydacja limonenu tlenem cząsteczkowym może być realizowana układami złożonymi z innego niż acetyloacetonianowy kompleksu metalu przejściowego, związku karbonylowego i tlenu cząsteczkowego, w warunkach takich samych jak dla układu Mukaiyama (temperatura pokojowa, ciśnienie tlenu równe 1 atm, katalityczne ilości kompleksu metalu i nadmiar związku karbonylowego w stosunku do substratu). Aktywność katalityczną w takich warunkach wykazują np. kompleksy kobaltu z ligandami typu zasad Schiffa (Rys. 16). Reakcje zachodzą w acetonitrylu, w obecności 2-metylopropanalu i prowadzą wyłącznie do tlenku limonenu [62, 63]. Diepoksyd jest natomiast głównym produktem prowadzonej w tych samych warunkach reakcji katalizowanej porfirynowymi kompleksami kobaltu [64, 65].



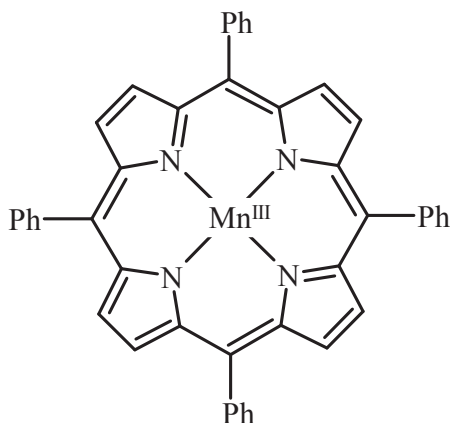
Rysunek 16. Struktury kompleksów kobaltu katalizujących utlenianie limonenu tlenem cząsteczkowym, w obecności rozgałęzionego alifatycznego aldehydu

Figure 16. Structures of cobalt complexes catalyzing the oxidation of limonene by dioxygen in the presence of a branched aliphatic aldehyde

Epoksydację limonenu sprężonym powietrzem katalizuje układ złożony z zawierających kobalt i mangan sit molekularnych oraz benzaldehydu [66]. Rolą jonów manganu(III) i kobaltu(III) jest, jak przypadku mechanizmu postulowanego dla układu Mukaiyama (Rys. 13), inicjowanie reakcji rodnikowej poprzez oderwanie protonu od benzaldehydu. Powstające z benzaldehydu rodniki benzoilowe, a następnie, po przyłączeniu tlenu, również benzoilonadtlenkowe, reagują z limonem z wytworzeniem 1,2-epoksyliimonenu (produkt główny) oraz małych ilości karwonu i karweolu.

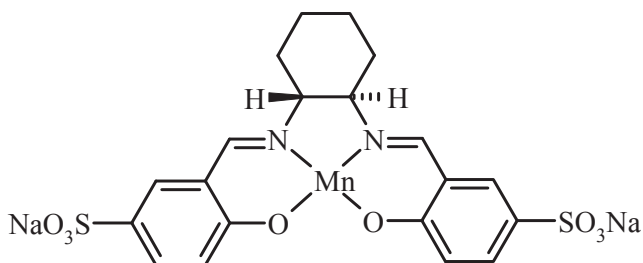
Epoksydacja limonenu tlenem cząsteczkowym może być również katalizowana dostępnym w handlu i niedrogim dwuwodnym octanem manganu(III) $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ [67]. Zachodzi ona w obecności 2,2-dimetylopropanalu w nadfluoro-2-butyloctanohydrofuranie jako rozpuszczalniku zapewniającym bardzo dobrą rozpuszczalność tlenu cząsteczkowego.

Bardzo wysoką aktywność w procesie utleniania limonenu tlenem cząsteczkowym w temperaturze pokojowej wykazuje kompleks manganu z tetrafenyloporfiryń [Mn^{III}(TPP)] (Rys. 17), w obecności 2-metylopropanalu w dichlorometanie bądź toluenie [68]. Tak katalizowana reakcja prowadzi wyłącznie do tlenku limonenu, podczas gdy elektrochemiczne utlenianie limonenu tlenem cząsteczkowym, katalizowane Mn^{III}(TPP) w obecności imidazolu i kwasu octowego, daje mieszaninę 1,2-epoksyliimonenu i 8,9-epoksyliimonenu w stosunku molowym 9:1 [69].



Rysunek 17. Struktura kompleksu TPP porfiryny z manganem(III)
 Figure 17. A structure of TPP porphyrin complex with manganese(III)

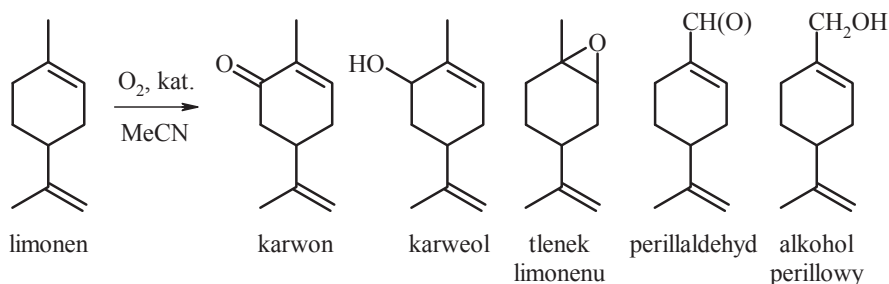
Epoksydację limonenu prowadzono również z zastosowaniem wolnych i immobilizowanych kompleksów pochodnych salenu z manganem (Rys. 18) oraz żelazem i kobaltem, przy czym do zapewnienia przebiegu procesu utleniania konieczna jest również obecność rozgałęzionego alifatycznego aldehydu. Kompleksy salenu immobilizowano na nośnikach nieorganicznych, takich jak modyfikowany krzemionkowy materiał mezoporowaty SBA-15 [70–72], warstwowy podwójny wodorotlenek magnezu i glinu [73–75] oraz modyfikowane zeolity [76, 77]. Głównym produktem tak katalizowanych reakcji jest izomer *cis* tlenku limonenu, otrzymywany z nadmiarem diastereoizomerycznym 30–40%, który może być zwiększony do 55% przez dodatek katalitycznych ilości *N*-metyloimidazolu.



Rysunek 18. Struktura kompleksu sulfonowanego salenu z manganem(III)
 Figure 18. A structure of sulphonated salen and manganese(III) complex

2.4. KATALIZA KOMPLEKSAMI METALI PRZEJŚCIOWYCH Z 2,2'-BIPIRYDYLEM W ŚRODOWISKU ACETONITRYLU

Labilne kompleksy żelaza(II i III) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_{\text{MeCN}}^{2+}$ oraz $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{MeCN}}^{3+}$ w środowisku acetonitrylu aktywują tlen cząsteczkowy w procesie utleniania limonenu [78]. Katalizowane przez nie reakcje zachodzą w temperaturze pokojowej, z udziałem tlenu cząsteczkowego lub powietrza pod ciśnieniem równym 1 atm. Utlenianie limonenu tlenem cząsteczkowym katalizowane $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_{\text{MeCN}}^{2+}$ oraz $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{MeCN}}^{3+}$ prowadzi do karwonu i karweolu jako produktów utleniania grupy metylenowej w pozycji alilowej w pierścieniu substratu, tlenku limonenu jako produktu epoksydacji endocyklicznego wiązania podwójnego oraz perillaldehydu i niewielkich ilości alkoholu perillowego jako produktów utleniania grupy metylenowej limonenu (Rys. 19).



Rysunek 19. Produkty utleniania limonenu tlenem cząsteczkowym katalizowanego kompleksami żelaza(II i III) oraz manganu(II) z 2,2'-bipirydylem w środowisku acetonitrylu

Figure 19. Products of limonene oxidation by dioxygen catalyzed by iron(II, III) and manganese(II) complexes with 2,2'-bipyridine in acetonitrile

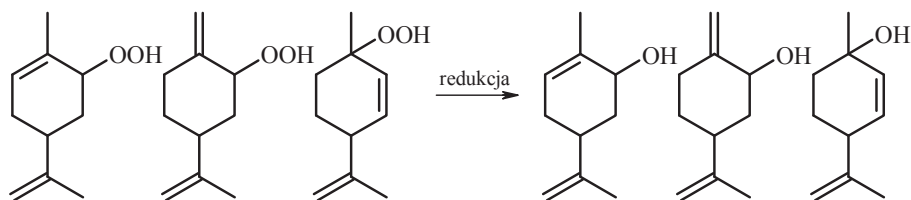
Wykazano, że pierwszym etapem utleniania limonenu tlenem cząsteczkowym katalizowanego kompleksami żelaza(III) jest ich redukcja przez substrat do odpowiednich kompleksów żelaza(II), i to te ostatnie są efektywnymi katalizatorami procesu utleniania.

Chociaż w literaturze brak jest doniesień na temat aktywacji tlenu cząsteczkowego przez kompleksy manganu(II) z 2,2'-bipirydylem $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_{\text{MeCN}}^{2+}$ w nieobecności czynników redukujących, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_{\text{MeCN}}^{2+}$ w środowisku acetonitrylu katalizuje utlenianie limonenu tlenem cząsteczkowym lub powietrzem w temperaturze pokojowej [79]. Ponadto, uzyskane wydajności są kilkukrotnie wyższe niż otrzymane w analogicznych warunkach, w obecności kompleksów żelaza(II i III).

2.5. METODY FOTOCHEMICZNE

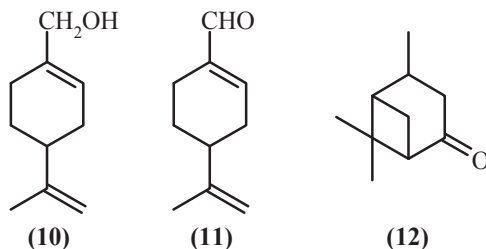
Jedną z metod utleniania fotochemicznego jest zastosowanie fotosensybilizatorów, czyli związków, które po naświetleniu światłem widzialnym przekształcają tlen

w stanie podstawowym w łatwo wchodzący w reakcje ze związkami organicznymi tlen singletowy. Limonen utleniano z zastosowaniem znanych fotosensybilizatorów, którymi są barwniki, takie jak róż bengalski [80–82] i tiazyna [81] (wolne i wbudowane w polimer lub zeolit), pochodne antracenu [83], a także (rzadziej stosowane) fullereny [82]. Produktem reakcji limonenu z tlenem singletowym jest mieszanina jego wodoronadtlenków, które zredukowane trifenylfosfiną dają odpowiednie alkohole (Rys. 20). Niezredukowane wodoronadtlenki, pozostawione przez dłuższy czas, ulegają samorzutnemu rozpadowi z wytworzeniem złożonej mieszaniny produktów utleniania.



Rysunek 20. Struktury wodoronadtlenków limonenu oraz odpowiednich alkoholi
Figure 20. Structures of limonene hydroperoxides and respective alcohols

Fotocemiczne utlenianie można prowadzić też w obecności związków nazywanych fotokatalizatorami, np. ZnO lub TiO_2 , które po naświetleniu światłem o długości fali mniejszej niż 380–400 nm wytwarzają w obecności tlenu cząsteczkowego (lub nadtlenku wodoru) całą gamę reaktywnych form tlenu, np. tlen atomowy i singletowy, rodniki hydroksylowe i wodoronadtlenkowe. Reakcja fotocemicznego utleniania limonenu, w obecności ZnO, daje mieszaninę wodoronadtlenków oraz innych utlenionych pochodnych (alkoholi, aldehydów, ketonów) [80]. Z kolei proces fotoutleniania limonenu, prowadzony w obecności metalizowanych i niemetalizowanych komercyjnie dostępnych porfiryn, prowadzi do karwonu jako produktu głównego [84–86]. Choć porfiryny są znanymi fotosensybilizatorami, okazało się, że w procesie utleniania limonenu w danych warunkach wykazują również aktywność fotokatalityczną. Oprócz karwonu, w układzie powstają również inne pochodne limonenu, takie jak 1,2-epoksyd, karweol, alkohol perillowy (**10**), perillaldehyd (**11**) oraz werbenon (**12**) (Rys. 21).



Rysunek 21. Produkty uboczne fotoutleniania limonenu, zachodzącego w obecności tlenu cząsteczkowego i katalizowanego porfirynami

Figure 21. By-products of limonene oxidation in the presence of oxygen and catalyzed by porphyrins

3. UTLENIANIE LIMONENU NADTLENKIEM WODORU

Kolejnym po tlenie cząsteczkowym najkorzystniejszym ze względów ekologicznych utleniaczem jest nadtlenek wodoru, gdyż jak w wypadku tlenu, produktem jego redukcji jest woda. Aktywacja nadtlenu wodoru w procesach utleniania zachodzi zazwyczaj w obecności katalizatora zawierającego metal przejściowy i prowadzi, w przypadku alkenów, głównie do ich epoksydacji.

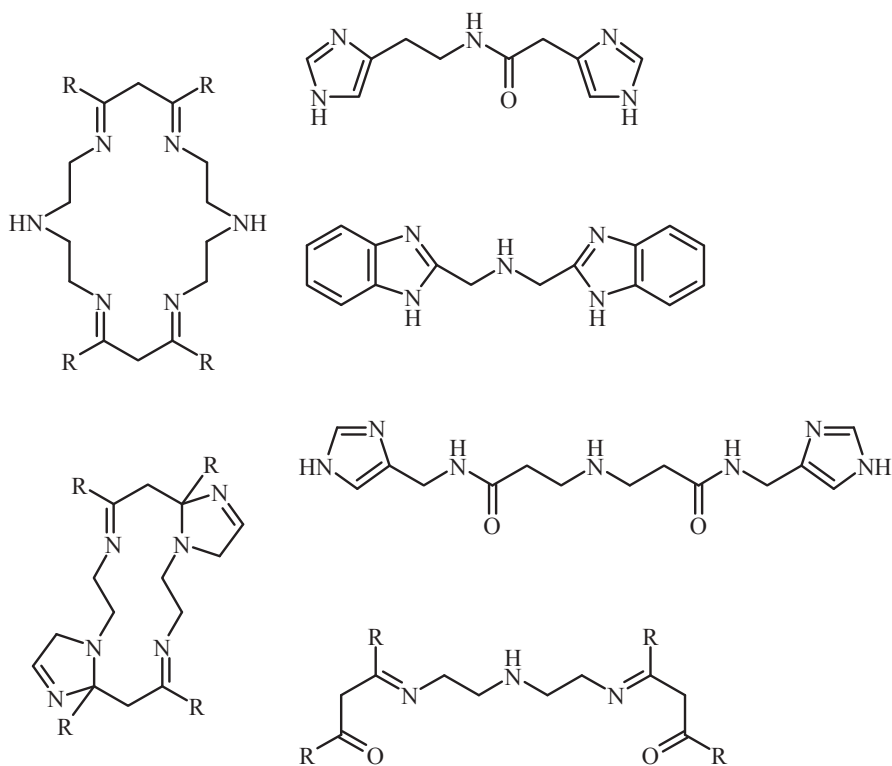
Dostępny w handlu roztwór nadtlenu wodoru to najczęściej 30–35% roztwór wodny, co sprawia, że rozpuszczalnik, w którym prowadzony jest proces utleniania, musi dobrze mieszać się z wodą (acetonitryl, metanol). Drugim rozwiązaniem jest prowadzenie reakcji w układzie dwufazowym, gdzie pierwszą jest faza organiczna, zawierająca substrat i katalizator, a drugą fazą wodna zawierająca utleniacz. Niektóre katalizatory utleniania posiadają, oprócz aktywności utleniającej, także aktywność kwasową typu Lewisa (np. polioksometalany), co w połączeniu z obecnością wody w układzie sprawia, że powstający epoksyd może łatwo ulegać hydrolizie z wytworzeniem diolu. Diol może też powstawać na skutek addycji nadtlenu wodoru do wiązania podwójnego limonenu (hydroksylacja limonenu). Stężone roztwory nadtlenu wodoru, a zwłaszcza bezwodny nadtlenek wodoru, są niestabilne podczas przechowywania, a w kontakcie ze związkami organicznymi wykazują właściwości wybuchowe. Dlatego, gdy istnieje konieczność prowadzenia procesu w warunkach bezwodnych, stosuje się addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem. Możliwa jest również ekstrakcja nadtlenu wodoru do rozpuszczalnika organicznego, połączona z kolejnym jego osuszaniem [87].

Problemem w katalizowanym kompleksami metali przejściowych utlenianiu nadtlenkiem wodoru jest również jego dysproporcjonowanie do tlenu i wody, powodujące niekorzystne zmniejszenie wydajności zużycia utleniacza. Katalizują je, analogicznie do enzymu katalazy, stosowane jako katalizatory procesów utleniania kompleksy metali przejściowych [88]. Drugim czynnikiem przyspieszającym rozkład nadtlenu wodoru jest obecność w roztworze zasady (np. imidazolu), pełniącej funkcję kokatalizatora w reakcjach katalizowanych kompleksami manganu [89].

3.1. KATALIZA KOMPLEKSAMI MANGANU I ŻELAZA

Epoksydację limonenu z zastosowaniem nadtlenu wodoru (roztworu wodnego) jako donora tlenu katalizuje, podobnie jak w przypadku tlenu cząsteczkowego, wiele kompleksów metali przejściowych z ligandami typu zasad Schiffa. W przeważającej części są to kompleksy manganu, a procesy utleniania z ich udziałem zachodzą zazwyczaj w obecności stosowanego w ilościach stechiometrycznych dodatkowego związku, nazywanego kokatalizatorem. Rolą kokatalizatora jest ułatwienie heterolitycznego rozpadu nadtlenu wodoru oraz stabilizacja formy okso kompleksu metalu. Reakcje te przebiegają w temperaturze 25°C i prowadzą głównie do tlenku limonenu.

Kompleksy manganu(II) z makrocyklicznymi i acyklicznymi ligandami typu zasad Schiffa, przedstawionymi na Rysunku 22, katalizują utlenianie limonenu w warunkach homogenicznych. Ponadto, dobre właściwości katalityczne posiadają również kompleksy manganu(II) z pokazanymi na Rysunku 22 ligandami acyklicznymi, immobilizowane przez kowalencyjne związanie liganda z funkcjonalizowanym nośnikiem krzemionkowym. Reakcje te zachodzą w obecności octanu amonu jako kokatalizatora, w mieszaninie metanolu i acetonu (dodatek acetonu hamuje dysproporcjonowanie nadtlenuku wodoru) i prowadzą do tlenku limonenu (równomolowa mieszanina izomerów *cis* i *trans* w stosunku 1–1,3:1) oraz w około 7–20 razy mniejszych ilościach 8,9-epoksydu [90–94].



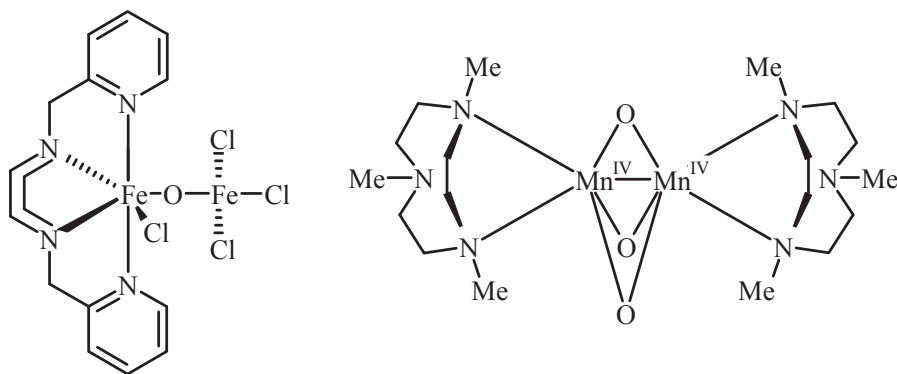
Rysunek 22. Oparte na zasadach Schiffa ligandy kompleksów manganu(II) aktywujących nadtlenek wodoru w procesie epoksydacji limonenu

Figure 22. Schiff base-based ligands of manganese(II) complexes activating hydrogen peroxide for limonene epoxidation

Kompleks salenu z manganem w rozpuszczalniku organicznym (mieszanina CH_3OH i CH_2Cl) lub w cieczy jonowej, w obecności imidazolu, katalizuje epoksydację limonenu za pomocą nadtlenuku wodoru, przy czym produktem jest 1,2-epoksyd [95]. Mieszanina monoepoksydów jest z kolei produktem epoksydacji limonenu nadtlakiem wodoru katalizowanej kompleksami porfiry z manganem(III). Reak-

cje te zachodzą w mieszaninie acetonitrylu i dichlorometanu lub etanolu albo dioksanu i wody, a także w wodnych roztworach środków powierzchniowo czynnych (środowisko micelarne) [96,97]. Kompleksy porfiryne manganu(III) w acetonitrylu zarówno homogeniczne, jak i immobilizowane w zeolicie Y, aktywują nadtlenek wodoru w obecności octanu amonu. Produktem tak katalizowanego utleniania limonenu jest mieszanina 1,2-epoksydu i 8,9-epoksydu w stosunku 2:1 [98].

Istnieje również mała grupa doniesień literaturowych dotyczących homogenicznej katalizy utleniania limonenu kompleksami metali przejściowych bez konieczności stosowania kokatalizatora (Rys. 23). Tak katalizowane reakcje utleniania limonenu zachodzą w acetonitrylu w temperaturze 25°C. Zastosowanie dwurdzeniowego kompleksu żelaza(III) prowadzi do karwonu, *cis*-karweolu oraz diepoksyimonenu [99], podczas gdy dwurdzeniowy kompleks manganu daje mieszaninę monoepoksydów i diepoksydu, przy czym konieczny jest niewielki dodatek kwasu octowego [100, 101].

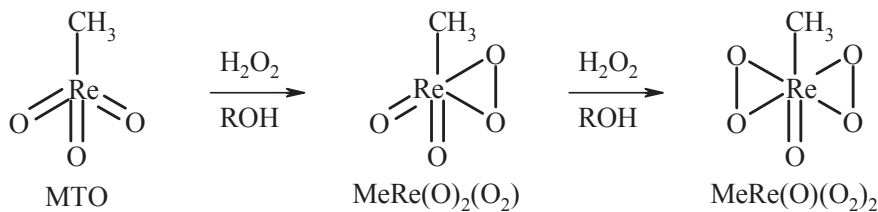


Rysunek 23. Struktura kompleksów katalizujących utlenianie limonenu bez udziału kokatalizatora
Figure 23. Structures of complexes catalyzing limonene oxidation without a co-catalyst

3.2. KATALIZA METYLOTRIOKSORENEM

Metylotrioksoren(VII) (CH_3ReO_3 , MTO) tworzy z nadtlenkiem wodoru kompleksy monoperokso i bisperokso (Rys. 24), które są w stanie utleniać związki organiczne w temperaturze pokojowej. Użycie wodnego roztworu nadtlenu wodoru w tak katalizowanych reakcjach wymaga zastosowania rozpuszczalnika protycznego (woda, alkohol), który w przypadku epoksydacji alkenów może powodować otwarcie pierścienia oksiranowego otrzymanego produktu. Prowadzenie reakcji w rozpuszczalniku aprotycznym umożliwi natomiast zastosowanie adduktu nadtlenu wodoru z mocznikiem (UHP) jako bezwodnego donora tlenu [102]. Epoksydacja limonenu układem MTO/UHP w dichlorometanie prowadzi albo wyłącznie do die-

poksydu, albo do mieszaniny 1,2-epoksydu i diepoksydu w stosunku molowym 1:2, w zależności od czasu prowadzenia reakcji i ilości zastosowanego utleniacza.



Rysunek 24. Struktura metylotrioksorenu (MTO) oraz jego kompleksów monoperokso- i bisperokso- (ROH – alkohol)

Figure 24. A structure of methyltrioxorene (MTO) and its monoperoxo and bisperoxo complexes (ROH – alcohol)

Reakcja katalizowana CH_3ReO_3 może również zachodzić z zastosowaniem wodnego roztworu H_2O_2 , w obecności zawierającej atom azotu zasady Lewisa, np. pirydyny. Pirydyna przyspiesza reakcję oraz opóźnia dezaktywację katalizatora. Powoduje ona także zablokowanie centrum kwasowego na kompleksie renu, przez co zapobiega katalizowaniu przez niego solwolizy czy izomeryzacji epoksydu. Z drugiej strony, należy użyć dużego nadmiaru pirydyny w stosunku do kompleksu renu, z powodu jej częściowego utleniania w warunkach reakcji oraz małej trwałości adduktu pirydyna – MTO. Utlenianie limonenu układem MTO/pirydyna/ H_2O_2 w tetrahydrofuranie lub dichlorometanie, w warunkach dwufazowych prowadzi, podobnie jak poprzednio, albo do diepoksydu, albo do jego mieszaniny z monoepoksydem, przy czym tworzy się niemal równomolowa mieszanina izomerów *cis* i *trans* tlenku limonenu [103].

Zastosowanie heterogenizowanego na poli(4-winylopirydynie) MTO oraz pirydyny i wodnego roztworu nadtlenu wodoru powoduje epoksydację limonenu z wytworzeniem wyłącznie *trans*-1,2-epoksydu [104]. Reakcja zachodzi w mieszaninie dichlorometanu i acetonitrylu, w temperaturze pokojowej. Oba składniki omawianego układu, zarówno MTO, jak i zasadę Lewisa, połączone w kompleks udała się immobilizować na nośniku polimerowym (polistyren). Mikroenkapsulacja kompleksu MTO – zasada Lewisa eliminuje konieczność stosowania nadmiaru zasady. Z drugiej jednak strony reakcję należy prowadzić przy -10°C , gdyż w wyższej temperaturze (25°C) duża część tworzącego się 1,2-epoksydu ulega hydrolizie do odpowiedniego diolu [105].

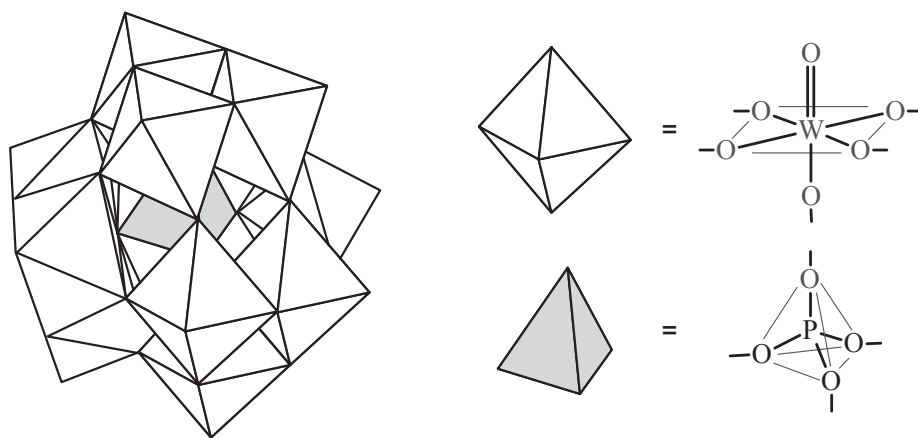
3.3. KATALIZA HETEROPOLIJONAMI

Heteropolijony (heteropolimetalany) to anionowe klastery tlenków metali przejściowych, występujące w heteropolikwasach i ich solach. Oprócz tlenu, wodoru oraz metalu przejściowego (najczęściej wolframu, wanadu czy molibdenu), zawie-

rają one także pierwiastek – zwykle niemetaliczny – zwany heteroatomem, którego jeden lub większa liczba atomów wbudowana jest w złożony oksojon. W związkach tych nie występują wiązania metal–metal, zaś wiązania między metalem a tlenem mają zasadniczo charakter jonowy i tworzą szkielet heteropolijonu.

Najbardziej znaną strukturą heteropolimetalanu jest struktura Keggina. Można ją zapisać ogólnym wzorem $(XM_{12}O_{40})^{n-}$, gdzie M to atom metalu przejściowego, najczęściej W, Mo, V, a X to heteroatom, np.: P, As, Si, Ge, B [106].

Struktura Keggina jest kulistym ugrupowaniem składającym się z dwunastu oktaedrów MO_6 o wspólnych narożach i krawędziach (Rys. 25). W środku tego ugrupowania znajduje się luka czworościenna, zajmowana przez heteroatom (XO_4). Wynika stąd, że 24 atomy tlenu tworzą mostki pomiędzy atomami metalu przejściowego, podczas gdy pozostałe 12 są połączone z atomami metalu przejściowego w postaci okso. Znajdujący się na swoim najwyższym stopniu utlenienia metal przejściowy [Mo(VI), W(VI), V(V)] może być łatwo i odwracalnie zredukowany, co jest podstawą katalizowanych przez polimetalany procesów utleniania. Aktywnym tlenem jest tlen mostkowy (łączy ze sobą dwa atomy metalu przejściowego) [107], przy czym możliwe są też inne mechanizmy reakcji utleniania zachodzących w obecności heteropolijonów [108].



Rysunek 25. Struktura Keggina heteropolianionu

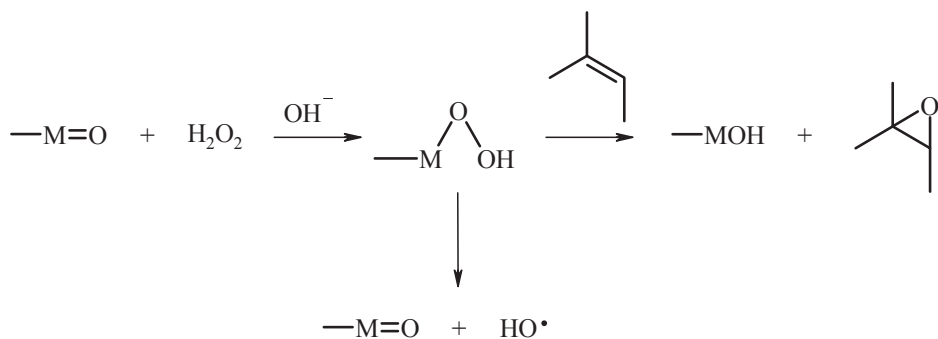
Figure 25. Keggin structure of heteropolyanion.

Reakcje utleniania katalizowane poliokso metalanami prowadzą w przypadku utleniania alkenów do ich epoksydacji. Zachodzą one w układzie dwufazowym, gdzie jedną z faz stanowi wodny 30–35% roztwór nadtlenu wodoru, a drugą alken i heteropolimetalan rozpuszczone w rozpuszczalniku organicznym, którym jest najczęściej chlorowany węglowodór (chloroform, dichlorometan, dichloroetan). Przeniesienie heteropolijonu do fazy organicznej odbywa się przed wprowadzeniem do układu substratu oraz nadtlenu wodoru, i następuje przy udziale czwartorzędowej soli amoniowej (tworzy się organiczna sól heteropolikwasu, rozpuszczalna w bez-

wodnym środowisku organicznym). Reakcje epoksydacji zachodzą regioselektywnie, ale nie stereoselektywnie, zwykle w temperaturze pokojowej.

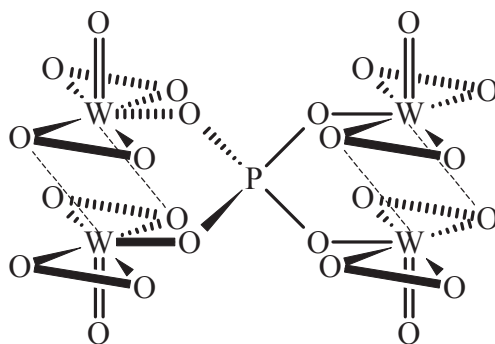
Polioksoetalany zawierające izomeryczne struktury Keggina, połączone ze sobą w różny sposób za pomocą jonów manganu(II): $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{WO}_2)_2(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2\}^{10-}$, $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2\}^{12-}$ i $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{TeW}_9\text{O}_{33})_2\}^{8-}$, katalizują epoksydację limonenu prowadzącą do niemal równomolowej mieszaniny izomerów *cis* i *trans* tlenku limonenu oraz powstającego z niego allilowego alkoholu (menta-2,8-dien-1-olu). Nie powiodły się próby zastąpienia dichlometanu acetonitrylem, acetonem czy etanolem, głównie z powodu słabej rozpuszczalności katalizatora [109]. Utlenianie limonenu do tlenku limonenu katalizuje również mieszanina heteropolianionów $[\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ i $[(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{5-}$, przy czym dobrą selektywność osiągnięto dzięki obniżeniu temperatury do 2°C (w temperaturze 25°C zachodzi otwieranie pierścienia oksiranowego) [110]. Natomiast $[\gamma\text{-}1,2\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ katalizuje selektywnie epoksydację egzocyklicznego wiązania w cząsteczce limonenu, w mieszaninie acetonitrylu i alkoholu *tert*-butylowego [111, 112]. Produktem ubocznym tak katalizowanej reakcji jest diepoksyd.

Immobilizowane na tlenku glinu oraz na węglu aktywnym hetropolikwasy o strukturze Keggina, tj. kwas molibdenofosforowy $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, kwas wolframofosforowy $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ oraz anion $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, katalizują utlenianie limonenu w temperaturze 70°C, w acetonitrylu, przy czym jako produkty główne powstają w porównywalnych ilościach monoepoksydy limonenu i karwon [113]. Obserwowano również tworzenie się mniejszych ilości diepoksydu, karweolu i dioli. Czynnikiem odpowiedzialnym za utlenianie limonenu jest powstający pod wpływem nadtlenu wodoru kompleks hydroperokso metalu przejściowego, a reakcja zachodzi na drodze dwóch konkurencyjnych mechanizmów. M-O-OH , gdzie $\text{M} = \text{Mo}$ lub W , albo katalitycznie przenosi tlen do cząsteczki substratu, albo rozpada się z wytworzeniem rodników HO^\bullet , które biorą udział w wolnorodnikowym utlenianiu limonenu (Rys. 26).



Rysunek 26. Mechanizm utleniania limonenu przez $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ i $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)
Figure 26. A mechanism of limonene oxidation by $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

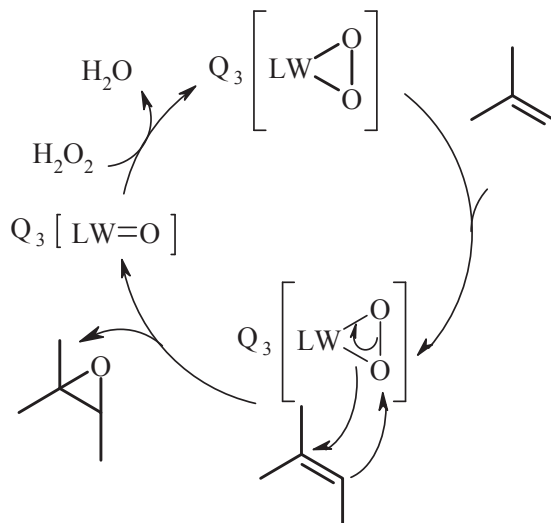
Duża grupa badań dotyczy utleniania limonenu anionowymi kompleksami perokso o wzorach $\{XO_4[M_2O_2(\mu-O_2)_2(O_2)_2]_2\}^{3-}$ i $\{HXO_4[M_2O_2(\mu-O_2)_2(O_2)_2]\}^{2-}$ {w skróconym zapisie odpowiednio $[XM_4O_{24}]^{3-}$ i $[HXM_2O_{14}]^{2-}$ }, gdzie X = P, As i M = Mo, W, przy czym najlepiej przebadany z nich to $\{PO_4[W_2O_2(\mu-O_2)_2(O_2)_2]_2\}^{3-}$, nazywany anionem lub kompleksem Venturello (Rys. 27). Heteropolianiony perokso tworzą się albo w reakcji kwasu wolframowego(VI) H_2WO_4 z nadtlenkiem wodoru, w obecności kwasu fosforowego(V), albo nadtlenku wodoru z heteropolikwasem o strukturze Keggina $H_n[XM_{12}O_{40}]$. I tak: katalizowana przez $[PMo_4O_{24}]^{3-}$ epoksydacja limonenu prowadząca głównie do 1,2-epoksydu, jest około trzydziestokrotnie mniej wydajna niż katalizowana analogicznym kompleksem wanadu [114]. Z kolei anion $[HPW_2O_{14}]^{2-}$ katalizuje utlenianie limonenu równie aktywnie, jak $[PW_4O_{24}]^{3-}$. Głównym produktem reakcji jest tlenek limonenu (równomolowa mieszanina izomeru *cis* i *trans*), a ubocznymi diepoksyd i diol. Problem katalizowanego silnie kwasowym anionem heteropolimetalanu otwierania pierścienia oksiranowego prowadzącego do diolu znika, gdy zastosuje się buforowany H_2O_2 . Dodatkowo użycie toluenu, jako rozpuszczalnika zamiast chloroformu powoduje, że reakcja katalizowana $[HPMo_2O_{14}]^{2-}$ prowadzi do 1,2-epoksydu z selektywnością równą 99% [115]. Zastosowanie bezwodnego roztworu nadtlenku wodoru w alkoholu *tert*-butylowym w temperaturze 40°C w przypadku reakcji katalizowanej za pomocą $[PW_4O_{24}]^{3-}$, zapobiega również konieczności stosowania chlorowanego rozpuszczalnika oraz tworzeniu się diolu [116]. Kompleksy $[AsW_4O_{24}]^{3-}$ i $[HAsW_2O_{14}]^{2-}$ katalizują najbardziej wydajnie epoksydację limonenu, przy czym zastosowanie toluenu jako rozpuszczalnika obniża selektywność do tlenku limonenu, w porównaniu z reakcją zachodzącą w chloroformie [117].



Rysunek 27. Kompleks Venturello
Figure 27. Venturello complex

Anion Venturello $[PW_4O_{24}]^{3-}$ immobilizowano na komercyjnie dostępnej żywicy Amberlite IRA-900, na zasadzie wymiany jonowej, w obecności nadtlenku wodoru chroniącego grupy perokso kompleksu [118, 119]. Tak katalizowaną epoksydację limonenu (Rys. 28) prowadzono w acetonitrylu, przy zastosowaniu wodnego

roztworu nadtlenku wodoru. Głównym produktem reakcji jest tlenek limonenu, a ubocznym diepoksyd i 8,9-epoksyd, przy czym ten ostatni tworzy się w ilości 30–100 razy mniejszej niż 1,2-epoksyd. Z kolei epoksydację limonenu katalizowaną anionem Venturello immobilizowanym na funkcjonalizowanym nośniku krzemionkowym prowadzono przy zastosowaniu bezwodnego roztworu nadtlenku wodoru w alkoholu *tert*-butylowym. Pomimo to wytworzony 1,2-epoksyd uległ następnie otwieraniu pierścienia oksiranowego, przy czym diol adsorbował się na powierzchni katalizatora powodując jego szybką dezaktywację [120].



Rysunek 28. Epoksydacja limonenu katalizowana immobilizowanym anionem Venturello (Q_3 – kation czwartorzędowej soli amoniowej)

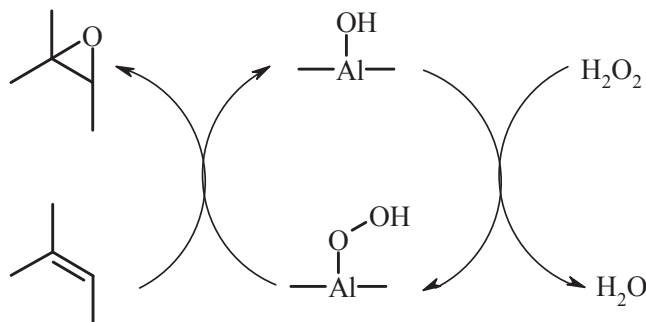
Figure 28. Limonene epoxidation catalyzed by immobilized Venturello anion (Q_3 – quaternary ammonium cation)

3.4. KATALIZA TLENKIEM GLINU

Epoksydacja limonenu z zastosowaniem nadtlenku wodoru jako utleniacza może być katalizowana heterogenicznie tlenkiem glinu [121–125]. Stosowano w tym celu tlenek glinu przygotowywany metodą zol-żel, a także różne jego rodzaje dostępne komercyjnie. Najaktywniejszym w reakcji epoksydacji limonenu okazał się dostępny w handlu $\gamma-Al_2O_3$.

Katalizowane tlenkiem glinu utlenianie limonenu nadtlenkiem wodoru wymaga obecności w układzie śladów wody. Duża ilość wody albo zupełny jej brak w środowisku reakcji powodują spadek zarówno wydajności, jak i selektywności procesu. Warunki bezwodne sprzyjają rozkładowi nadtlenku wodoru oraz wytworzonego epoksydu (właściwie jego peroksydacji, tj. przekształceniu w nadtlenek limonenu). Z drugiej strony, duża ilość wody w układzie powoduje zablokowanie centrów aktywnych katalizatora.

Reakcje utleniania limonenu prowadzono w octanie etylu, z zastosowaniem bezwodnego nadtlenuku wodoru. Inna metoda polega na użyciu wodnego roztworu nadtlenuku wodoru i usuwaniu wody *in situ* w warunkach Deana-Straka. Głównym produktem utleniania limonenu nadtlaniem wodoru katalizowanego tlenkiem glinu jest 1,2-epoksyd (równomolowa mieszanina izomerów *cis* i *trans*), przy czym tworzą się również niewielkie ilości 8,9-epoksydu oraz diepoksydu. Mechanizm reakcji zakłada tworzenie się na centrach aktywnych katalizatora pod wpływem nadtlenuku wodoru adduktów Al–O–OH, które następnie utleniają limonen (Rys. 29).



Rysunek 29. Epoksydacja limonenu nadtlaniem wodoru katalizowana tlenkiem glinu
Figure 29. Limonene epoxidation by hydrogen peroxide catalyzed by aluminium oxide

3.5. KATALIZA HETEROGENICZNYMI UKŁADAMI ZAWIERAJĄCYMI TYTAN

Nadtlenek wodoru w procesach epoksydacji alkenów aktywują heterogeniczne układy zawierające tytan. I tak: mezoporowata krzemionka SBA15 z wprowadzonymi do jej struktury jonami tytanu katalizuje epoksydację limonenu z selektywnością do 1,2-epoksydu równą 100% [126, 127]. Zachodzi ona w temperaturze 70°C, w acetonitrylu, z zastosowaniem wodnego roztworu nadtlenuku wodoru. W tych samych warunkach zachodzi również utlenianie limonenu katalizowane jonami tytanu włączonymi do struktury zeolitu beta [128] lub materiału mezoporowatego MCM-41 [129, 130] (odpowiednio Ti-beta oraz Ti-MCM-41), przy czym głównymi produktami tych reakcji są monoepoksydy limonenu. W przypadku reakcji katalizowanej zeolitem Ti-beta, tworzy się równomolowa mieszanina 1,2- i 8,9-epoksyylimonenu. Zastosowanie zeolitu pozbawionego glinu, a zarazem centrów kwasowych Brönsteda, nie zapobiega następczej reakcji otwarcia pierścienia oksiranowego z wytworzeniem dioli.

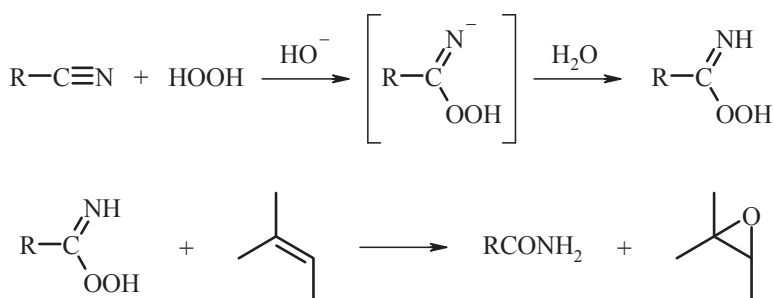
Z kolei reakcja utleniania limonenu nadtlaniem wodoru, katalizowana Ti-MCM-41, prowadzi głównie do 1,2-epoksydu [129, 130]. W mniejszych ilościach tworzą się 8,9-epoksyd oraz karwon i karweol, powstające nie przez bezpośrednie utlenienie substratu, ale przez stadium epoksydu, a także diepoksyd jako produkt

albo następczego utlenienia monoepoksydu, albo jednoczesnej epoksydacji obu wiązań podwójnych substratu. O niestabilności epoksydów w warunkach reakcji świadczy również obecność w mieszaninie poreakcyjnej glikoli powstających przez otwarcie pierścienia oksiranowego.

Katalizowane Ti-MCM-41 utlenianie limonenu zachodzi na drodze dwóch konkurencyjnych mechanizmów: wolnorodnikowego i katalitycznego (podobnie jak w przypadku reakcji katalizowanej przez heteropolikwasy o strukturze Keggina, por. p. 3.3, Rys. 26) i jest poprzedzone wytworzeniem się pod wpływem nadtlenu wodoru kompleksu hydroperokso tytanu (jak w wypadku reakcji katalizowanych tlenkiem glinu, por. p. 3.4, Rys. 29). Zwiększenie wydajności i selektywności reakcji epoksydacji oraz zwiększenie efektywności zużycia nadtlenu wodoru osiągnięto dzięki neutralizacji grup silanolowych nośnika zeolitowego [131].

3.6. UTLENIANIE LIMONENU W REAKCJI PAYNE'A

Epoksydacja limonenu z zastosowaniem wodnego roztworu nadtlenu wodoru w temperaturze pokojowej może również zachodzić w reakcji Payne'a. Mechanizm tego procesu obejmuje dwa etapy (Rys. 30). Pierwszym z nich jest wytworzenie kwasu peroksykarboksamidowego w reakcji nitrynu z nadtlakiem wodoru, katalizowanej zasadą, będącej etapem limitującym szybkość całego procesu. W drugim etapie tlen z nadkwasu przenoszony jest na alken. W przypadku limonenu, reakcja ta, w zależności od rodzaju użytego nitrynu (acetonitryl, trichloroacetonitryl, benzonitryl, chlorobenzonitryl, 3-cyjanopirydyna, 1-naftonitryl, antracetonitryl) oraz rozpuszczalnika (metanol lub w warunkach dwufazowych dichlorometan-woda), prowadzi do mieszaniny obu jego monoepoksydów lub tylko do tlenku limonenu, przy czym stosowaną zasadą jest wodorowęglan sodu [132].



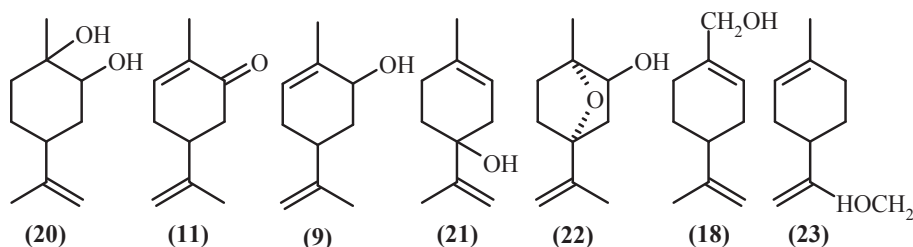
Rysunek 30. Epoksydacja limonenu w reakcji Payne'a
Figure 30. Limonene epoxidation in Payne reaction

Reakcja Payne'a z zastosowaniem limonenu jako substratu zachodzi także w metanolu, w obecności zasadowego hydrotalkitu jako katalizatora. Jej głównym produktem jest tlenek limonenu oraz odpowiedni diol, który tworzy się przez

bezpośrednią hydroksylację wiązania podwójnego limonenu (addycję nadtlenu wodoru), a nie przez hydrolizę 1,2-epoksydu. Reakcja epoksydacji przebiega dużo szybciej w obecności środków powierzchniowo czynnych zarówno dodanych bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej, jak i włączonych do struktury hydrotalkitu na etapie przygotowywania katalizatora [133].

3.7. INNE METODY UTLENIANIA LIMONENU NADTLENKIEM WODORU

Utlenianie limonenu może być realizowane układem złożonym z katalitycznych ilości tlenku selenu(IV) SeO_2 i wodnego roztworu nadtlenu wodoru. Reakcja zachodzi w tetrahydrofuranie, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, i prowadzi do mieszaniny produktów: *p*-ment-8-en-1,2-diolu (**13**) (produkt główny), karwonu (**3**), karweolu (**1**), *p*-menta-1,8-dien-4-olu (**14**), 1,4-epoksy-*p*-ment-8-en-2-olu (**15**), alkoholu perillowego (**10**) i *p*-menta-1,8-dien-10-olu (**16**) (Rys. 31) [134, 135].



Rysunek 31. Produkty utleniania limonenu nadtlaniem wodoru, katalizowanego tlenkiem selenu(IV).
Figure 31. Products of limonene oxidation by hydrogen peroxide catalyzed by selenium(IV) oxide

1,2-Epoksyylimonen, odpowiedni diol, karwon i karweol to produkty utleniania limonenu nadtlaniem wodoru, katalizowanego cynkofosforanowymi i cynkochromianowymi sitami molekularnymi [136], podczas gdy zastosowanie glinofosforanowych sit molekularnych zawierających wanad prowadzi wyłącznie do 1,2-epoksydu [137]. Epoksydację limonenu zachodzącą w toluenie przy 70°C katalizuje homogenicznie także sam kwas wolframowy(VI) [138].

PODSUMOWANIE

Omówione w niniejszej pracy doniesienia literaturowe świadczą o tym, że utlenianie limonenu za pomocą przyjaznych środowisku utleniaczy, jako proces o dużym potencjale rynkowym, cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem. Niestety, opracowane do tej pory metody utleniania limonenu tlenem lub nadtlaniem wodoru pozwalają wyłącznie na selektywne otrzymanie jego epoksydów. Stąd

poszukiwanie metody selektywnego utleniania limonenu z zastosowaniem przyjaznych środowisku utleniaczy, prowadzącego do karwonu czy alkoholu perillowego, pochodnych limonenu o najwyższej wartości rynkowej, nadal pozostaje obciążającą tematyką badań.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Kołodziejczyk, [w:] *Naturalne związki organiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [2] M. Eggersdorfer, [w:] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, 2002 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [3] Polskie Towarzystwo Chemiczne, *Nomenklatura związków organicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1992.
- [4] I. Fichan, C. Larroche, J.B. Gros, *J. Chem. Eng. Data*, 1999, **44**, 56.
- [5] K.P. Swoboda, R.I. Greenaway, *Int. J. Aromather.*, 2003, **13**, 23.
- [6] F.B. Power, *Ind. Eng. Chem.*, 1919, **11**, 344.
- [7] K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, [w:] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, 2002 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [8] J. Wright, [w:] *Food Flavorings*, Third Edition, Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland 1999.
- [9] M. Gscheidmeier, H. Fleig, [w:] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, 2002 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [10] R. Bogoczek, E. Kociałek-Blawejder, [w:] *Technologia chemiczna organiczna, Surowce i półprodukty*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Wrocław 1992.
- [11] H. Pakdel, C. Roy, H. Aubin, G. Jean, S. Coulombe, *Environ. Sci. Technol.* 1991, **25**, 1646.
- [12] H. Pakdel, D.M. Pantea, C. Roy, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2001, **57**, 91.
- [13] A. Stolle, C. Brauns, M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, M. Findeisen, *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, 3317.
- [14] C.M. López, F.J. Machado, K. Rodriguez, D. Arias, N. Méndez, M. Hasegawa, *Catal. Lett.*, 1999, **62**, 221.
- [15] R. Laque, J.M. Campelo, T.D. Conesa, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **103**, 333.
- [16] W.A. Duetz, H. Bouwmeester, J.B. van Beilen, B. Witholt, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2003, **61**, 269.
- [17] H. Fiege, [w:] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, 2002 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [18] Y. Li, T. Zhang, Y.-L. Li, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 1503.
- [19] R. Rodriguez, C. Ollivier, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 2289.
- [20] C.M. Byrne, S.D. Allen, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 11404.
- [21] C. Bordenca, R.K. Allison, P.H. Dirstine, *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, 1196.
- [22] E.E. Royals, S.E. Jr. Horne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5856.
- [23] R.H. Reitsema, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 2038.
- [24] H.J. Bouwmeester, J.A.R. Davies, H. Toxopeus, *J. Agric. Food Chem.*, 1995, **43**, 3057.
- [25] S.M. Linder, F. Greenspan, *J. Org. Chem.*, 1956, **22**, 949.
- [26] W.G. Dauben, M. Lorben, D.S. Fullerton, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 3587.
- [27] C.W. Wilson, P.E. Shaw, *J. Agric. Food Chem.*, 1975, **23**, 636.

- [28] L.H.B. Baptistella, I.M.O. Sousa, Y. Gushikem, A.M. Alexio, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 2695.
- [29] H.E. Eschinazi, E.D. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5651.
- [30] R.C. Palmer, *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 1028.
- [31] P. Lesage, J.P. Candy, C. Hirigoyen, F. Humbolt, J.M. Basset, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **112**, 431.
- [32] D. Buhl, D.M. Roberge, W.F. Hölderich, *Appl. Catal., A*, 1999, **188**, 287.
- [33] P.A. Weyrich, W.F. Hölderich, *Appl. Catal., A*, 1997, **158**, 145.
- [34] S.A. Mahood, *Ind. Eng. Chem.*, 1920, **12**, 1152.
- [35] B.L. Davis, L.A. Goldblatt, S. Palkin, *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **38**, 53.
- [36] G. Collin, R. Mildenberg, M. Zander, M. Höke, W. McKillip, W. Freitag, W. Imöhol, [w:] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, 2002 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [37] D. Stoye, [w:] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, 2002 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [38] J. Durkee, *Met. Finish.*, 2008, **106**, 40.
- [39] G.W. Bohnert, R.D. Carter, T.E. Hand, M.T. Powers, *Pat. U.S.A.* 5 514 294 (1996).
- [40] D.M. Willard, G. Barraza, J.D. Zook, *Pat. U.S.A.* 6 884 763 (2005).
- [41] S.F. van Vuuren, A.M. Viljoen, *Flavour. Fragr. J.*, 2007, **22**, 540.
- [42] J.S. Jr. Wilkins, *Pat. U.S.A.* 5 951 992 (1999).
- [43] L.U. Franklin, *Pat. U.S.A.* 5 977 186 (1999).
- [44] A.D. Silva, M.L. Patitucci, H.R. Bizzo, E. D'Elia, O.A.C. Antunes, *Catal. Commun.*, 2002, **3**, 435.
- [45] E. Gusevskaya, J.A. Gonsalves, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **121**, 131.
- [46] L. El Firdoussi, A. Baqqa, S. Allaoud, B.A. Allal, A. Karim, Y. Castanet, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **135**, 11.
- [47] J.A. Gonçalves, E.V. Gusevskaya, *Appl. Catal., A* 2004, **258**, 93.
- [48] J.A. Gonçalves, A.C. Bueno, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **252**, 5.
- [49] B. Arizaga, A. de Leon, N. Burgueno, A. Lopez, D. Paz, N. Martinez, D. Lorenzo, E. Dellacasa, J. Bussi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2007, **82**, 532.
- [50] J. Bussi, A. Lopez, F. Pena, P. Timbal, D. Paz, D. Lorenzo, E. Dellacasa, *Appl. Catal., A*, 2003, **253**, 177.
- [51] P.A. Robles-Dutenhefner, D.L. Nunes, J.A. Gonçalves, E.V. Gusevskaya, E.M.B. Sousa, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **348**, 195.
- [52] M.F.T. Gomes, O.A.C. Antunes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **121**, 145.
- [53] M.J. da Silva, P. Robles-Dutenhefner, L. Menini, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **201**, 71.
- [54] P.A. Robles-Dutenhefner, M.J. da Silva, L.S. Sales, E.M.B. Sousa, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **217**, 139.
- [55] L. Menini, M.C. Pereira, L.A. Parreira, J.D. Fabris, E.V. Gusevskaya, *J. Catal.*, 2008, **254**, 355.
- [56] N.K. Kala Raj, V.G. Puranik, C. Gopinathan, A.V. Ramaswamy, *Appl. Catal., A* 2003, **256**, 265.
- [57] P. Mastrorilla, C.F. Nobile, G.P. Sutanna, L. Lopez, *Tetrahedron*, 1995, **51**, 7943.
- [58] Corain B., Tessari A., Zecca M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **96**, L9.
- [59] B.B. Wentzel, P.L. Alsters, M.C. Feiters, R.J.M. Nolte, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 3454.
- [60] N. Fil, A. Romane, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **108**, 15.
- [61] B.B. Wentzel, S.M. Leinonen, S. Thomson, D.C. Sherrington, M.C. Feiters, R.J.M. Nolte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2000, **1**, 3428.
- [62] M.M. Reddy, T. Punniyamurthy, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 159.

- [63] T. Punniyamurthy, B. Bahtia, M.M. Reddy, G.C. Maikap, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **53**, 1997.
- [64] A.K. Mandal, V. Khanna, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 3769.
- [65] A.K. Mandal, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **53**, 7641.
- [66] R. Raja, G. Sankar, J.M. Thomas, *Chem. Commun.*, 1999, 829.
- [67] K.S. Ravikumar, F. Barbier, J.P. Bégué, D. Bonet-Delpon, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 7457.
- [68] P. Leduc, P. Battioni, J.F. Bartoli, D. Mansuy, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 205.
- [69] X.T. Zhou, H.B. Ji, J.C. Xu, L.X. Pei, L.F. Wang, X.D. Yao, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 2691.
- [70] L. Saikia, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Appl. Catal., A*, 2006, **309**, 144.
- [71] L. Saikia, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **104**, 225.
- [72] D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **105**, 170.
- [73] S. Bhattacharjee, J.A. Anderson, *Catal. Lett.*, 2004, **95**, 119.
- [74] S. Bhattacharjee, T.J. Dines, J.A. Anderson, *J. Catal.*, 2004, **225**, 398.
- [75] S. Bhattacharjee, J.A. Anderson, *Chem. Commun.*, 2004, 544.
- [76] C. Heinrichs, W.F. Hölderich, *Catal. Lett.*, 1999, **58**, 75.
- [77] C. Schuster, W.F. Hölderich, *Catal. Today*, 2000, **60**, 193.
- [78] D. Naróg, A. Szczepanik, A. Sobkowiak, *Catal. Lett.*, 2008, **120**, 320.
- [79] A. Szczepanik, A. Sobkowiak, *Catal. Lett.*, 2008, **126**, 261.
- [80] F. Chiron, J.C. Chalchat, R.P. Garry, J.F. Pilichowski, J. Lacoste, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 1997, **111**, 75.
- [81] J. Shailaja, J. Sivaguru, R.J. Robbins, V. Ramamurthy, R.B. Sunoj, J. Chandrasekhar, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 6927.
- [82] H. Tokuyama, E. Nakamura, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 1135.
- [83] A.G. Griesbeck, M. Cho, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 611.
- [84] M. Trytek, J. Fiedurek, K. Polska, S. Radzki, *Catal. Lett.*, 2005, **105**, 119.
- [85] M. Trytek, J. Fiedurek, K. Polska, S. Radzki, *Biotechnol. Prog.*, 2007, **23**, 131.
- [86] J. Fiedurek, M. Trytek, S. Radzki, *Pat. PL 371 574* (2004).
- [87] C.W. Jones, [w:] *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999.
- [88] B.F. Sels, A.L. Villa, D. Hoegaerts, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *Top. Catal.*, 2000, **13**, 223.
- [89] L.R. Guilherme, S.M. Drechsel, F. Tavares, C. J. da Cucha, S.T. Castaman, S. Nakagaki, I. Vencato, A.J. Bortoluzzi, *J. Catal. Mol. A: Chem.*, 2007, **269**, 22.
- [90] M. Louloui, C. Kolokytha, N. Hadjiliadis, *J. Catal. Mol. A: Chem.*, 2002, **180**, 19.
- [91] D. Zois, C. Vartzouma, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, L. Casella, E. Mozani, M. Louloui, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **261**, 306.
- [92] C. Vartzouma, E. Evaggellou, Y. Sanakis, N. Hadjiliadis, M. Louloui, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **263**, 77.
- [93] A. Serafimidou, A. Satamatis, M. Louloui, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 35.
- [94] D. Gournis, M. Louloui, M.A. Karakassides, C. Kolokytha, K. Mitopoulou, N. Hadjiliadis, *Mat. Sci. Eng., C* 2002, **22**, 113.
- [95] L.D. Pinto, J. Dupont, R.F. de Souza, K. Bernardo-Gusmao, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 135.
- [96] P. Battioni, J.P. Renaud, J.F. Bartoli, M. Reina-Artilles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 8462.
- [97] S. Borocci, F. Marotti, G. Mancini, D. Monti, A. Pastorini, *Langmuir*, 2001, **17**, 7198.
- [98] F.C. Skrobot, A.A. Valente, G. Neves, I. Rosa, J. Rocha, J.A.S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **201**, 211.
- [99] M. Caovilla, A. Caovilla, S.B.C. Perher, M.C. Esmelindro, C. Fernandes, C. Dariva, K. Bernardo-Gusmao, E.O. Oestreicher, O.A.C. Antunes, *Catal. Today*, 2008, **133–135**, 695.

- [100] D. Mandelli, K.B. Voitiski, U. Schuchardt, G.B. Shul'pin, *Chem. Nat. Comp.*, 2002, **38**, 243.
- [101] K.B. Voitiski, Y.N. Kozlov, D. Mandelli, G.V. Nizova, U. Schuchardt, G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **222**, 103.
- [102] T.R. Boehlow, C.D. Spilling, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 2717.
- [103] A.L. Villa, D.E. De Vos, C. Montes de C., P.A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 8521.
- [104] R. Saladino, V. Neri, A.R. Pelliccia, E. Mincione, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 7403.
- [105] R. Saladino, A. Andreoni, V. Neri, C. Crestini, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 1069.
- [106] A.F. Wells, [w:] *Strukturalna Chemia Nieorganiczna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1993.
- [107] N. Mizuno, M. Makoto, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 199.
- [108] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 171.
- [109] M. Bösing, A. Nöh, I. Loose, B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 7252.
- [110] S. Casuscelli, E. Herrero, M. Crivello, C. Pérez, M.G. Equisquiza, C.I. Cabello, I.L. Botto, *Catal. Today*, 2005, **107–108**, 230.
- [111] N. Mizuno, S. Hikichi, K. Yamaguchi, S. Uchida, Y. Nakagawa, K. Lehara, K. Kamata, *Catal. Today*, 2006, **117**, 32.
- [112] N. Mizuno, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **251**, 286.
- [113] S.G. Casuscelli, M.E. Crivello, C.F. Perez, G. Ghione, E.R. Herrero, L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal., A*, 2004, **274**, 115.
- [114] L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 871.
- [115] Y. Mahha, L. Salles, J.-Y. Piquemal, E. Briot, A. Atlamsani, J.-M. Brégeault, *J. Catal.*, 2007, **249**, 338.
- [116] S. Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 5307.
- [117] J.-Y. Piquemal, L. Salles, G. Chottard, P. Herson, C. Ahcine, J.-M. Brégeault, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 939.
- [118] A.L. Villa de P., B.F. Sels, D.E. De Vos, P. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 7267.
- [119] A.L. Villa de P., F. Taborda, C. Montes de Herrera, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **185**, 269.
- [120] T. Kovalchuk, H. Sfihi, V. Zaitsev, J. Fraissard, *J. Catal.* 2007, **249**, 1.
- [121] D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, *Appl. Catal., A*, 2001, **219**, 209.
- [122] M.C.A. van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon, *Green Chem.*, 2001, **3**, 243.
- [123] R.C. Cesquini, J.M. de S. e Silva, C.B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 911.
- [124] J.M. de S. e Silva, F.S. Vinhado, D. Mandelli, U. Schuchardt, R. Rinaldi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **252**, 186.
- [125] M.A. Uguina, J.A. Delgado, A. Rodríguez, J. Carretero, D. Gómez-Díaz, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **256**, 208.
- [126] F. Chiker, F. Launay, J.P. Nogier, J.L. Bonardet, *Environ. Chem. Lett.*, 2003, **1**, 117.
- [127] F. Chiker, F. Launay, J.P. Nogier, J.L. Bonardet, *Green Chem.*, 2003, **5**, 318.
- [128] J.C. Van der Waal, M.S. Rigutto, R. van Bekkum, *Appl. Catal., A*, 1998, **167**, 331.
- [129] M.V. Cagnoli, S.G. Casuscelli, A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, N.M. Samaniego, M.E. Crivello, G.E. Ghione, C.F. Pérez, E.R. Herrero, S.G. Marchetti, *Appl. Catal., A*, 2005, **287**, 227.
- [130] D. Marino, N.G. Gallegos, J.F. Bengoa, A.M. Alvarez, M.V. Cagnoli, S.G. Casuscelli, E.R. Herrero, S.G. Marchetti, *Catal. Today*, 2008, **133–135**, 632.
- [131] M.V. Cagnoli, S.G. Casuscelli, A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, M.E. Crivello, E.R. Herrero, S.G. Marchetti, *Catal. Today*, 2005, **107–108**, 397.

- [132] M.L.A. von Holleben, P.R. Livotto, C.M. Schuch, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2001, **12**, 42.
- [133] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Appl. Catal., A* 2001, **216**, 257.
- [134] C.W. Wilson, P.E. Shaw, *J. Org. Chem.*, 1973, **23**, 1684.
- [135] P.H. Jensen, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, 1975, **40**, 264.
- [136] A.M. Santa, J.C. Vergara, L.A. Palacio, A. Echavarria, *Catal. Today*, 2008, **135–135**, 80.
- [137] N. Venkatathri, R. Srivastava, *Catal. Commun.*, 2005, **6**, 177.
- [138] G. Grigoropoulou, J.H. Clark, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 4461.

Praca wpłynęła do Redakcji 31 marca 2009

ASYMETRYCZNA SYNTEZA α,β -DIAMINOKWASÓW

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF α,β -DIAMINO ACIDS

Roman Błaszczuk*, Tadeusz Gajda

*Institut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka
ul. Żeromskiego 116, 90-924, Łódź
e-mail: rblaszcz@p.lodz.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wstęp

1. Strategie syntezy α,β -diaminokwasów
2. Stereoselektywne metody tworzenia nowego wiązania węgiel-węgiel
 - 2.1. Reakcje addycji do imin
 - 2.1.1. Reakcje addycji pochodnych glicyny do optycznie czystych *N*-sulfinyloimin
 - 2.1.2. Katalityczne diastereo- i enancjoselektywne reakcje typu Mannicha
 - 2.1.3. Addycja chiralnych glicynianów do imin
 - 2.1.4. Reakcja Streckera
 - 2.1.5. Inne metody oparte na reakcjach addycji do wiązania podwójnego C=N
 - 2.2. Inne reakcje tworzenia wiązania węgiel-węgiel
3. Metody oparte na transformacji grup funkcyjnych
 - 3.1. Asymetryczne diaminowanie olefin
 - 3.2. Reakcje podstawienia typu S_N2
 - 3.2.1. Transformacje β -amino- α -hydroksykwasów w α,β -diaminokwasy
 - 3.2.2. Stereoselektywne aminowanie α -amino- β -hydroksykwasów
 - 3.2.3. Inne metody oparte na reakcjach podstawienia
 - 3.3. Asymetryczna redukcja pochodnych dehydrodiaminokwasów
 - 3.4. Elektrofilowe aminowanie enolanów
 - 3.5. Inne asymetryczne reakcje transformacji grup funkcyjnych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mgr inż. Roman Błaszczyk w 2004 roku ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej o specjalności Chemia Związków Biologicznie Czynnych. Obecnie jest doktorantem Instytutu Chemii Organicznej Politechniki Łódzkiej. Odbił staż naukowy w zespole prof. R. Rigueri (Instytut Chemii Organicznej Uniwersytetu Santiago de Compostela, Hiszpania). Główne zainteresowania naukowe to: chemia kwasów aminofosfonowych o potencjalnej aktywności biologicznej oraz synteza asymetryczna. Jest współautorem kilku publikacji w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym oraz kilkunastu prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych.



Dr hab. inż. Tadeusz Gajda, prof. PŁ, ukończył studia chemiczne na Politechnice Łódzkiej w 1971 r. Doktorat nauk chemicznych na Politechnice Łódzkiej – 1979 r. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1995 r. Do chwili obecnej pracuje w Instytucie Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego PŁ. Główne zainteresowania naukowe to: chemia kwasów aminofosfonowych i ich pochodnych, korelacje konfiguracji hydroksy- i aminofosfonianów za pomocą spektroskopii NMR, wykorzystanie związków fosforoorganicznych w syntezie organicznej. Jest autorem ponad 40 prac naukowych.

ABSTRACT

Through the years, α,β -diamino acids and their derivatives have attracted a great deal of attention among organic chemists because of their biological significance [1, 2] (Fig. 1–3). This review deals with the synthetic approaches of α,β -diamino acids and their derivatives (e.g., esters, amides) using asymmetric synthesis methods described in the literature up to the end of 2008. Aziridines and 3-amino- β -lactams are beyond the scope of this review and will be only considered as intermediates in the synthesis of acyclic derivatives.

The methods found in the literature can be classified essentially in two main categories: methods that require a new carbon-carbon single bond construction (Fig. 4) and method based on the functional groups transformation reactions within the carboxylic acids skeleton (Fig. 5).

A great number of C–C forming methods are the addition reactions of glycine derivatives or nitro compounds to imines (Mannich-type reactions). The asymmetric induction requires chiral substrate usage (e.g., chiral sulfinimines, chiral glycinates) [30–37, 61–67] (Scheme 1–6, 22–24) or results from the application of chiral catalysts (e.g., chiral Lewis acids, chiral PTC catalysts and other organocatalysts) [39–48, 50–60] (Scheme 7–21). Strecker's reaction using chiral imines or related compounds is also often used [69–77] (Scheme 25–27).

Methods beginning from the existing carbon skeleton and based on the modification of the functional groups are as follows: catalytic asymmetric diamination and aminohydroxylation of α,β -unsaturated carboxylic esters (Scheme 31–36) [92–100, 107–109]. Subsequent transformation of the hydroxy group into the amine group in the hydroxyamino acids derivatives is then necessary [100–109]. The direct introduction of the amino moiety into the β -amino esters *via* electrophilic amination is also described (Scheme 41–43) [120–131]. The title compounds can also be obtained by catalytic enantioselective reduction of dehydrodiamino acids derivatives (Scheme 40) [117–119].

Keywords: α -amino acids, β -amino acids, α,β -diamino acids, diamines, asymmetric synthesis, stereoselective synthesis

Słowa kluczowe: α -aminokwasy, β -aminokwasy, α,β -diaminokwasy, diaminy, synteza asymetryczna, synteza stereoselektywna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

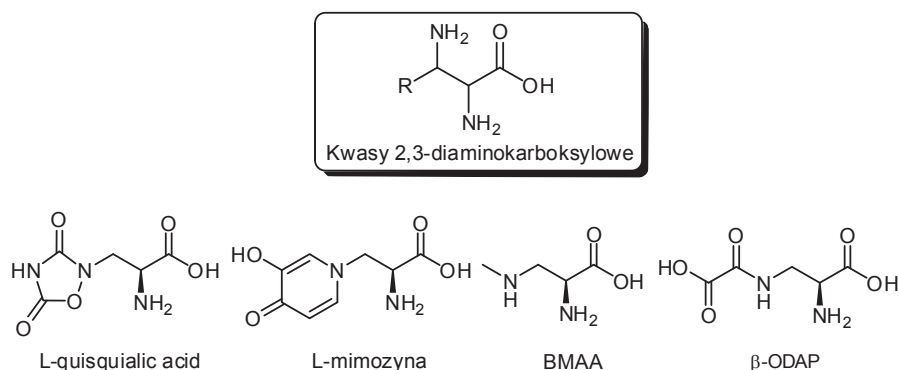
Ac	- acyl
BINAP	- 2,2'-bis(difenylofosfino)-1,1'-binaftyl
Bn	- benzyl
Boc	- <i>tert</i> -butoksykarbonyl
Cbz	- benzyloksykarbonyl
DBAD	- azodikarboksylan di- <i>tert</i> -butylu
DEAD	- azodikarboksylan dietylu
(DHQD)2PHAL	- biseter hydrochinidyno-1,4-ftalazynodiolowy
DIPEA	- diizopropylodietylaminy
DMF	- dimetyloformamid
DMSO	- dimetylosulfotlenek
KHMDS	- heksametylodisilazan potasu
LDA	- diizopropylodietylaminy
LiHMDS	- heksametylodisilazan litu
Me-DuPhos	- 1,2-bis(2,5-dimetylofosfolano)benzen
Ms	- metylosulfonyl, mesyl
PG	- grupa ochronna
Ph-BOX	- 2,2'-izopropylideno-bis(4-fenylo-2-oksazoliny)
Piv	- trimetylacetyl
PMP	- 4-metoksyfenyl
PPTS	- <i>p</i> -toluenosulfonian pirydyny
PTC	- kataliza przeniesienia międzyfazowego
Tf	- (trifluorometylo)sulfonyl
TFA	- kwas trifluorooctowy
THF	- tetrahydrofuran
TMEDA	- <i>N,N,N',N'</i> -tetrametyloetylenodiamina
TMS	- trimetylosilil
Tol	- <i>p</i> -metylofenyl
Trisyl	- (2,4,6-triizopropylodietylaminy)benzeno)sulfonyl
Ts	- <i>p</i> -toluenosulfonyl, tosyl

WSTĘP

Kwasy 2,3-diaminoalkanokarboksylowe (α,β -diaminokwasy) (Rys. 1) należą do grupy niebiałkowych α -aminokwasów będących przedmiotem intensywnych badań w ostatnich latach. Zainteresowanie tą klasą związków wynika z faktu, że są one kluczowym fragmentem wielu produktów naturalnych i cząsteczek biologicznie aktywnych [1, 2]. Ponadto optycznie czyste wycyalne diaminy i α,β -diaminokwasy mogą służyć jako ligandy i chiralne pomocniki w syntezie asymetrycznej [3, 4].

Przykładami prostych kwasów α,β -diaminokarboksylowych obecnych w produktach naturalnych są kwas D-2,3-diaminopropionowy i α,β -diaminomasłowy wyizolowane odpowiednio z owadów gatunku *Bombyx mori* [5] i korzeni roślin z gatunku *Lotus tenuis* [6].

Dużą grupą występujących w roślinach diaminokwasów są heterocykliczne pochodne alaniny [7, 8] (Rys. 1). Przykładowo: kwas (2S)-2-amino-3-(3,5-dioksa-1,2,4-oksadiazolidin-2-yl)propionowy (kwas kwizkwalowy), wyizolowany z nasion *Quisqualis indica* [9, 10], był używany w chińskiej medycynie ludowej jako środek przeciw pasożytniczy, a mimozynę wyodrębnioną z nasion *Leucaena leucocephala* i *Mimosa pudica*, wykorzystywano ze względu na właściwości depilujące [11, 12]. Z kolei do acyklicznych pochodnych β -alaniny pochodzenia roślinnego należą L- β -metyloaminoalanina (BMAA) i kwas 3-(N-oksalilo)-L-2,3-diaminopropionowy (β -ODAP) – neurotoksyny wyizolowane z *Cycas micronesia* i *Lathyrus sativus* [13, 14] (Rys. 1).

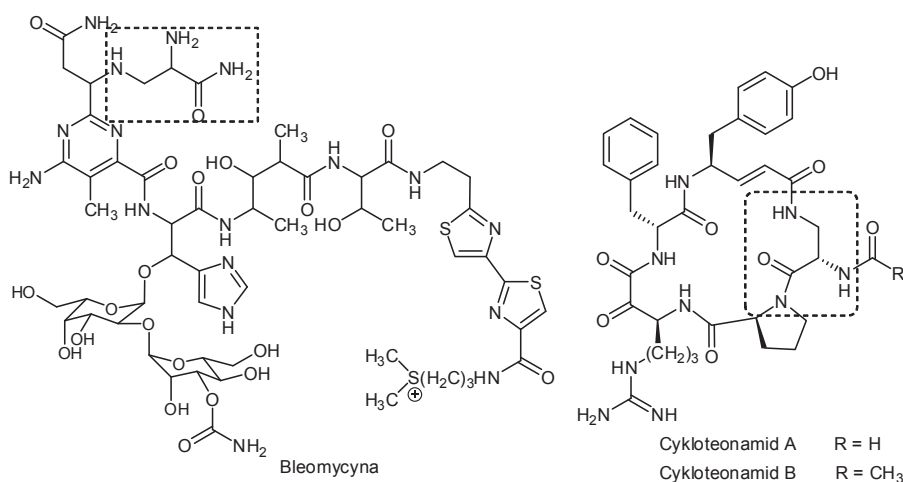


Rysunek 1. Wybrane pochodne β -alaniny wyizolowane z roślin
Figure 1. Selected derivatives of β -alanine isolated from plants

Wiele kultur bakterii wytwarza zarówno proste diaminokwasy (np.: kwas (+)-2,3-diaminobursztynowy) [15, 16], jak również złożone antybiotyki peptydowe zawierające w swej strukturze podjednostki diaminokwasów. Kwas 2,3-diaminopropionowy stanowi fragment strukturalny edein [17] i tuberaktomycyn [18], a jego amid występuje w bleomycynach wyizolowanych ze szczepów *Streptomyces verti-*

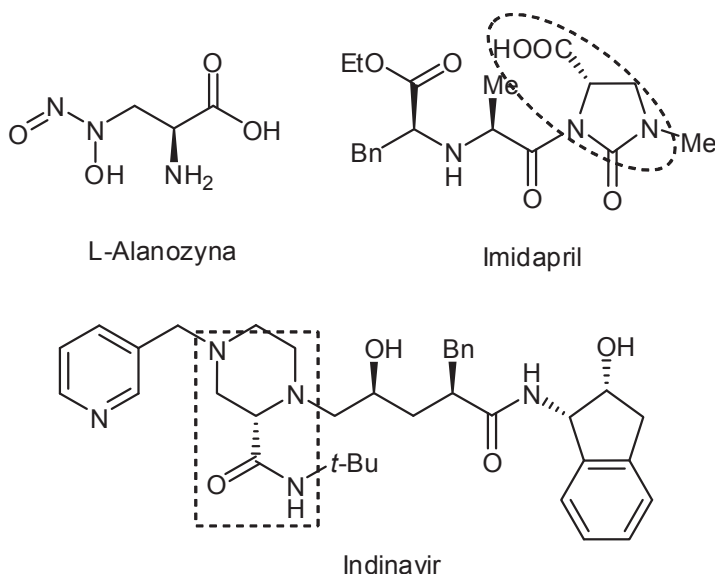
cillus [19] (Rys. 2). Związki te należą do grupy antybiotyków o działaniu przeciwnowotworowym [20]. Amfomycyna, aspartocyna, lawendomycyna, glumamycyna, antrimycyna, mureidomycyna, napsamycyna i cirratiomycyna są przykładami antybakteryjnych peptydów, w szkielet których wbudowany jest kwas 2,3-diaminomasłowy [1–4]. Popularne antybiotyki β -laktamowe (penicyliny, cefalosporyny, nokardycyny) również można traktować jako pochodne zawierające w swej strukturze zamaskowane fragmenty kwasów 2,3-diaminokarboksyłowych [3].

Diaminokwasy stanowią również element strukturalny peptydów produkowanych przez organizmy morskie. Na przykład cykloteonamidy A i B (Rys. 2), otrzymane z gąbek *Theonella swinhoei*, posiadają dużą zdolność inhibicji proteaz serynowych, takich jak trombina [21].



Rysunek 2. Wybrane pochodne α,β -diaminokwasów obecne w szkielecie naturalnie występujących peptydów
Figure 2. Selected derivatives of α,β -diamino acids existed in the naturally occurred peptides

Oprócz antybiotyków peptydowych również, pochodne prostych diaminokwasów znalazły zastosowanie terapeutyczne (Rys. 3). Są to przykładowo: alanozyna (kwas (*S*)-2-amino-3-(hydroksy(nitrozo)amino)propionowy) o działaniu antynowotworowym, uzyskiwana w procesie fermentacji ze szczepu *Streptomyces alanosinicus* [22, 23], oraz stosowany w leczeniu nadciśnienia samoistnego imidapril, w którym funkcja diaminowa zamaskowana jest w pierścieniu imidazolidynonowym [24], a także indinawir – jeden z najważniejszych obecnie leków stosowanych w terapii osób zakażonych wirusem HIV [25]. Dwa ostatnie leki są przykładami pochodnych diaminokwasów otrzymanych na drodze syntezy asymetrycznej. Z tego między innymi powodu nastąpił w ostatnich latach wzrost zainteresowania rozwojem metod otrzymywania optycznie czystych kwasów diaminokarboksyłowych.



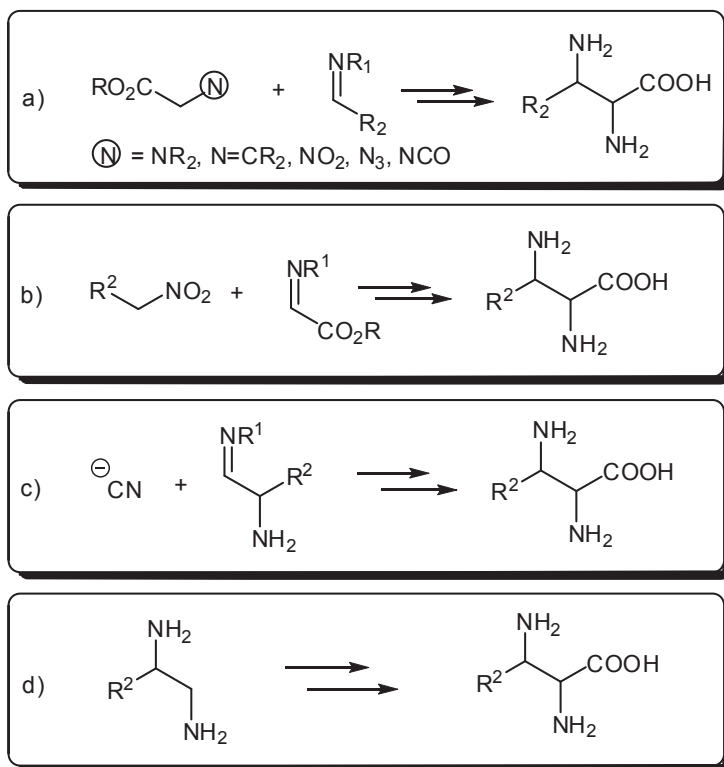
Rysunek 3. Przykładowe leki – pochodne α,β -diaminokwasów
 Figure 3. The examples drugs – α,β -diamino acids derivatives

1. STRATEGIE SYNTEZY α,β -DIAMINOKWASÓW

Metody syntezy α,β -diaminokwasów można podzielić na dwie podstawowe grupy: reakcje, w których następuje tworzenie nowego wiązania węgiel–węgiel (Rys. 4), oraz metody oparte na transformacji grup funkcyjnych obecnych w gotowym szkielecie pochodnej kwasu karboksylowego (Rys. 5).

Do najczęściej wykorzystywanych metod opartych na reakcjach tworzenia wiązania pojedynczego C–C (Rys. 4) należą:

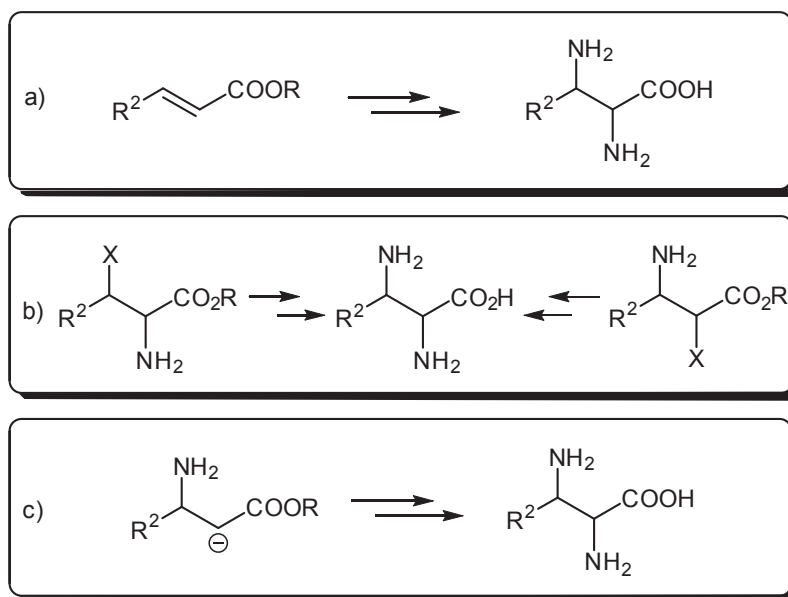
- reakcje addycji pochodnych glicyny lub jej syntetycznych równoważników do imin i innych związków zawierających wiązanie podwójne C=N (reakcje typu Mannicha)
- reakcje addycji nitrozwiązków do α -iminoestrów (reakcja *aza*-Henrygo)
- reakcje addycji anionu cyjankowego do α -aminoimin (reakcja Streckera)
- reakcje karboksylowania wicynalnych diamin



Rysunek 4. Metody syntezy α,β -diaminokwasów oparte na reakcjach tworzenia nowego wiązania węgiel-węgiel
 Figure 4. The methods of the synthesis of α,β -diamino acids based on a new carbon-carbon bond formation reactions

Do metod opartych na transformacji grup funkcyjnych w pochodnych kwasów karboksylowych (Rys. 5) należą:

- reakcje diaminowania α,β -nienasyconych pochodnych kwasów karboksylowych,
- reakcje podstawienia grupy hydroksylowej lub atomu fluorowca grupą aminową w pochodnych α - lub β -aminokwasów,
- reakcje elektrofilowego aminowania enolanów, pochodnych β -aminokwasów.

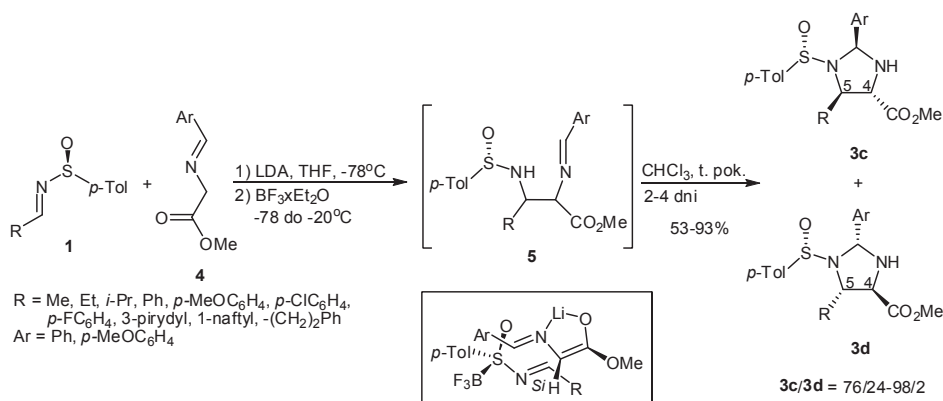


Rysunek 5. Metody syntezy α,β -diaminokwasów oparte na reakcjach transformacji grup funkcyjnych w pochodnych kwasów karboksylowych
 Figure 5. The methods of the synthesis of α,β -diamino acids based on the functional groups transformation reactions in the carboxylic acids derivatives

2. STEREOSELEKTYWNE METODY TWORZENIA NOWEGO WIĄZANIA WĘGIEL-WĘGIEL

2.1. REAKCJE ADDYCJI DO IMIN

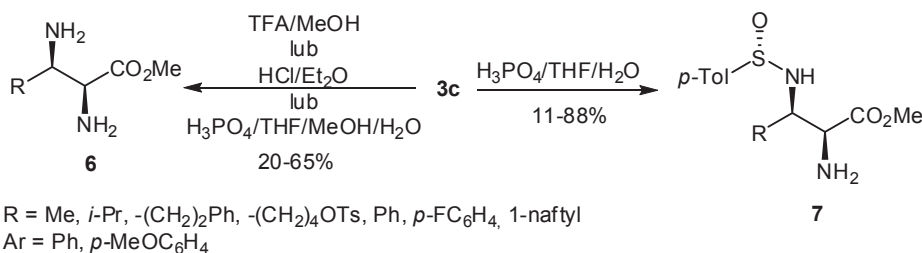
Podstawową strategią stosowaną w syntezie pochodnych diaminokwasów jest reakcja Mannicha [26, 27] i jej modyfikacje, polegające na addycji związków z aktywną grupą metylenową (także metylową, metinową) do imin. Najczęściej stosowanymi pronukleofilami są pochodne estrów iminoglicyny, które mogą reagować jako ylidy azometinowe w 1,3-dipolarnej cykloaddycji lub jako aniony enolanowe w reakcji addycji nukleofilowej. W reakcjach tych mamy najczęściej do czynienia z tworzeniem nowego wiązania węgiel-węgiel z jednoczesnym generowaniem dwóch centrów stereogenicznych w jednym etapie. Desymetryzacja w takich reakcjach może odbywać się pod kontrolą centrów chiralności obecnych w substratach (*via* pomocniki chiralności) lub na skutek użycia chiralnego katalizatora.



Schemat 2. Synteza *trans*-*N*-(sulfinylo)imidazolidyn **3c** i **3d**
 Scheme 2. Synthesis of *trans*-*N*-(sulfinyl)-imidazolidines **3c** and **3d**

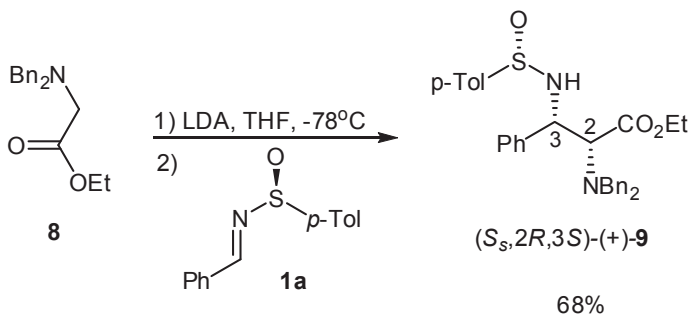
Diastereoselektywność reakcji autorzy tłumaczą modelem otwartego stanu przejściowego, w którym preferowany jest *Re* atak chelatowanego litem enolanu iminoestru na mniej zatłoczoną stronę *Si* aktywowanej kwasem Lewisa sulfinyloiminy (*anti* do grupy *p*-tolilowej). Brak jest wówczas niekorzystnych oddziaływań podstawnika R iminy z grupą iminową enolanu [32] (Schemat 2).

Trans-imidazolidyny **3c** przekształcono następnie w *syn*-diaminoestry **6** i **7**, przy czym w zależności od warunków zastosowanych do rozszczepienia aminali **3c**, możliwe było otrzymanie albo wolnych diaminoestrów **6**, albo β -*N*-(sulfinylo)diaminoestrów **7** [33] (Schemat 3).



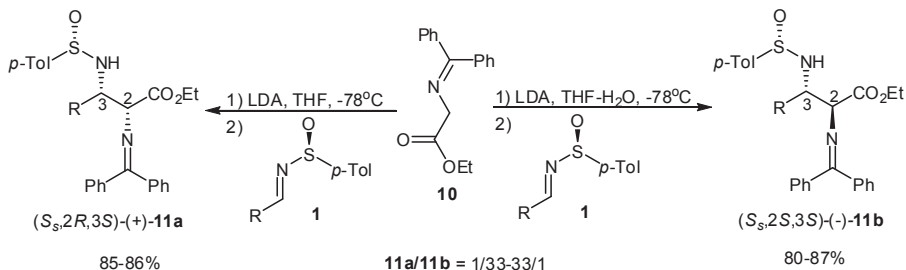
Schemat 3. Przekształcenia *trans*-imidazolidyn **3c** w *syn*- α,β -diaminoestry **6** i **7**
 Scheme 3. Transformations of *trans*-imidazolidines **3c** into *syn*- α,β -diamino esters **6** and **7**

Davis i współpracownicy [34, 35] wykazali, że możliwa jest synteza *syn*- lub *anti*- α,β -diaminoestrów, przez dobór do reakcji z *N*-(*p*-toliliosulfinylo)iminą **1** odpowiednio podstawionego na atomie azotu glicynianu. Wykazano, że w addycji *N,N*-dibenzylglicynianu etylu **8** do *N*-(*p*-toliliosulfinylo)iminy **1a**, w obecności LDA jako zasady, powstaje preferencyjnie *syn*-addukt **9**, który wyodrębniono z wydajnością 68% [34, 35] (Schemat 4).



Schemat 4. Addycja *N,N*-dibenzylglicynianu **8** do *N*-sulfinyloiminy **1a**
 Scheme 4. Addition of *N,N*-dibenzyl-glycinate **8** to *N*-sulfinylimine **1a**

Z kolei zastosowanie *N*-(benzhydrylideno)glicynianu **10** jako pronukleofila może prowadzić, w zależności od warunków reakcji, w sposób wysoko stereoselektywny, do *syn*- lub *anti*-adduktów **11** [35]. Okazało się, że obecność wody w środowisku reakcji i stężenie enolanu znacząco wpływa na proporcje tworzących się diastereomerycznych diaminoestrów. Reakcja prowadzona w bezwodnym THF preferuje tworzenie *syn*-adduktów **11a** (**11a/11b** = 25/1–33/1), podczas gdy w obecności wody powstają w przewadze *anti*-addukty **11b** (**11a/11b** = 1/25–1/33) (Schemat 5).

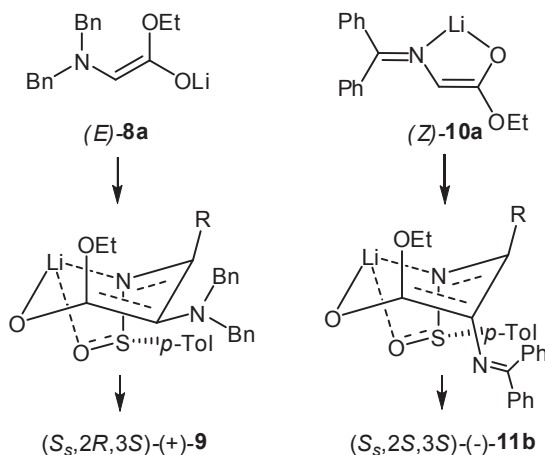


R = Ph, *p*-ClC₆H₄, *p*-CF₃C₆H₄, *p*-MeOC₆H₄

Schemat 5. Addycja *N*-(benzhydrylideno)glicynianu **10** do *N*-sulfinyloimin **1**
 Scheme 5. Addition of *N*-(benzhydrylidene)glycinate **10** to *N*-sulfinylimines **1**

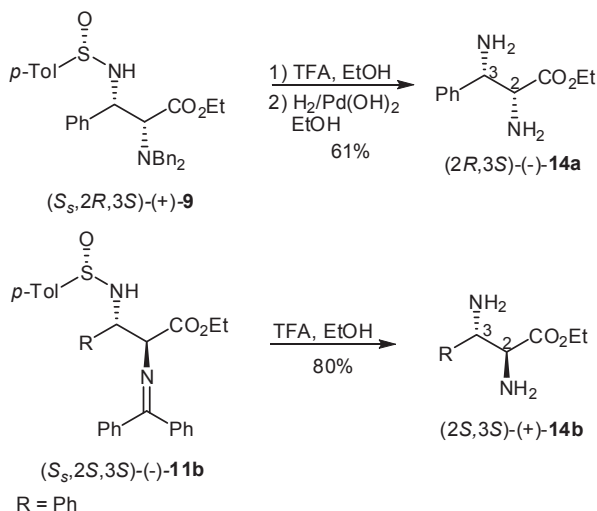
Autrzy tłumaczą taki przebieg reakcji 6-członowym, krzesłowym, chelatowanym litem stanem przejściowym, w którym wysoko preferowana addycja enolanów **8a** i **10a**, wywodzących się odpowiednio ze związków **8** i **10**, zachodzi od strony *Re* iminy **1**, dając niezależnie od warunków reakcji, diaminoestry **9** i **11**, o konfiguracji *S* na atomie węgla C-3 (Rys. 6). *Syn/anti*-diastereoselektywność odpowiadająca za odmienną konfigurację na atomie węgla C-2 w adduktach **9** i **11**, a która zależy od rodzaju grupy ochronnej na atomie azotu, autorzy tłumaczą odmienną geometrią enolanów (*E*)-**8a** i (*Z*)-**10a** w stanach przejściowych **12** i **13**. Zakłada się, że

(*Z*)-geometria enolanu **10a** jest konsekwencją wewnątrzcząsteczkowego chelatowania za pomocą atomu litu [34]. Różne proporcje adduktów **11a** i **11b** powstających w obecności wody, w porównaniu z bezwodnymi warunkami reakcji, autorzy tłumaczą wpływem wody na hamowanie reakcji *retro*-Mannicha dla *anti*-diaminoestrów **11b** [35].



Rysunek 6. Modele stanów przejściowych addycji enolanów (*E*)-**8a** i (*Z*)-**10a** do sulfinylimin **1**
Figure 6. Transition-state models of the addition of enolates (*E*)-**8a** and (*Z*)-**10a** to sulfinylimines **1**

Po odblokowaniu funkcji aminowych w pochodnych **9** i **11b** (R = Ph) za pomocą kwasu trifluorooctowego otrzymano optycznie czyste *syn*- i *anti*-2,3-diamino-3-fenylopropioniany etylu **14a** i **14b** (Schemat 6).

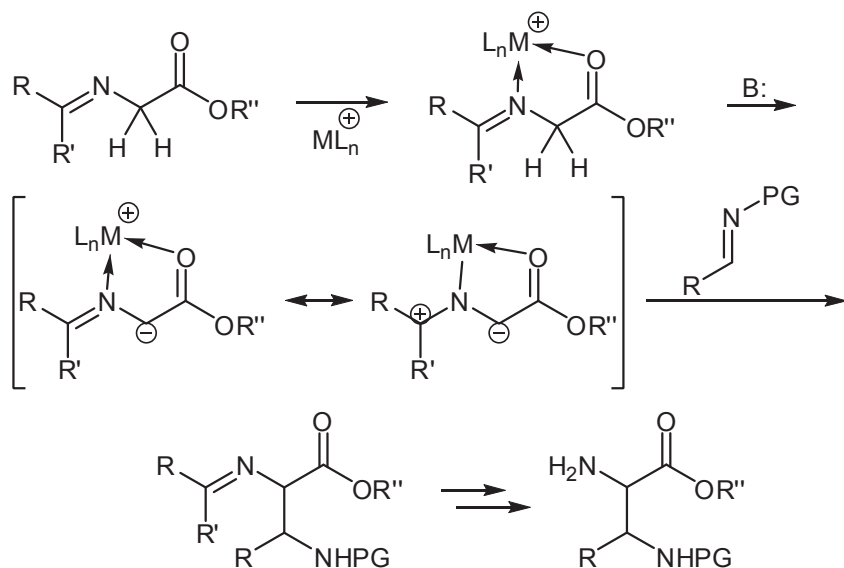


Schemat 6. Synteza optycznie czystych α,β -diaminoestrów **14a** i **14b**
Scheme 6. Synthesis of optically pure α,β -diamino esters **14a** and **14b**

Opisaną wyżej metodologię autorzy zastosowali do syntezy (-)-agelastatyny A – cytotoksycznego metabolitu, wytwarzanego przez organizmy morskie [36], oraz pochodnej (2*S*,3*S*)-piperydyny [(+)-CP-99,994] – potencjalnego antagonisty receptora substancji P, wykazującego właściwości przeciwwymiotne [37].

2.1.2. Katalityczne diastereo- i enancjoselektywne reakcje typu Mannicha

Katalityczny, asymetryczny wariant reakcji Mannicha [27], polegający najczęściej na addycji pochodnych glicyny do *N*-aktywowanych imin, prowadzony w obecności chiralnego katalizatora, został z powodzeniem zastosowany do syntezy różnych kwasów 2,3-diaminokarboksylowych i ich pochodnych. Pronukleofilami w takich reakcjach są najczęściej α -iminoestry pochodne glicyny, nitrooctany, izocyjanianoctany i izocyjanooctany oraz nitrozwiązki i α -azydoketony, a elektrofilami *N*-blokowane iminy (*N*-sulfonylo-, *N*-Boc i *N*-(*p*-metoksyfenylo)iminy). Katalizatory używane w wyżej wymienionych reakcjach można podzielić na dwie podstawowe grupy: katalizatory oparte na chiralnych kwasach Lewisa i chiralne katalizatory przeniesienia międzyfazowego. Rzadziej stosowane są chiralne katalizatory protonowe i inne katalizatory organiczne.

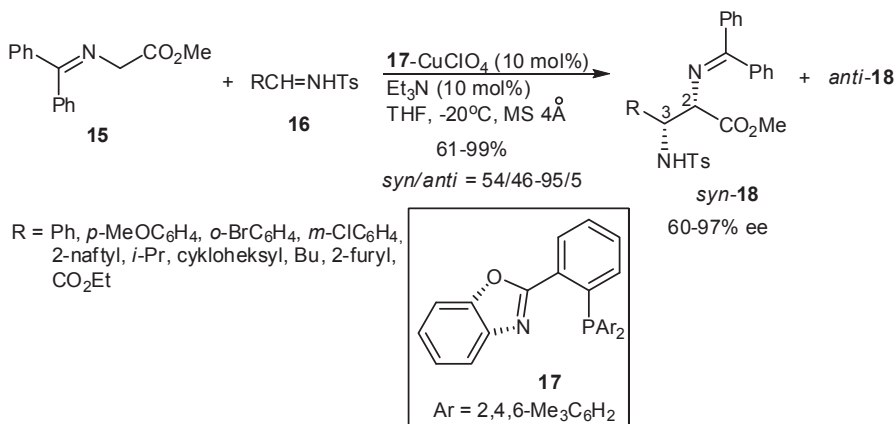


Schemat 7. Schemat działania chiralnych kwasów Lewisa w reakcjach addycji α -iminoglicynianów do imin
Scheme 7. The action of chiral Lewis acids in the addition of α -imino glycinates to imines

Chiralne kwasy Lewisa [38] są katalizatorami opartymi na kompleksach wybranych metali z chiralnymi ligandami. Najczęściej w reakcjach typu Mannicha stosowano układy złożone z soli miedzi i chiralnych ligandów oksazolinowych i fosfinylowych. Rolę takich katalizatorów przedstawiono na Schemacie 7, na przy-

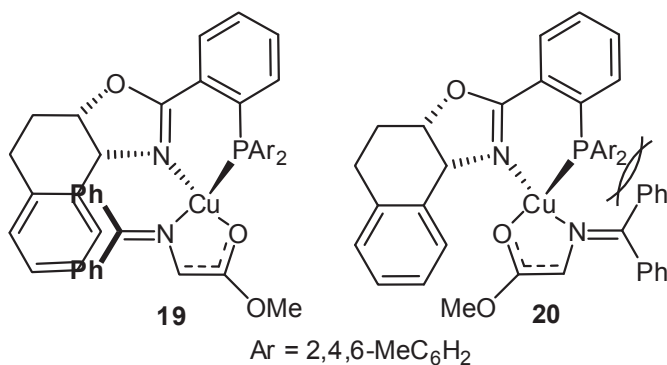
kładzie addycji iminoglicynianów do imin. Działanie katalizatora polega między innymi na stabilizacji anionu iminoglicyniowego (który może być rozpatrywany jako *N*-metalopochodna ylidu azometinowego, jeśli metal jest kowalencyjnie związany z iminiowym atomem azotu), co pozwala na wykorzystanie go jako nukleofila w reakcjach addycji. W zależności od rodzaju katalizatora i pronukleofila użytego do reakcji, stabilizowany kwasem Lewisa anion może pełnić rolę „klasycznego” nukleofila lub działać jako związek 1,3-dipolarny [39] (Schemat 7).

Jørgensen i współpracownicy [39] opisali diastereo- i enancjoselektywną addycję iminoglicynianu **15** do *N*-tosyloimin **16** katalizowaną kompleksem miedzi(I) z ligandem fosfinylooksazolinowym **17**. Produktami tej reakcji Mannicha są diastereomeryczne blokowane α,β -diaminoestry **18**, powstające z dobrymi wydajnościami i, w większości przypadków, z wysoką diastereo- i enancjoselektywnością (Schemat 8).



Schemat 8. Wykorzystanie ligandów fosfinylooksazolinowych w reakcji Mannicha
Scheme 8. Application of phosphinyl-osazoline ligands in the Mannich reaction

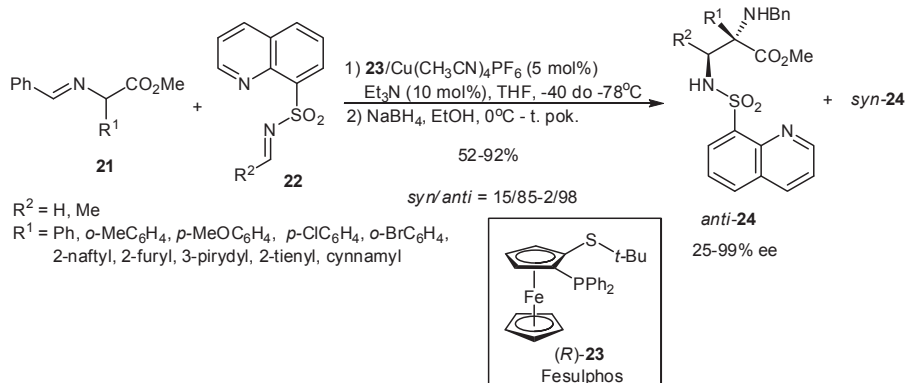
Preferencyjne tworzenie diaminoestrów (*2S,3R*)-**18** autorzy tłumaczą sposobem koordynowania enolanu glicynianu przez chiralny kompleks (tetraedryczne związki pośrednie **19** i **20**) (Rys. 7). Struktury tych związków zoptymalizowano metodami obliczeniowymi. Obliczenia wykazały, że związek **19** jest trwalszy od związku **20**, gdzie występują niekorzystne oddziaływania steryczne między grupami *ortho*-metylowymi w podstawniku 2,4,6-trimetylofenylovym chiralnego ligandu, a grupami fenylowymi pochodzącymi z reszty benzhydrylidenowej iminy.



Rysunek 7. Sposób koordynowania chiralnego kwasu Lewisa z α -iminoglicynianem
Scheme 7. The coordination of chiral Lewis acid with α -imino glycinates

Jak przedstawiono to na Rysunku 7, strona *Re* glicynianu w związku pośrednim **19** jest przesłaniana przez chiralny ligand, natomiast strona *Si* jest odsłonięta, co umożliwi atak enolanu tą stroną na iminowy atom węgla, również od strony *Si* iminy (brak jest w tym przypadku niekorzystnych oddziaływań sterycznych pomiędzy podstawnikiem *R* sulfonyloiminu, a fragmentem tetrahydronaftalenowym chiralnego ligandu) [39].

Niedawno Wu i współpracownicy [40] opisali, analogiczną do powyższej reakcji, wysoko *syn*- i *anti*-diastereo- i enancjoselektywną addycję *N*-(benzhydrylideno)glicynianu **15** do *N*-tosyloimin **16** z zastosowaniem ferrocenylowych pochodnych fosfinylo-oksazolin jako ligandów.

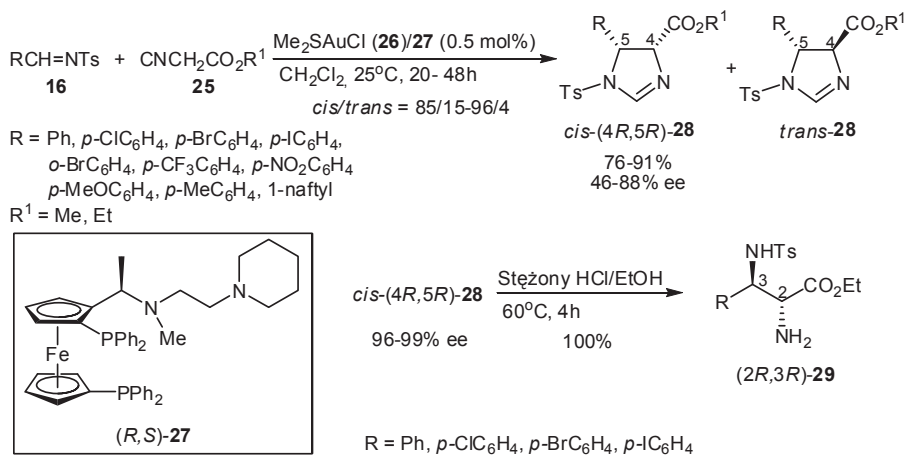


Schemat 9. Ferrocenylofosfiny **23** w addycji iminoglicynianów **21** do *N*-(8-chinolinotosylo)imin **22**
Scheme 9. Ferrocenyl-phosphine **23** catalyzed the addition of imine-glycinates **21**
to *N*-(8-quinolinetosyl)-imines **22**

Ostatnio ukazała się również praca Corretero i współpracowników [41], dotycząca asymetrycznej addycji iminoestrów **21** do *N*-(8-chinolino)sulfonyloimin **22**,

katalizowanej kompleksem miedzi(I) z ferrocenylofosfiną (*Fesulphos*) **23**. Utworzone pierwotne produkty addycji (odpowiednie iminopochodne) poddano redukcji za pomocą borowodoru sodu, otrzymując blokowane α,β -diaminoestry **24** z wydajnościami 52–92%, w postaci mieszaniny diastereoizomerów *syn*-**24**/*anti*-**24** = 15/85–2/98. Powstałe preferencyjnie diaminy *anti*-**24** odznaczały się w większości przypadków wysoką czystością enancjomeryczną (Schemat 9).

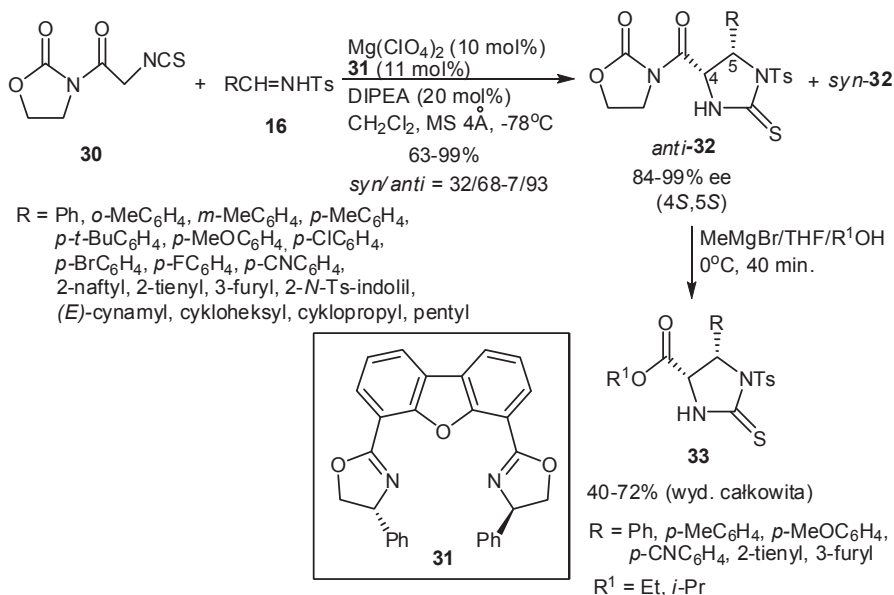
Z kolei Lin i współpracownicy [42, 43] zastosowali jako chiralny katalizator kompleks złota(I) **26** z chiralną (*R,S*)-ferrocenylofosfina **27** w asymetrycznej syntezie 2-imidazolin **28**. W reakcji *N*-sulfonyloimin **16** z izocyjanooctanem etylu **25** powstają, z dobrymi wydajnościami i wysoką diastereoselektywnością, *cis*-*N*-tosylo-2-imidazolin **28** o czystości optycznej 46–88% ee (Schemat 10). Zastosowanie (*S,R*)-ferrocenylofosfiny stwarza możliwość syntezy enancjomerycznych imidazolin *ent*-**28**. Krystalizacja wybranych imidazolin **28** z układu rozpuszczalników THF/heksan pozwoliła zwiększyć ich czystość optyczną do 96–99% ee. Imidazolidyny *cis*-(4*R*,5*R*)-**28** przekształcono następnie ilościowo i bez racemizacji działaniem stężonego kwasu solnego w etanolu w optycznie czynne *anti*-(2*R*,3*R*)-diaminoestry **29**. Analogicznie, imidazolin *cis*-(4*S*,5*S*)-**28** otrzymane w reakcji z użyciem katalizatora (*S,R*)-**27** przekształcono w estry **29** o konfiguracji (2*S*,3*S*) [43] (Schemat 10).



Schemat 10. Asymetryczna synteza 2-imidazolin **28** i α,β -diaminoestrów **29**
 Scheme 10. Asymmetric synthesis of 2-imidazolines **28** and α,β -diamino esters **29**

Ostatnio Willis i współpracownicy [44] opisali wysoko enancjoselektywną addycję 3-(2-izotiocyanianoacetylo)-oksazolidyn-2-onu **30** do *N*-tosyloimin **16**, katalizowaną kompleksem chloranu(VII) magnezu z chiralnym ligandem **31** (Schemat 11). Produktami reakcji były cykliczne pochodne tiomoczników *syn*-**32** i *anti*-**32**, które można rozpatrywać jako maskowane diaminokwasy. Diastereoselektywność

reakcji wahała się w granicach 32/68–7/93 (*syn/anti*), natomiast czystość optyczna powstałych adduktów Mannicha w większości przypadków przekraczała 96%. Działaniem bromku metylomagnezowego i etanolu lub 2-propanolu autorzy przekształcili wybrane *anti*-imidazolidyno-2-tiony **32** w estry **33** (Schemat 11).



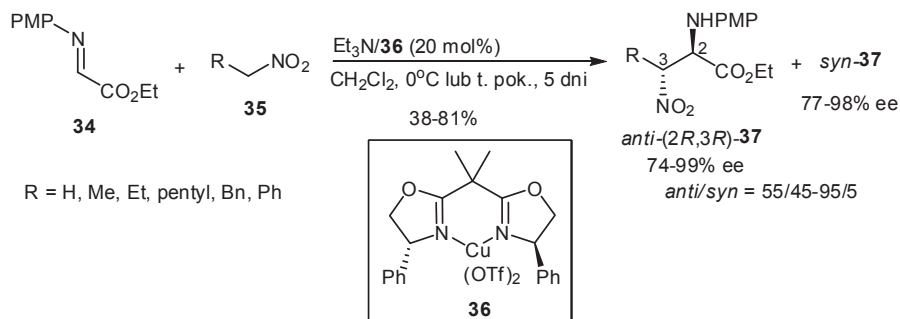
Schemat 11. Katalityczna diastereo- i enancjoselektywna reakcja typu Mannicha prowadząca do imidazolidyno-2-tionów **32**

Scheme 11. Catalytic diastereo- and enantioselective Mannich-type reaction leading to imidazolidine-2-thiones **32**

W 2006 roku Kobayashi i współpracownicy [45] opisać także na jednym przykładzie trójskładnikową diastereo- i enancjoselektywną reakcję Mannicha, katalizowaną kompleksem triflanu miedzi(I) z chiralnym ligandem (*R,R*)-Me-DuPhos.

Opisane dotąd reakcje polegały na addycji pochodnych glicyny jako „nośników” grupy karboksylowej i aminowej do imin. Możliwa jest także addycja innych związków (niebędących pochodnymi aminokwasów) posiadających zamaskowaną grupę aminową do imin. Najczęściej rolę pronukleofilu pełnią w takich wypadkach nitroalkany, a w celu otrzymania β -nitro- α -aminoestrów, jako produktów addycji, niezbędne jest użycie α -iminoestrów jako elektrofilu.

Taką strategię wykorzystał Jørgensen i współpracownicy [46] w enancjoselektywnej reakcji nitro-Mannicha (zwanej również reakcją aza-Henry’ego). *N*-(*p*-Metoksyfenylo)- α -iminoester **34**, w katalizowanej kompleksem miedzi(II) z ligandem bisoksazolinowym **36**, reakcji z nitrozwiązkami **35** w obecności trietylaminy jako zasady daje odpowiednie β -nitro- α -aminoestry **37**, z wydajnościami 38–81% (Schemat 12).

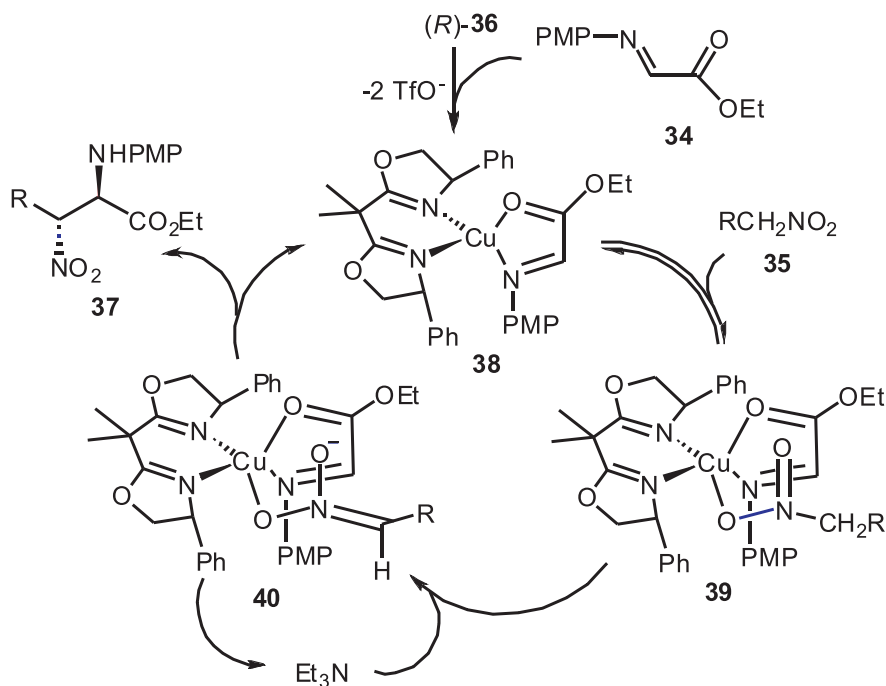


Schemat 12. Diastereo- i enancjoselektywna reakcja aza-Henryego katalizowana chiralnym kwasem Lewisa **36**
 Scheme 12. Diastereo- and enantioselective aza-Henry reaction catalyzed by chiral Lewis acid **36**

Wysoką diastereo- i enancjoselektywność reakcji tłumaczy według autorów cykl katalityczny przedstawiony na Rysunku 8 [46]. W pierwszym etapie z α -iminoestrem **34** i katalizatora **36** tworzy się związek pośredni **38**, który następnie w reakcji z nitrowiązkami **35** daje kompleksy **39**. Ze względu na to, że nitropochodne stosunkowo słabo koordynują z miedzią, zakłada się, że związek **39** znajduje się w stanie szybkiej równowagi ze związkiem **38**. Tym niemniej koordynacja taka zwiększa na tyle kwasowość nitrowiązku, że pozwala to na jego katalityczną deprotonację za pomocą Et_3N , co w konsekwencji prowadzi do kluczowego związku pośredniego **40**. Wewnątrzcząsteczkowa addycja nitropochodnej do iminy w związku pośrednim **40**, zachodząca *via* cykliczny 6-członowy krzesłowy stan przejściowy, w którym podstawnik *R* nitrowiązku przyjmuje mniej zatłoczoną sterycznie i trwalszą pozycję ekwatorialną, prowadzi ostatecznie do związku **37** o obserwowanej stereochemii. Chiralny ligand w kompleksie (*R*)-**36** sprzyja powstawaniu diaminoestru **37** o konfiguracji (2*R*,3*R*), ponieważ stan przejściowy prowadzący do utworzenia drugiego enancjomeru wiązałby się z niekorzystnymi oddziaływaniami sterycznymi pomiędzy dużą objętościowo grupą *p*-metoksyfenylową iminoestru **34** a podstawnikiem fenylowym chiralnego ligandu [46] (Rys. 8).

Użyteczność szeregu katalizatorów opartych głównie o kompleksy miedzi z chiralnymi ligandami bisoksazolinowymi została zbadana w analogicznej reakcji nitro-nianów trimetylosililowych z *N*-(*p*-metoksyfenylo)- α -iminoestrami **34** [47]. Reakcja taka, w przeciwieństwie do wyżej opisanej, nie wymagała stosowania zasady, a powstające w jej wyniku β -nitro- α -aminoestry **37** w większości przypadków charakteryzowały się wysoką czystością optyczną.

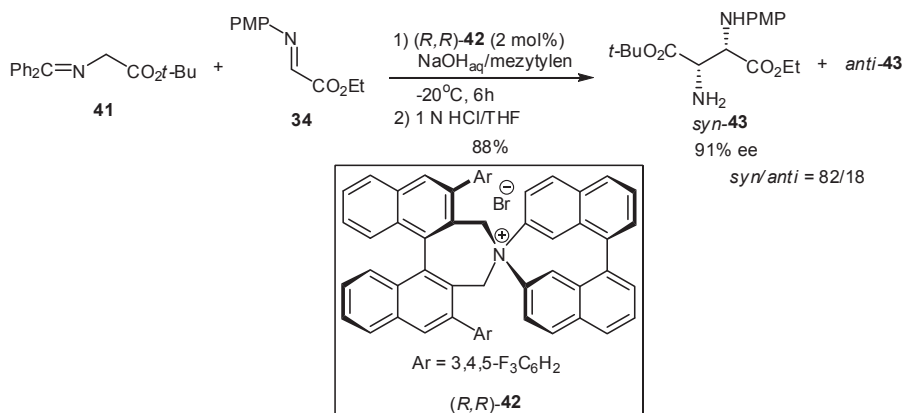
Katalizator **36** immobilizowany na stałym podłożu został również wykorzystany w heterogenicznej reakcji nitro-Mannicha przez Kima i współpracowników [48]. Indukcja asymetryczna w reakcji nitrowiązków **35** z iminoestrem **34**, katalizowana takim katalizatorem, była równie wysoka jak dla analogicznych reakcji w układzie homogenicznym, a nadmiary diastereomeryczne otrzymanych estrów **37** w niektórych przypadkach były nawet wyższe.



Rysunek 8. Cykl katalityczny wyjaśniający stereochemię reakcji aza-Henryego katalizowanej kompleksem **36**
 Figure 8. The catalytic cycle explaining stereochemistry of the aza-Henry reaction catalyzed by complex **36**

Reakcje typu Mannicha można prowadzić także w warunkach katalitycznego przeniesienia międzyfazowego (PTC). Użycie w takich reakcjach chiralnych czwartorzędowych soli amoniowych jako katalizatorów PTC [49] stwarza możliwość enancjoselektywnej syntezy estrów diaminokwasów.

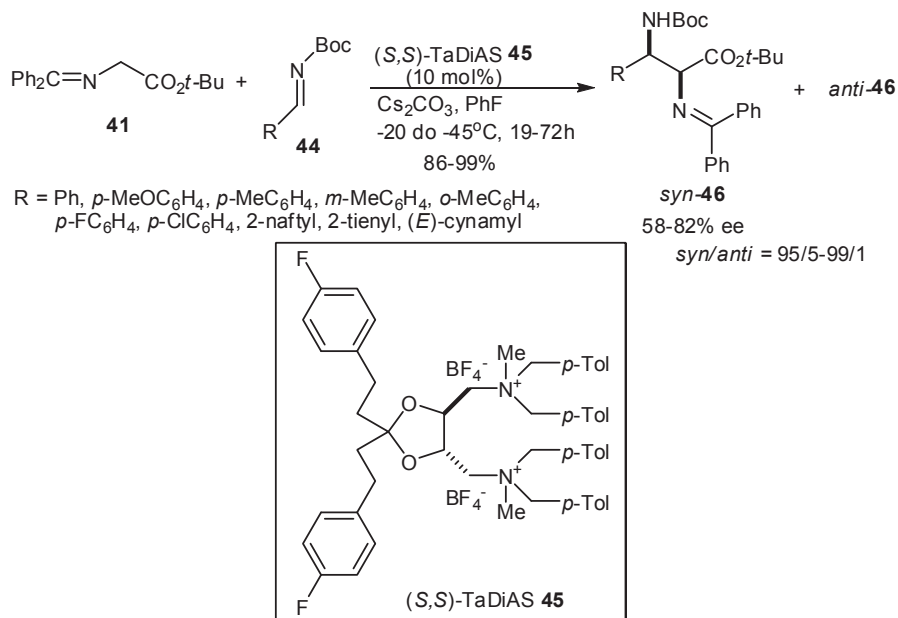
Maruoka i współpracownicy [50] wykorzystali tę technikę w syntezie estru kwasu *syn*-3-aminoasparaginowego **43**. W reakcji addycji *N*-(benzhydrylideno)-iminoglicynianu *tert*-butylu **41** do iminoestru **34** katalizowanej C_2 -symetrycznym chiralnym czwartorzędowym bromkiem amoniowym **42** powstaje diastereo- i enancjoselektywnie 3-aminoasparaginian **43** z wydajnością 88% (Schemat 13).



Schemat 13. Synteza pochodnej kwasu *syn*-3-aminoasparaginowego **43** z zastosowaniem chiralnego katalizatora PTC **42**

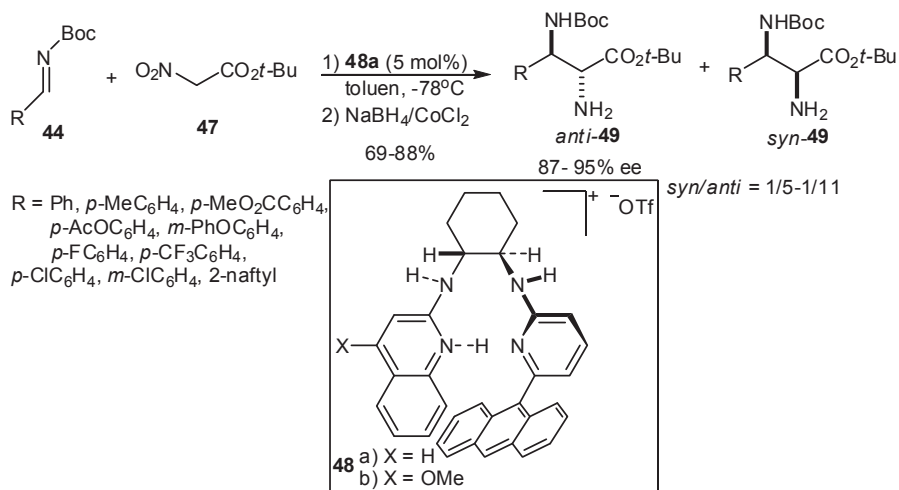
Scheme 13. Synthesis of *syn*-3-aminoaspartic acid derivative **43** using chiral PTC catalyst **42**

Asymetryczną addycję glicynianu **41** do *N*-Boc-iminu **44** w warunkach PTC z użyciem węglanu cezu jako zasady opisał zespół Shibasaki [51]. W reakcji katalizowanej chiralnym dwucentrowym katalizatorem **45** powstają z wysoką *syn*-diastereoselektywnością i umiarkowaną enancjoselektywnością addukty Mannicha **46** (Schemat 14).



Schemat 14. Chiralna kataliza przeniesienia międzyfazowego w syntezie pochodnych α,β -diaminokwasów **46**
 Scheme 14. Chiral phase transfer catalysis in the synthesis of α,β -diamino acid derivatives **46**

Pewne problemy nastęrcza addycja nitrooctanów do imin. Ze względu na łatwość epimeryzacji tworzących się adduktów, reakcje takie wymagają użycia chiralnych katalizatorów protonowych. Katalizatory powinny charakteryzować się zasadowością wystarczającą do deprotonacji nitrooctanu, a jednocześnie nie powinny powodować epimeryzacji produktu. Skutecznym katalizatorem okazała się pochodna **48**, zastosowana w opisanej przez Johnstona i współpracowników [52, 53] katalizacyjnej, enancjoselektywnej reakcji nitro-Mannicha. Addycja nitrooctanu *tert*-butylu **47** do *N*-Boc-imin **44** katalizowana triflanem **48a** prowadzi, po następczej redukcji za pomocą NaBH_4 w obecności CoCl_2 , do α,β -diaminoestrów **49** z umiarkowaną diastereoselektywnością (*syn/anti* = 1/5–1/11), ale dobrą enancjoselektywnością. W reakcji powstają w przewadze *anti*-addukty **49** o czystości optycznej 87–95% [52] (Schemat 15).

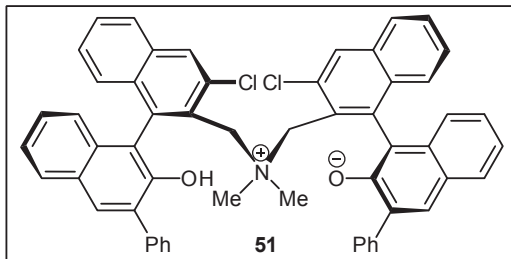
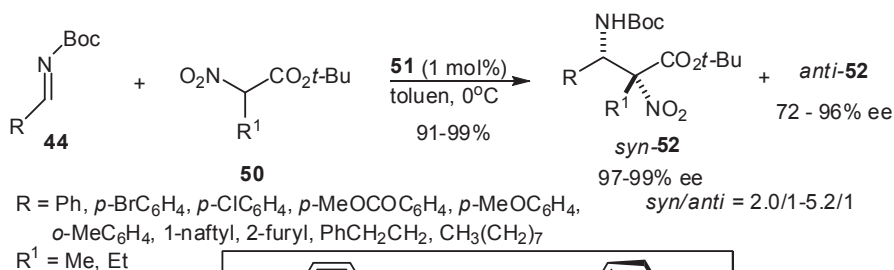


Schemat 15. Addycja nitrooctanu **47** do *N*-Boc-imin **44** katalizowana chiralnym katalizatorem protonowym **48a**

Scheme 15. Addition of nitroacetate **47** to *N*-Boc-imines **44** catalyzed by chiral proton catalyst **48a**

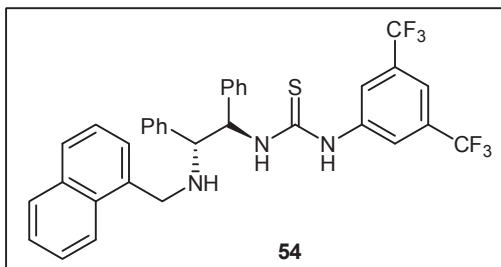
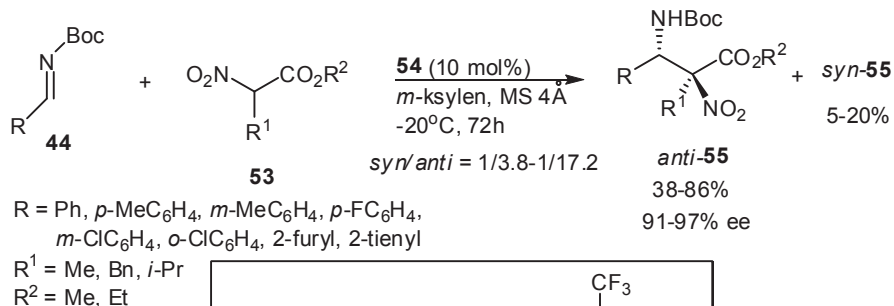
Ostatnio grupa Johnstona [54] wykazała dodatkowo, że możliwa jest również addycja homologów nitrooctanów do *N*-Boc-imin. W reakcjach takich nie zachodzi epimeryzacja produktów, gdyż w wyniku addycji tworzy się czwartorzędowe centrum stereogeniczne. W reakcji α -alkilo- α -nitrooctanów 2,6-diizopropylfenylowych z iminami **44**, katalizowanej triflanem **48b**, powstają z wysoką diastereo- i enancjoselektywnością odpowiednie α -nitro- α -alkiloestry [54].

W 2008 roku Ooi i współpracownicy [55] opisali reakcję aza-Henry'ego katalizowaną chiralną czwartorzędową betainą **51**. Addycja α -podstawionych nitrooctanów *tert*-butylu **50** do *N*-Boc-imin **44** zachodziła w sposób wysoko enancjoselektywny, dając z wysokimi wydajnościami i z umiarkowaną *syn*-diastereoselektywnością odpowiednie α -nitro- β -aminoestry **52** (Schemat 16).



Schemat 16. Wysoko enancjoselektywna reakcja aza-Henrygo katalizowana betainą **51**
 Scheme 16. Highly enantioselective aza-Henry reaction catalyzed by betaine **51**

Jeszcze inny rodzaj katalizy organicznej w reakcji aza-Henrygo zaprezentowali Chen i współpracownicy [56]. Zastosowany przez autorów dwufunkcyjny katalizator tiomocznikowo-aminowy **54** wywoływał wysoki stopień indukcji asymetrycznej w reakcji α -podstawionych nitrooctanów **53** z *N*-Boc-iminami **44**. W reakcji powstawały preferencyjnie *anti*-addukty aza-Henrygo **55** z umiarkowanym lub wysokim nadmiarem diastereomerycznym (Schemat 17).

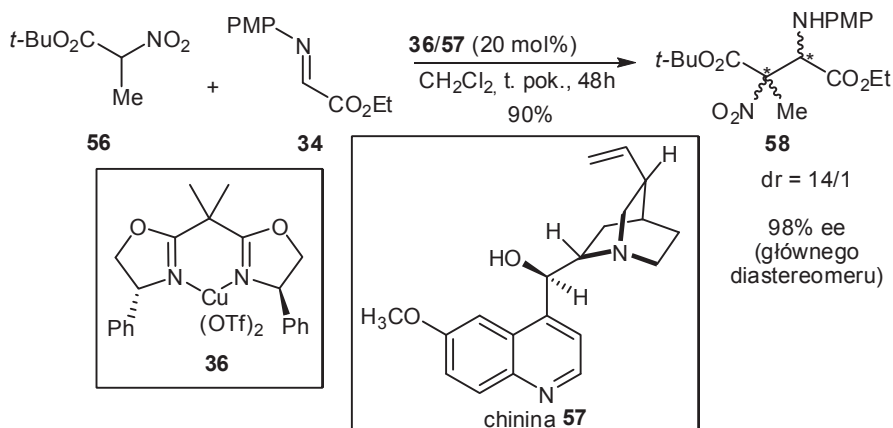


Schemat 17. Addycja α -podstawionych nitrooctanów **53** do *N*-Boc-imin **44**
 katalizowana chiralnym tiomocznikiem **54**

Scheme 17. Addition of α -substituted nitroacetates **53** to *N*-Boc-imines **44** catalyzed by chiral thiourea **54**

Odmienne podejście do asymetrycznej katalitycznej reakcji nitro-Mannicha, w której powstają czwartorzędowe centra stereogeniczne, zaprezentowali Jørgensen i współpracownicy [57]. Zaproponowali oni metodę opartą na chiralnym rozpoznaniu molekularnym (ang. *chiral molecular recognition*), w której stereoróżnicowanie na czwartorzędowym centrum stereogenicznym w reakcji aza-Henryego jest skutkiem zastosowania chiralnego kwasu Lewisa i chiralnego katalizatora organicznego.

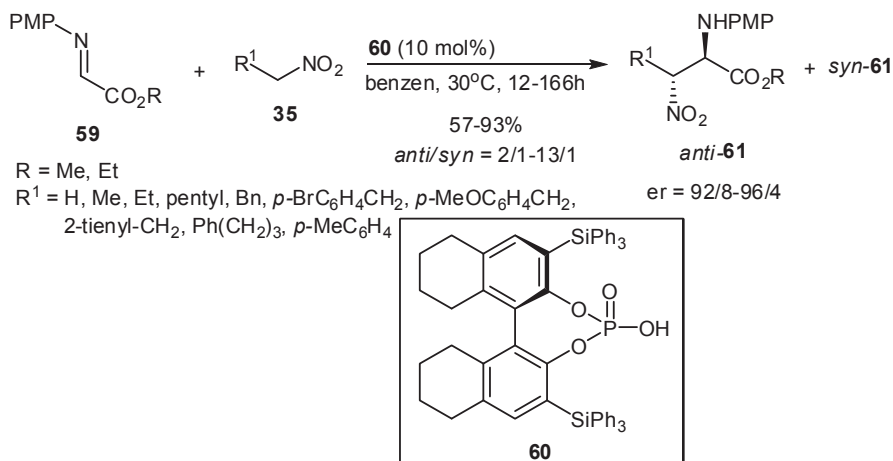
Do reakcji nitro-Mannicha użyto 2-nitropropionianu *tert*-butylu **56**, jako protonukleofila, i (*p*-metoksyfenyloimino)octanu etylu **34** jako elektrofila. Stwierdzono, że w reakcji z użyciem chininy **57**, jako chiralnego katalizatora organicznego, i w obecności chiralnego kwasu Lewisa **36** (kompleks triflanu miedzi(II) oraz bisok-sazoliny – (*R*)-Ph-Box) powstają z wysoką diastereoselektywnością (*dr* = 14/1) i z nadmiarem enancjomerycznym 98% (dla głównego diastereomeru) odpowiednie addukty nitro-Mannicha **58** [57] (Schemat 18).



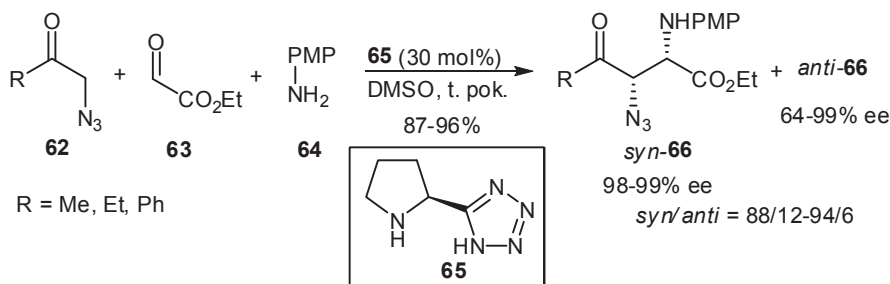
Schemat 18. Zastosowanie układu katalizatorów **36/57** w asymetrycznej syntezie pochodnej kwasu 3-aminoasparaginowego

Schema 18. Application of the complex **36/57** in the asymmetric synthesis of 3-aminoaspartic acid derivative

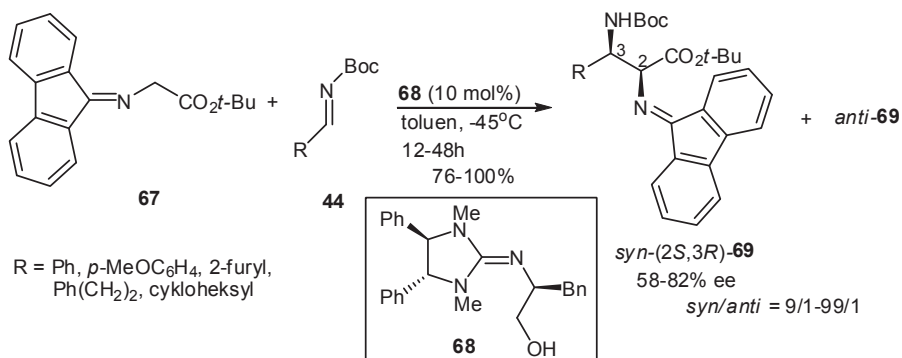
Rueping i Antonchick [58] opisali niedawno katalityczną enancjoselektywną reakcję aza-Henryego katalizowaną, chiralnym kwasem Brønsteda. W *anti*-stereoselektywnej reakcji nitroalkanów **35** z α -iminoestrami **59** katalizowanej kwasem **60** powstają nitro-addukty **61** o wysokiej czystości optycznej (Schemat 19).

Schemat 19. Reakcja aza-Henrygo katalizowana chiralnym kwasem Brønsteda **60**Scheme 19. Aza-Henry reaction catalyzed by chiral Brønsted acid **60**

Innym przykładem zastosowania chiralnych katalizatorów organicznych w reakcji Mannicha jest opisana przez Barbasa i współpracowników [59] asymetryczna synteza wycinalnych azydoamin. Ta trójskładnikowa reakcja Mannicha, zachodząca pomiędzy α -azydoketonem **62**, glioksalem etylu **63** i *p*-metoksyaniliną **64**, katalizowana tetrazolową pochodną proliny **65**, prowadziła z wysoką diastereo- i enancjoselektywnością do pochodnych β -azydo- α -aminoestrów **66** (Schemat 20).

Schemat 20. Trójskładnikowa reakcja typu Mannicha katalizowana pochodną proliny **65**Scheme 20. Tricomponent Mannich-type reaction catalyzed by proline derivative **65**

W 2008 roku Kobayashi i współpracownicy [60] opisali katalizowaną chiralną pochodną guanidyny **68**, addycję 2-(9*H*-fluoren-9-ylidenoamino)octanu *tert*-butylu **67** do *N*-Boc-iminu **44**, dającą z wysoką enancjoselektywnością i *syn*-diastereo- i enancjoselektywnością pochodne α,β -diaminoestrów **69** (Schemat 21).

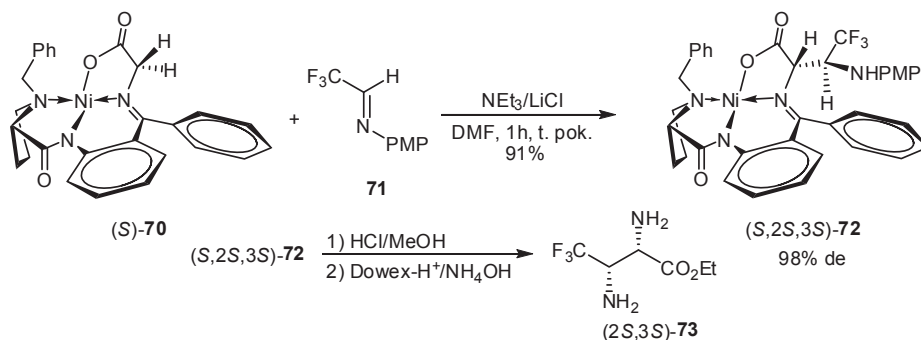


Schemat 21. Synteza pochodnych α,β -diaminokwasów z użyciem chiralnej pochodnej guanidyny **68** jako katalizatora

Scheme 21. Synthesis of α,β -diamino acids derivatives in the presence of chiral guanidine derivative **68** as a catalyst

2.1.3. Addycja chiralnych glicynianów do imin

Opisane wyżej metody syntezy pochodnych kwasów diaminokarboksylowych oparte były na reakcjach addycji achiralnych pronukleofili do chiralnych imin lub reakcjach achiralnych substratów, prowadzonych w obecności chiralnych katalizatorów.



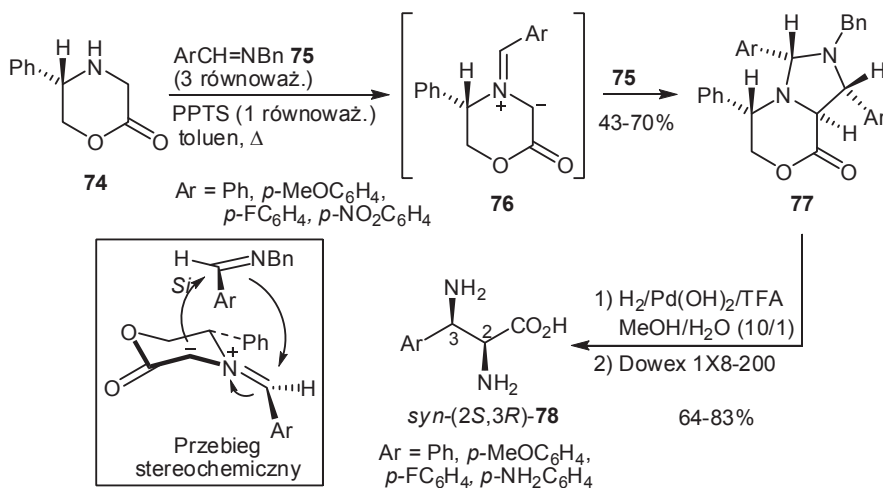
Schemat 22. Synteza kwasu $(2S,3S)$ -4,4,4-trifluoro-2,3-diaminomasłowego **73** przez addycję chiralnego glicynianu **70** do iminy **71**

Scheme 22. Synthesis of $(2S,3S)$ -4,4,4-trifluoro-2,3-diaminobutyric acid **73** via addition of chiral glycinate **70** to imine **71**

Oprócz tego opisano również metody wykorzystujące chiralne glicyniany jako pronukleofile. Przykładem takiego podejścia jest synteza kwasu $(2S,3S)$ -4,4,4-trifluoro-2,3-diaminomasłowego **73**, opisana przez Soloshonoka i współpracowników [61]. Autorzy wykorzystali chiralny kompleks niklu z iminoglicynianem

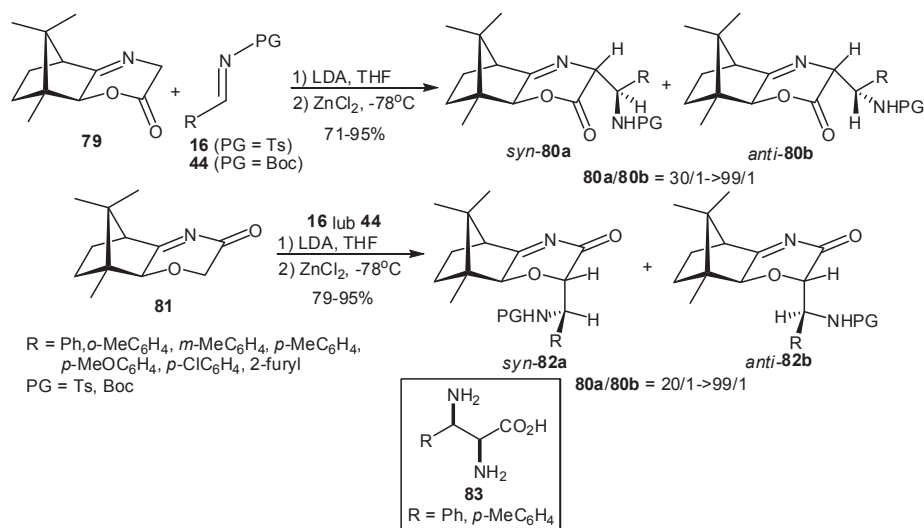
((*S*)-**70**), który pod wpływem trietyloaminy, w obecności chlorku litu, przyłącza się do *N*-(*p*-metoksyfenylo)iminy **71**, dając z wysoką wydajnością i nadmiarem diastereomerycznym 98% *syn*-addukt **72**. Hydroliza tego związku prowadzi do optycznie czynnego diaminokwasu **73** (Schemat 22).

Harwood i współpracownicy [62] opisali całkowicie diastereoselektywną 1,3-dipolarną cykloaddycję chiralnego ylidu azometinowego **76** do imin **75**. Ylid **76** powstaje *in situ* w indukowanej kwasem Brønsteda kondensacji (*5S*)-fenylomorfolin-2-onu **74** z iminą **75**. Utworzone w reakcji cykliczne addukty **77** poddano następnie katalitycznej wodorolizie, otrzymując jako końcowy produkt optycznie czyste *syn*- α,β -diaminokwasy **78** (Schemat 23). Stereochemię cykloaddycji autorzy wyjaśniają posługując się modelem, w którym mamy do czynienia ze sterycznie uprzywilejowanym aksjalnym atakiem atomu węgla C-3 dipola **76** (o konfiguracji *E*) na węgiel iminiowy od strony *Si* iminy (Schemat 23).



Schemat 23. 1,3-Dipolarna cykloaddycja chiralnego ylidu azometinowego **76** do iminy **75**
 Schema 23. 1,3-Dipolar cycloaddition of chiral azomethine ylide **76** to imine **75**

Ostatnio Xu i współpracownicy [63] opisali nową, wysoko stereoselektywną metodę syntezy kwasów 3-arylo-2,3-diaminopropionowych poprzez reakcję Mannicha trójcyklicznych iminolaktonów pochodnych kamfory **79** i **81** z iminami **16** i **44**. Reakcja polegająca na addycji enolanów cynku utworzonych *in situ* z iminolaktonów **79** i **81** działaniem LDA i ZnCl_2 , do *N*-aktywowanych imin **16** i **44** prowadziła z wysoką diastereoselektywnością do adduktów **80** i **82** (Schemat 24). Hydroliza powstających w przewodzie wybranych *syn*-adduktów Mannicha **80** i **82**, wywodzących się z *N*-Boc-imin, za pomocą 6*N* kwasu solnego prowadzi do diastereomerycznych mieszanin wolnych diaminokwasów **83** o czystości optycznej powyżej 99% ee (dla tworzących się w przewodzie *syn*-diastereomerów).



Schemat 24. Reakcja typu-Mannicha trójcyklicznych iminelaktonów pochodnych kamfory **79** i **81** z iminami
 Scheme 24. Mannich-type reaction of tricyclic iminelactone-camphore derivatives **79** and **81** with imines

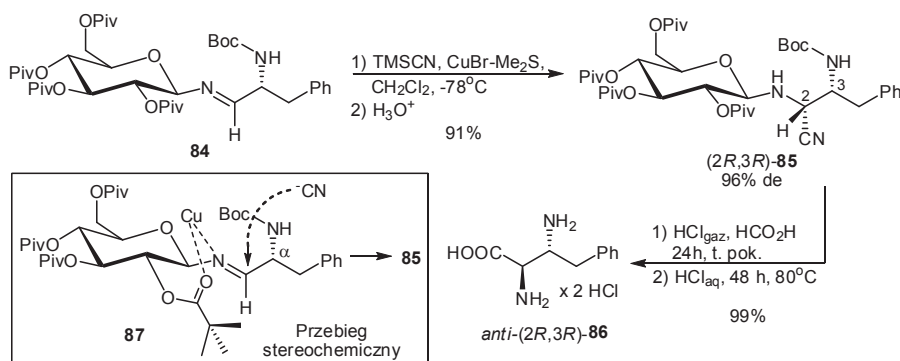
Kondensacja chiralnego cyklicznego glicynianu z iminą jest również kluczowym etapem opisanej przez Williamsa i DeMonga [64, 65] syntezy (2*S*,3*R*)-kapreomycydyny, będącej prekursorem kapreomycyny IB – cyklicznego antybiotyku peptydowego wytwarzanego przez szczep *Streptomyces capreolus*. Nadmienić należy również, że termiczna, wewnątrzcząsteczkowa cyklizacja chiralnych ylidów typu azometinowego z iminami została wykorzystana do tworzenia pierścienia pirolinowego w pochodnych pirydo[1,2-*a*]pirymidyny [66]. W asymetrycznej addycji glicynianów do imin zbadano również wariant wykorzystujący podwójną indukcję asymetryczną. Bell i Polniaszek [67] opisali reakcję pomiędzy chiralną sodową pochodną 2-(benzylidenoamino)octanu 8-fenylomentylu i chiralnym cyklicznym jonem iminiowym (otrzymany z tryptaminy) stanowiącą kluczowy etap w syntezie pochodnej β-karboliny.

2.1.4. Reakcja Streckera

Reakcja Streckera, polegająca na addycji anionu cyjankowego do imin i następczej hydrolizie powstałego aminonitrylu, jest szeroko stosowaną metodą syntezy α-aminokwasów [68]. Zastosowano ją z powodzeniem również w asymetrycznej syntezie kwasów diaminokarboksylowych. Reakcja sprowadza się do addycji anionu cyjankowego do optycznie czystych α-aminoimin.

Ostatnio Zhang i współpracownicy [69] opisali diastereoselektywną syntezę kwasu 2,3-diamino-4-fenylomasłowego przy użyciu grupy 2,3,4,6-tetra-*O*-piwaloilo-β-*D*-glukopiranozylowej jako pomocnika chiralności. Optycznie

czystą iminę **84** otrzymano w wyniku kondensacji 2,3,4,6-tetra-*O*-piwaloilo- β -D-glukopiranozyloaminy z optycznie czystym (*R*)-*N*-Boc-fenylalaninem. Addycja cyjanku trimetylosililowego do tej iminy, zachodząca w obecności kompleksu CuBr-Me₂S jako kwasu Lewisa, prowadzi z wysoką wydajnością i dobrą diastereoselektywnością do *syn*-diaminonitrylu **85**, który w wyniku hydrolizy kwasowej przekształcono w dichlorowodorek kwasu *anti*-(2*R*,3*R*)-2,3-diamino-4-fenylomasłowego **86** (Schemat 25). W analogiczny sposób z optycznie czystej iminy wywodzącej się z (*S*)-*N*-Boc-fenylalaninalu otrzymano dichlorowodorek kwasu *syn*-(2*R*,3*S*)-2,3-diamino-4-fenylomasłowego.

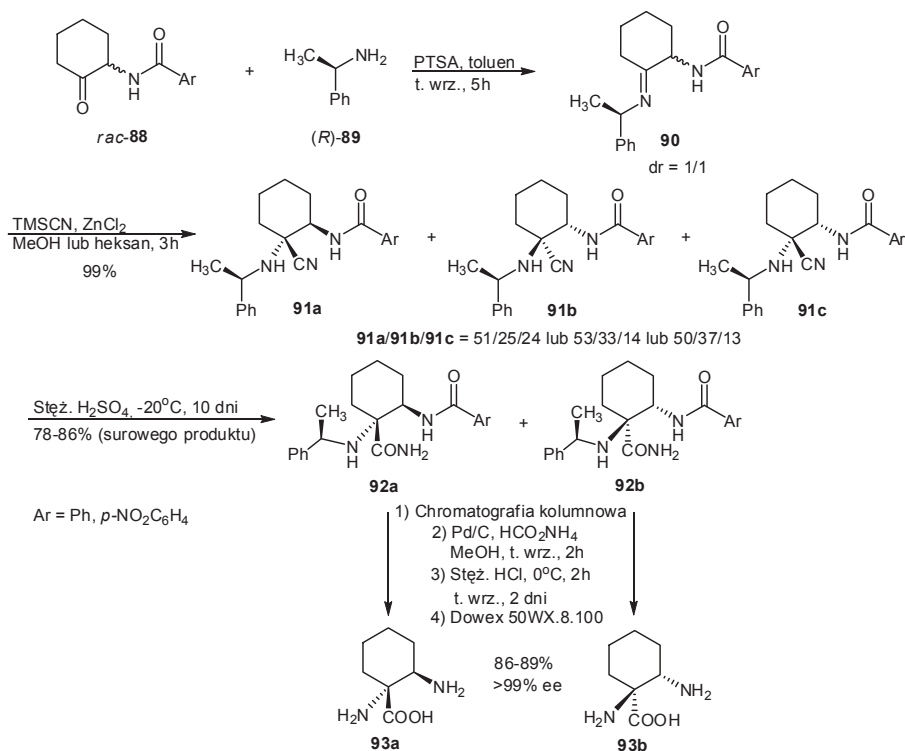


Schemat 25. Wykorzystanie reakcji Streckera w syntezie kwasu *anti*-2,3-diamino-4-fenylomasłowego **86**
 Scheme 25. Application of the Strecker reaction in the synthesis of *anti*-2,3-diamino-4-phenylbutyric acid **86**

Autorzy zakładają, że obserwowana diastereoselektywność addycji jest wynikiem podwójnej indukcji asymetrycznej i odbywa się głównie pod kontrolą grupy piranozylowej. W proponowanym modelu stanu przejściowego **87** atom miedzi jest koordynowany przez azot iminowy i tlen grupy piwaloilowej. Powoduje to wzrost elektrofilowości iminowego atomu węgla, co umożliwia addycję anionu cyjankowego do iminy. Autorzy sugerują, że centrum stereogeniczne na atomie węgla C α ma niewielki wpływ na stereochemię addycji, która zachodzi zgodnie z regułą Crama [69] (Schemat 25).

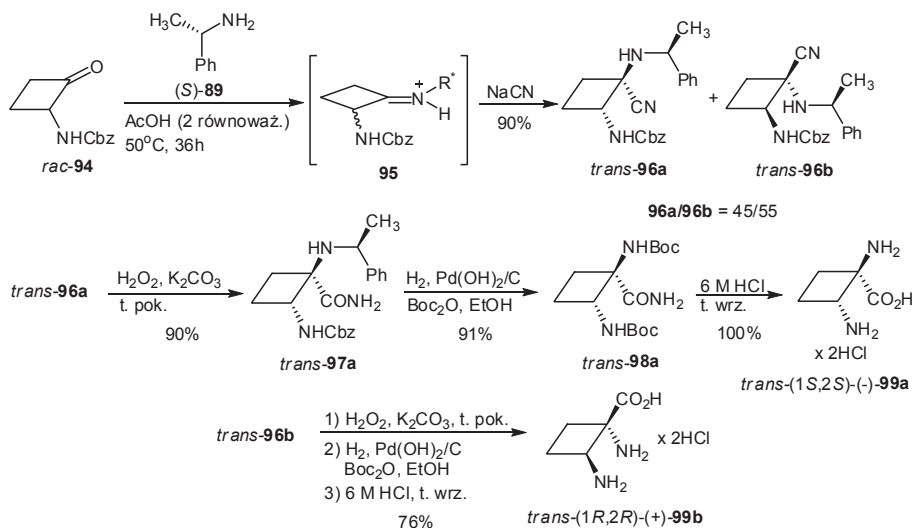
Frahm i współpracownicy [70] zastosowali asymetryczny wariant reakcji Streckera w syntezie karbocyklicznych α,β -diaminokwasów. Rolę pomocnika chiralności pełniła w tym przypadku (*R*)-1-fenylotyloamina **89**, która po kondensacji z racemicznym *N*-blokowanym-2-aminocykloheksanonem **88** dała parę (1/1) diastereomerycznych imin **90**. Katalizowana chlorkiem cynku addycja cyjanku trimetylosililowego do iminy **90** prowadziła z *trans*-diastereoselektywnością ilościowo do mieszaniny trzech diastereomerycznych α -aminonitryli **91**. Proporcje tworzących się nitryli zależały od temperatury reakcji i użytego rozpuszczalnika. Enancjomerycznie czyste diaminokwasy otrzymano w ten sposób, że mieszaninę aminonitryli **91** najpierw poddano hydrolizie do α -aminoamidów **92**, następnie amidy rozdzielono na czyste diastereomery **92a** i **92b**, które po wodorolizie, hydrolizie

kwasowej i chromatografii jonowymiennej dały wolne kwasy 1,2-diaminocykloheksanokarboksyłowe **93a** i **93b** o czystości optycznej powyżej 99% ee (Schemat 26).



Schemat 26. Synteza kwasów 1,2-diaminocykloheksanokarboksyłowych **93**
 Scheme 26. Synthesis of 1,2-diaminocyclohexanecarboxylic acids **93**

Ostatnio Fadel i współpracownicy [71] opisać syntezę optycznie czystych kwasów 1,2-diaminocyklobutanokarboksyłowych **99**, wychodząc z racemicznego 2-(*N*-Cbz) aminocyklobutanonu **94**. Asymetryczna reakcja Streckera jonów iminiowych **95** utworzonych *in situ* z ketonu **94** i (*S*)-1-fenyletyloaminy **89** prowadziła stereoselektywnie do mieszaniny *trans*-aminonitryli **96a** i **96b** (**96a/96b** = 45/55). Preferencyjne tworzenie dwóch z czterech możliwych diastereomerów autorzy tłumaczą termodynamiczną kontrolą addycji. Diastereomeryczne aminonitryle **96** rozdzielono metodą chromatografii kolumnowej na czyste izomery **96a** i **96b**. Pochodną *trans*-**96a** poddano hydrolyzie zasadowej (H₂O₂/K₂CO₃) do amidu **97a**, który po wodorolitycznej deprotekcji połączonej z następczym blokowaniem przy użyciu Boc₂O dał optycznie czysty, *N,N*-di-Boc chroniony diaminoamid **98a**. Związek ten po hydrolyzie kwasowej przekształcono w optycznie czysty dichlorowodorek kwasu (1*S*,2*S*)-1,2-diaminocyklobutanokarboksyłowego **99a** (Schemat 27). W analogiczny sposób z pochodnej *trans*-**96b** otrzymano kwas *trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyklobutanokarboksyłowy **99b**.



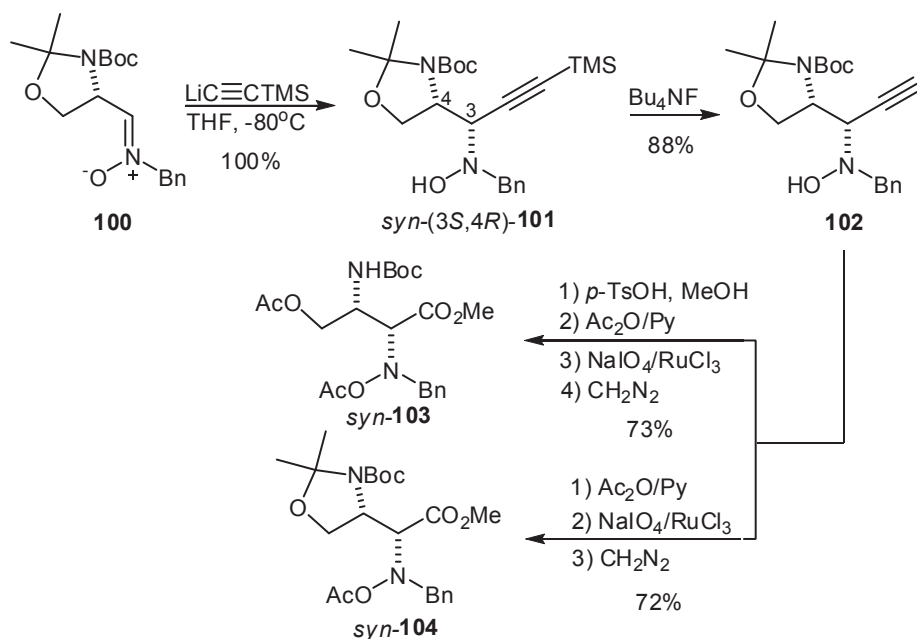
Schemat 27. Zastosowanie asymetrycznej reakcji Streckera w syntezie kwasów 1,2-diaminocyklobutanokarboksylowych **99**

Scheme 27. Application of the asymmetric Strecker reaction in the synthesis of 1,2-diaminocyclobutanecarboxylic acids **99**

Pochodne diaminokwasów otrzymano także w addycji anionu cyjankowego do optycznie czystych 2-azirydynoimin [72, 73], α -aminonitronów [74] i pochodnych imidazolidynonów [75–77].

2.1.5. Inne metody oparte na reakcjach addycji do wiązania podwójnego C=N

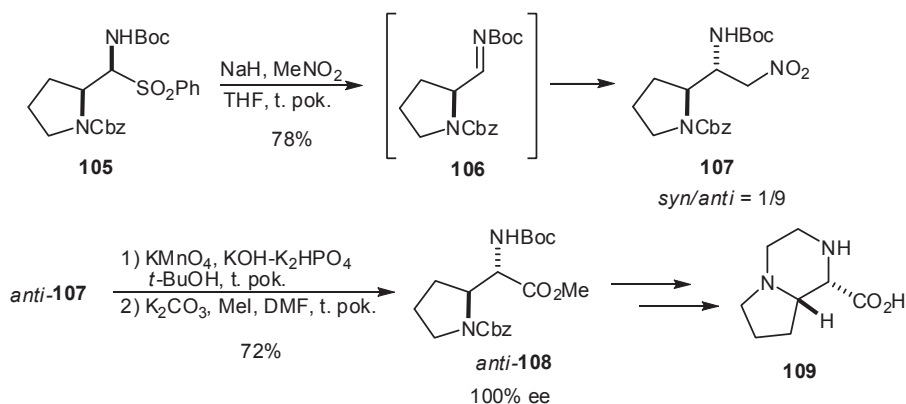
W syntezie kwasów diaminokarboksylowych, obok opisanej powyżej grupy cyjankowej, stosowano także inne syntetyczne równoważniki grupy karboksylowej (m.in. pochodne terminalnych alkinów i pochodne furanu). Merino i współpracownicy [78–80] wykazali, że w reakcji litowej pochodnej etynylotrimetylosilanu z chiralnym α -aminonitronem **100** (dostępnym z seryny) powstaje całkowicie stereoselektywnie *syn*-propargilohydroksyloamina **101**, którą następnie w reakcji desililacji, acylowania, oksydacyjnego rozszczepienia wiązania potrójnego $\text{C}\equiv\text{C}$ i estryfikacji przekształcono, w zależności od warunków reakcji, w optycznie czysty *syn*- β -aminoester **103** lub cykliczny ester *syn*-**104** (Schemat 28).



Schemat 28. Addycja litowej pochodnej etynylotrimetylosilanu do chiralnego α -aminonitronu **100**
 Scheme 28. Addition of [(trimethylsilyl)ethynyl]lithium to chiral α -amino nitrone **100**

Autorzy wykazali również, że *syn*-diaminoester **103** można otrzymać inną metodą przez addycję furan-2-ylolitu do nitronu **100** [78, 79] i następnie oksydatywne rozszczepienie pierścienia furanu. Ci sami autorzy [80, 81] opisali także reakcję cykloaddycji akrylanu metylu do nitronu **100** jako pierwszego etapu kilkusetapowej syntezy diaminoestru o strukturze γ -laktamu.

Petrini i współpracownicy [82] opisali addycję nitrometanu do optycznie czystej *N*-Boc- α -pirolidynyloiminy **106** generowanej *in situ* z odpowiedniego *N*-Boc- α -aminoalkilosulfonu **105**. Utworzone w reakcji diastereomeryczne nitrozwiazki **107** (*syn/anti* = 1/9) rozdzielono na czyste izomery, a diastereomer *anti*-**107** poddano następnie reakcji Nefa [83] (Schemat 29). Otrzymany diaminoester **108**, o 100% czystości optycznej, jest prekursorem kwasu piperazyjno-2-karboksyowego **109**, który można wykorzystać jako chiralny katalizator oraz jako chiralny blok budulcowy w syntezie inhibitorów proteazy HIV [84]. Z obliczeń wykonanych przez autorów wynika, że atak soli sodowej nitrometanu jest uprzywilejowany od strony *Re* iminy, w porównaniu z atakiem od strony *Si*.

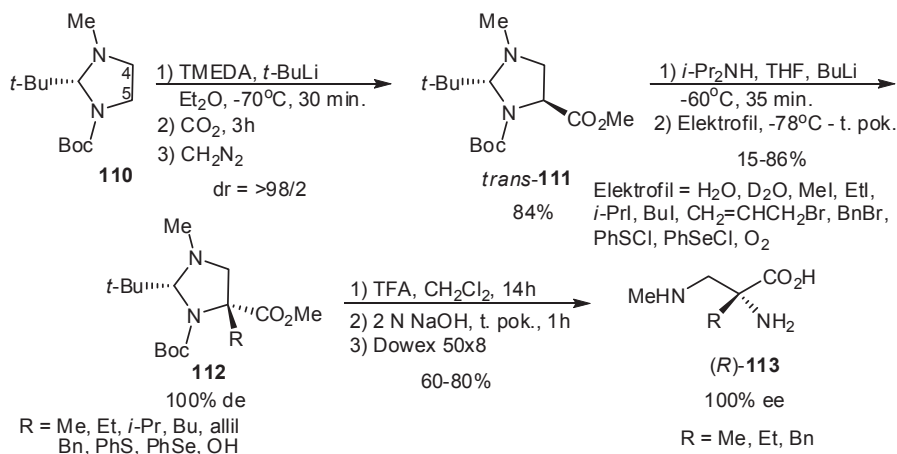
Schemat 29. Synteza prekursora kwasu piperazyno-2-karboksylowego **109**Scheme 29. Synthesis of piperazine-2-carboxylic acid **109** precursor

Z kolei Lee [85] i współpracownicy użyli w asymetrycznej syntezie kwasu *syn*-2,3-diaminomasłowego chiralnych α -aminonitryli jako ekwiwalentów jonów iminiowych. Kluczowym etapem tej syntezy było azirydowanie diazoocetanem etylu tworzących się *in situ* jonów iminiowych [85].

2.2. INNE REAKCJE TWORZENIA WIĄZANIA WĘGIEL-WĘGIEL

Znane są także metody bezpośredniego wprowadzenia grupy karboksylowej do szkieletu węglowego diaminy na drodze addycji metalopochodnych diaminy do elektrofilowych ekwiwalentów grupy karboksylowej, jakimi najczęściej są chloromrówczany lub dwutlenek węgla.

Seebach i Pfammater [86] zaproponowali diastereoselektywne karboksylowanie optycznie czystej imidazoliny **110** otrzymanej z handlowo dostępnego chiralnego bloku budulcowego. Imidazolina **110** ulega pod wpływem butylolitu i TMEDA regioselektywnemu litowaniu, tworząc pochodną, która w wyniku addycji do dwutlenku węgla i następczym metylowaniem diazometanem, daje z wysoką *trans*-diastereoselektywnością diaminoester *trans*-**111** (Schemat 30). Za selektywne metalowanie diaminy **110** w pozycji 5 odpowiada chelatowanie litu z tlenem grupy *tert*-butoksykarbonylowej. Otrzymaną w wyniku addycji *trans*-pochodną **111** przekształcono następnie, w sposób całkowicie diastereoselektywny, w reakcji alkilowania różnymi elektrofilami w obecności LDA, w pochodną **112**. Wybrane pochodne **112** po deprotekcji i następczej hydrolizie przekształciły się w optycznie czyste kwasy (*R*)-2-alkilo-2-amino-3-(metyloamino)propionowe **113**. W analogiczny sposób, wychodząc z enancjomerycznej imidazoliny *ent*-**110**, otrzymano diamino-kwasy **113** o konfiguracji absolutnej (*S*) (Schemat 30).



Schemat 30. Diastereoselektywne karboksylowanie optycznie czystej imidazoliny **110**
 Scheme 30. Diastereoselective carboxylation of optically pure imidazoline **110**

Reakcje elektrofilowego karboksylowania zastosowano w syntezie bardziej złożonych pochodnych α,β -diaminokwasów [87–89]. Przykładowo: addycja achiralnych *N*-Boc-metalopochodnych imidazolin do izocyjanianu fenylu katalizowana (–)-sparteiną umożliwia otrzymanie, po następczej hydrolizie, optycznie czynnego α,β -diamino-*N*-fenylopropanoamidu [87]. Opisano również [88] karboksylowanie diketopiperazyny pochodnej proliny przy użyciu chloromrówczanu metylu, benzylu i (+)-mentylu jako elektrofilu.

Do innych metod syntezy diaminokwasów, w których tworzy się nowe wiązanie węgiel–węgiel, zaliczyć można również reakcje alkilowania pochodnych diaminokwasów. Przykładem takiej syntezy jest opisane przez grupę Rapoporty [90] stereoselektywne alkilowanie mieszanego dwuestru – (*R*)-2-(benzylo(9-fenyl-9H-fluoren-9-yl)amino)bursztynianu 4-benzylu 1-*tert*-butylu, połączone z następczym przegrupowaniem Curtiusa otrzymanej alkilopochodnej, które prowadzi ostatecznie do kwasu (2*S*,3*S*)-2,3-diamino-4-fenylomasłowego. Z kolei reakcję hydroksymetylowania *N*-Cbz (*S*)- β -amino- γ -butyrolaktonu (dostępnego z kwasu asparagijnowego) zastosowano w syntezie (+)-biotyny [91].

3. METODY OPARTE NA TRANSFORMACJI GRUP FUNKCYJNYCH

3.1. ASYMETRYCZNE DIAMINOWANIE OLEFIN

Bezpośrednie diaminowanie olefin z wykorzystaniem metali ciężkich jest ważną metodą syntezy racemicznych wycynalnych diamin, stosowaną od połowy lat 70. [92, 93]. Oksydacyjne enancjoselektywne hydroksylowanie wiązania C=C związkami

osmu zostało opisane przez Sharplessa w syntezie chiralnych dioli i aminoalkoholi. Odkryte przez niego w 1992 roku katalizatory, oparte na związkach osmu(VIII) i chiralnych ligandach $(DHQ)_2$ PHAL lub $(DHQD)_2$ PHAL wywodzących się z alkaloidów kory chinowej (o handlowych nazwach AD-*mix*- α i AD-*mix*- β), odgrywają kluczową rolę w asymetrycznej dihydroksylacji (AD) i aminohydroksylacji (AA) olefin [94].

Pierwszy przykład asymetrycznego diaminowania olefin opisano dopiero w 2003 roku (Muñiz i Nieger) [92, 95] na przykładzie diaminowania pochodnych α,β -nienasyconych kwasów. Autorzy bazując na pracach Sharplessa zastosowali dioksobis(*tert*-butyloimido)osm **114** i oksotris(*tert*-butyloimido)osm **115** (Schemat 31) w diaminowaniu α,β -nienasyconych estrów (-)-8-fenylomentolu **116**.

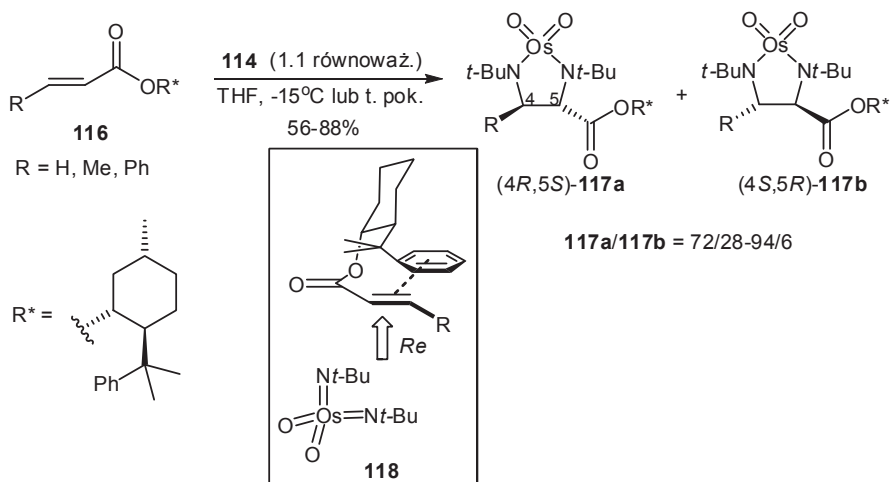


Schemat 31. Dioksobis(*tert*-butyloimido)osm **114** i oksotris(*tert*-butyloimido)osm **115** stosowane w asymetrycznym diaminowaniu olefin

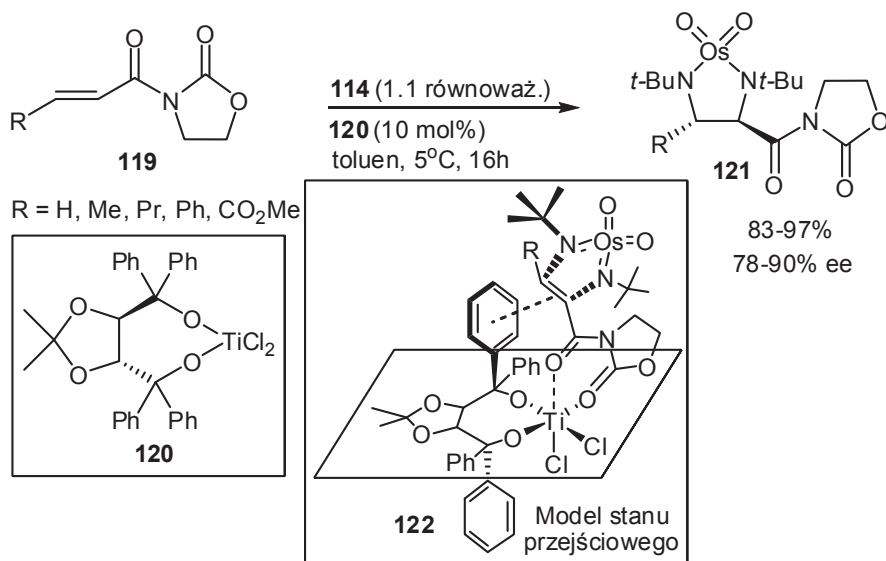
Scheme 31. Bis(*tert*-butylimino)dioxoosmium **114** and tris(*tert*-butylimino)(oxo)osmium **115** applied in the olefins diamination reaction

W reakcji optycznie czystych estrów z dioksobis(*tert*-butyloimido)osmem **114** powstają w proporcjach 72/28–94/6 trwale diastereomeryczne osmoimidazolidyny (*4R,5S*)-**117a** i (*4S,5R*)-**117b** (Schemat 32). Konfiguracja tworzących się preferencyjnie osmoimidazolidyn **117a** jest zgodna z modelem stanu przejściowego **118**, w którym diastereotopowa strona *Si* reagującego wiązania podwójnego jest selektywnie przesłaniana przez grupę fenylową pomocnika chiralności. Skutkuje to uprzywilejowanym diaminowaniem estru **116** od bardziej dostępnej strony *Re* wiązania C=C, czego konsekwencją jest obserwowana konfiguracja *4R,5S* tworzących się w przewodzie produktów **117a** (Schemat 32).

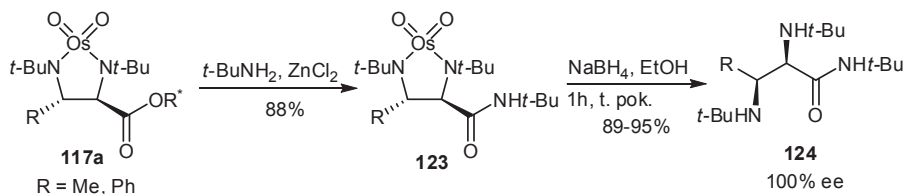
Wykorzystując pochodne **114** i **115** przeprowadzono (analogicznie jak wyżej) diaminowanie fumaranu dimentyłu [92, 95]. Ci sami autorzy opisali ponadto syntezę osmoimidazolidyny z centrum stereogenicznym na atomie osmu [93, 96].

Schemat 32. Diaminowanie chiralnych α,β -nienasyconych estrów mentolu **116**Scheme 32. Diamination of chiral α,β -unsaturated menthol esters **116**

Muñiz i współpracownicy zbadali katalityczny, enancjoselektywny wariant diaminowania. Okazało się, że pochodna oksazolidynonu **119** ulegała diaminowaniu za pomocą dioksobis(*tert*-butyloimido)osmu **114**, w obecności katalitycznych ilości kompleksu Ti-TADDOL **120**, dając osmoimidazolidyny **121** o czystości optycznej 78–90% ee [93, 97] (Schemat 33).

Schemat 33. Katalityczne asymetryczne diaminowanie alkenów **119**Scheme 33. Catalytic asymmetric diamination of alkenes **119**

Preferencyjne powstawanie w reakcji adduktów o konfiguracji R,S autorzy tłumaczyli diaminowaniem od strony Re,Si alkeny (model stanu przejściowego **122**) przy założeniu, że reakcja biegnie według mechanizmu uzgodnionej [3+2] cykloaddycji (Schemat 33). Wybrane osmoimidazolidyny **117a** przekształcono następnie, przez aminolizę i następczą redukcję utworzonego amidu **123**, w optycznie czyste *syn*-diaminoamidy **124** (Schemat 34) [92, 95].



Schemat 34. Przekształcenie osmoimidazolidyn **117a** w α,β -diaminoamidy **124**
 Scheme 34. Transformation of osmoimidazolidines **117a** into α,β -diamino amides **124**

Ostatnio Shi i współpracownicy [98, 99] opisali katalityczne asymetryczne diaminowanie sprzężonych dienów i trienów, w którym donorem azotu jest di-*tert*-butylodiazirydynon, a produktami reakcji są odpowiednie imidazolidyn-2-ony. Autorzy, na przykładzie diaminowania penta-2,4-dienylobenzenu, wykazali przydatność tej metody do syntezy optycznie czystego kwasu 2,3-diamino-4-fenylomasłowego.

3.2. REAKCJE PODSTAWIENIA TYPU S_N2

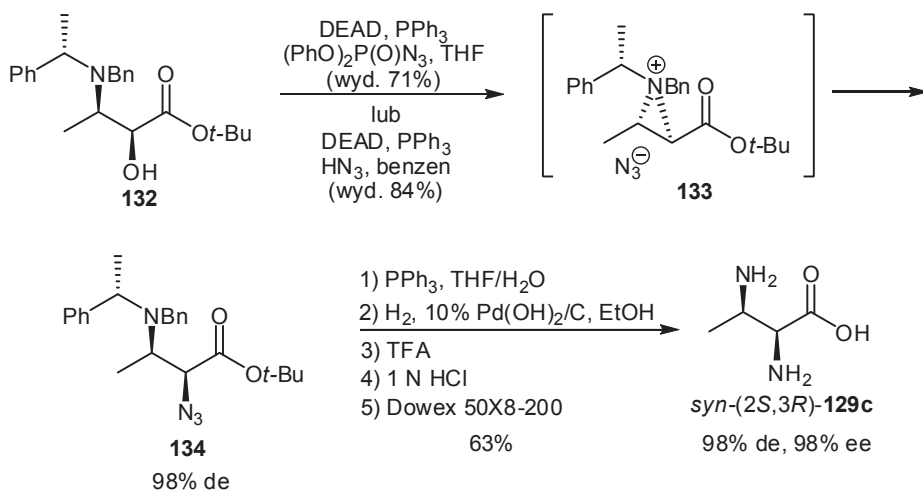
Jak wspomniano wcześniej, jedna z metod syntezy α,β -diaminokwasów polega na wymianie grupy hydroksylowej (w hydroksyaminokwasach) lub atomu fluorowca (w halogenoaminokwasach) na grupę aminową lub jej syntetyczny ekwiwalent. Bezpośrednie podstawienie grupy hydroksylowej odbywa się przez reakcję Mitsunobu, najczęściej z użyciem anionu azydkowego jako nukleofila. Możliwa jest również aktywacja grupy hydroksylowej przez przekształcenie jej w dobrą grupę opuszczającą (np.: grupę sulfonyloksylową) i podstawienie grupą aminową lub azydową.

3.2.1. Transformacje β -amino- α -hydroksykwasów w α,β -diaminokwasy

Optycznie czynne α -hydroksy- β -aminoestry, otrzymane w wyniku asymetrycznego aminohydroksylowania (AA) α,β -nienasyconych estrów, są wygodnymi substratami w syntezie α,β -diaminokwasów. Janda i współpracownicy [100] opisali asymetryczną syntezę kwasu 2,3-diaminomasłowego z krotonianu *tert*-butylowego **125**. Asymetryczne aminohydroksylowanie krotonianu **125**, z użyciem (DHQD)₂PHAL jako chiralnego ligandu i generowanego *in situ* chlorokarbaminianu benzylu, prowadziło z wysoką regio- (9/1) i enancjoselektywnością (90% ee) do *syn*-3-amino-2-

i następczej azydolizacji, została wykorzystana w syntezie innych α,β -diaminokwasów [101, 102], w tym kwasów (2*R*,3*R*)- i (2*S*,3*S*)-2-amino-3-metyloaminomasłowych [103] i *N*-tosylo-3-azydoasparagianu dietylu [104].

Wykorzystanie w syntezie diaminokwasów reakcji azydowania grupy hydroksylowej poprzez reakcję Mitsunobu zostało między innymi opisane przez Daviesa i współpracowników [105]. Ester *tert*-butylowy *N,N*-chronionego kwasu *anti*-3-amino-2-hydroksymasłowego **132** przekształcono, w reakcji z tryfenylofosfiną, azodikarboksylationem dietylu (DEAD) i azydkiem difenylofosforylowym lub kwasem azotowodorowym, z wysoką diastereoselektywnością, w *anti*-(2*S*,3*S*, α S)-2-azydo-3-aminoester **134**. Reakcja zachodzi z retencją konfiguracji, co jest konsekwencją tworzenia się pośredniego kationu azirydyniowego **133**. Aminoester **134** przekształcono następnie, po redukcji grupy azydowej (poprzez reakcję Staudingera), deprotekcji grupy aminowej i karboksylowej oraz chromatografii jonowymiennej, w wolny kwas (2*S*,3*S*)-2,3-diaminomasłowy **129c**, o czystości optycznej 98% ee (Schemat 37). Wykorzystanie w reakcji Mitsunobu ftalimidu jako alternatywnego źródła azotu daje odpowiednie diaminopochodne z równie wysoką diastereoselektywnością (98% de), lecz z niższą wydajnością (42%).



Schemat 37. Przekształcenie β -amino- α -hydroksyestru **132** w kwas *syn*- α,β -diaminomasłowy **129c** z wykorzystaniem reakcji Mitsunobu

Scheme 37. Transformation of β -amino- α -hydroxy ester **132** into the *syn*- α,β -diaminobutyric acid **129c** using the Mitsunobu reaction

Do syntezy kwasów *syn*-2,3-diaminomasłowych autorzy wykorzystali reakcję mesylowania i następczej azydolizacji otrzymanego mesylanu. Reakcji towarzyszyło jednak tworzenie się produktów ubocznych [105, 106].

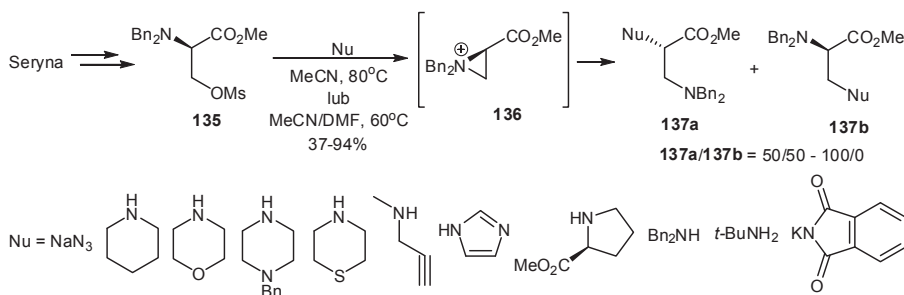
Reakcja asymetrycznego aminohydroksylowania cynamonianu izopropylu, połączona z następczą transformacją grupy hydroksylowej w grupę aminową (poprzez azydowanie mesylanu lub reakcję Mitsunobu), była podstawą opisaną

przez Lee i współpracowników [107, 108] syntezy pochodnych kwasu *syn*- i *anti*-2,3-diamino-3-fenylpropionowego. Sekwencja reakcji aminohydroksylowania (AA) i azydowania Mitsunobu została wykorzystana w syntezie lorakarbefu – antybiotyku karbacefalosporynowego stosowanego w leczeniu infekcji ucha u dzieci [109]. Z kolei rozszczepienie pierścienia azirydynowego w estrze metylowym kwasu (2*S*,3*S*)-3-metylo-1-tosyloazirydino-2-karboksylowym L-histydyną było kluczowym etapem syntezy naturalnego peptydu Fr900490 [110]. Opisano również reakcję otwarcia pierścienia azirydynowego anionem azydkowym w estrach azirydino-2,3-dikarboksylowych, jako dogodną drogę syntezy estrów kwasów diaminodikarboksylowych [104, 111].

3.2.2. Stereoselektywne aminowanie α -amino- β -hydroksykwasów

Znane są jedynie nieliczne przykłady syntezy kwasów 2,3-diaminokarboksylowych z ich prekursorów – kwasów 2-amino-3-hydroksykarboksylowych. Wynika to przede wszystkim z trudnej dostępności α -amino- β -hydroksykwasów (w przeciwieństwie do β -amino- α -hydroksykwasów) w postaci enancjomerycznie czystej. Ponadto związki te łatwo ulegają reakcji β -eliminacji, dając dehydroaminokwasy, co w konsekwencji prowadzi do powstawania niepożądanych produktów ubocznych.

Zhu i współpracownicy [112] zaproponowali przekształcenie seryny w mesylan estru metylowego D-*N,N*-dibenzylseryny **135**, który poddali następnie reakcji z różnymi nukleofilami azotowymi. Pochodne α,β -diaminokwasów **137** otrzymano z całkowitą inwersją konfiguracji, co sugeruje, że reakcja zachodzi ze wspomaganie achimerycznym grupy dibenzylaminowej przez kation azirydyniowy **136**, który pod wpływem nukleofila ulega regio- i stereoselektywnemu rozszczepieniu. Rolę nukleofila w reakcji pełnił anion azydkowy, pierwszo- i drugorzędowe aminy, ftalimidek potasu, imidazol oraz ester metylowy proliny. Dla większości nukleofili reakcja była silnie α -regioselektywna. Wyjątkiem był imidazol, w reakcji, z którym nieregioselektywnie powstawały oba regioizomery (Schemat 38).



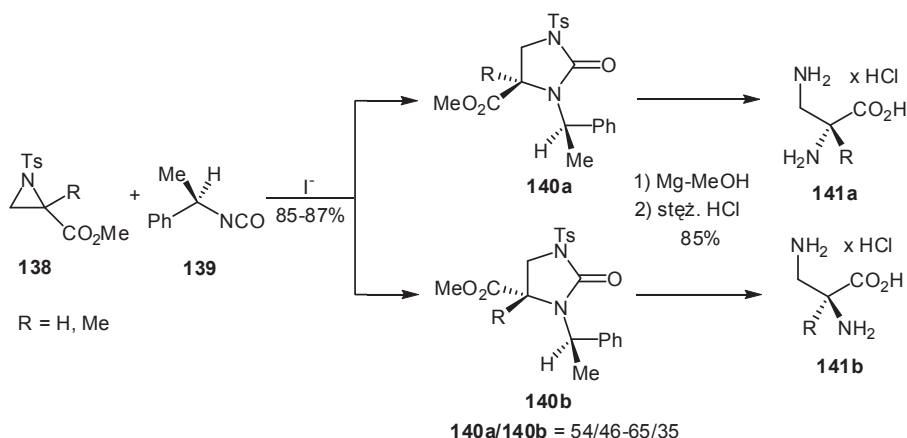
Schemat 38. Synteza pochodnych kwasu 2,3-diaminopropionowego **137** z seryny

Scheme 38. Synthesis of 2,3-diaminopropanoic acid derivatives **137** from serine

Podstawienie mesylianów pochodnych 4-(hydroksy(fenylo)metylo)oksazolidyno-2-onów anionem azydkowym i ftalimidkowym zostało zastosowane przez zespół Rossiego w syntezie kwasu (2*R*,3*S*)-2-amino-3-benzamido-3-fenylopropionowego –aminowego analogu łańcucha bocznego taksolu [113]. Również azydolizę triflanów pochodnych kwasu 2-amino-3-hydroksybicyklo[3.1.0]heksano-2-karboksylowego opisano w literaturze [114]. Inny przykład transformacji grupy hydroksylowej w aminową przez azydowanie Mitsunobu opisał Gellman i współpracownicy [115] w syntezie *N*-Fmoc-*N'*-Boc-3-aminoproliny.

3.2.3. Inne metody oparte na reakcjach podstawienia

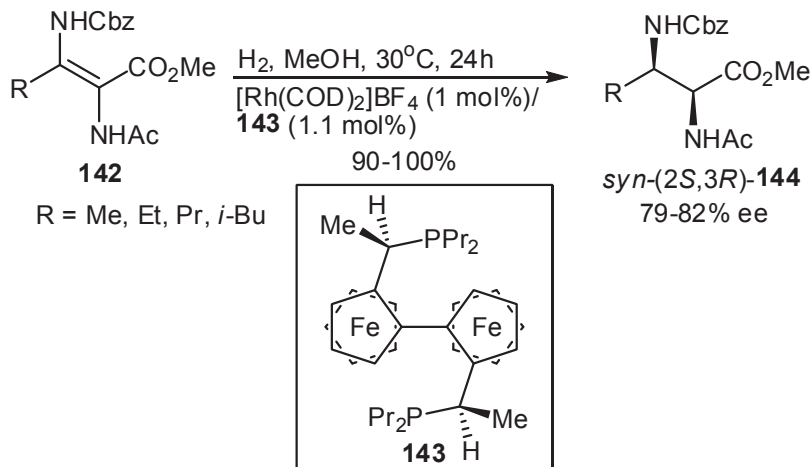
Do niedających się zaklasyfikować, grup reakcji podstawienia typu S_N2 w syntezie α,β -diaminokwasów można zaliczyć opisaną przez Nadira i współpracowników [116] reakcję estrów *N*-tosyloazirydynokarboksylowych **138** z optycznie czystym izocyjanianem (*R*)-(+)- α -metylobenzylu **139**, zachodzącą w obecności anionu jodkowego. Reakcja biegnie przez regioselektywne otwarcie pierścienia azirydynowego na atomie węgla C-2 anionem jodkowym i następczą addycją utworzonego aza-anionu do izocyjanianu **139**, połączoną z wewnątrzcząsteczkową cyklizacją. W niżej przedstawionej sekwencji reakcji powstaje mieszanina diastereomerycznych imidazolidynonów **140**, w proporcji **140a**/**140b** = 54/46–65/35. Mieszaninę imidazolidynonów **140** (*R* = H) rozdzielono na czyste diastereomery, które po reakcji z magnezem w metanolu i następczej hydrolizie dały chlorowodorki optycznie czynnych kwasów diaminokarboksylowych **141**. Dla homologów metylowych **140** (*R* = Me) rozdzielenie na czyste diastereomery dokonano na etapie monoblokowanych imidazolidynonów (po usunięciu grupy tosylovej za pomocą magnezu w metanolu) (Schemat 39).



Schemat 39. Synteza diaminokwasów **141** z azirydyny **138** i optycznie czystego izocyjanianu **139**
 Scheme 39. Synthesis of diamino acids **141** from aziridine **138** and optically pure isocyanate **139**

3.3. ASYMETRYCZNA REDUKCJA POCHODNYCH DEHYDRODIAMINOKWASÓW

W literaturze chemicznej opisano przykłady wykorzystania dehydrodiaminokwasów w syntezie enancjomerycznie wzbogaconych kwasów 2,3-diaminokarboksylowych. W 1998 roku Ito i współpracownicy [117] opisali asymetryczne uwodornienie (*E*)- α,β -bis-(*N*-acyloamino)akrylanów metylu **142** katalizowane kompleksem rodu z (*S,S*)-2,2'-bis-[(*R*)-(dipropylfosfino)etylo]-1,1'-biferrocenem **143**. Produktami redukcji były ortogonalnie chronione *syn*- α,β -diaminoestry **144** o czystości optycznej 79–82% ee (Schemat 40).



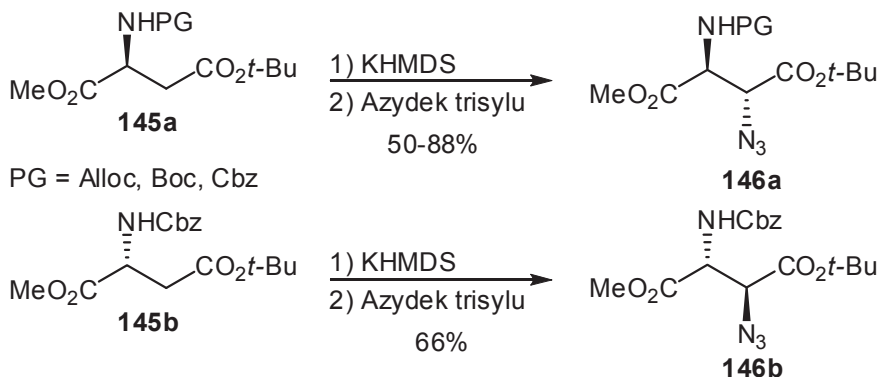
Schemat 40. Katalityczna enancjoselektywna redukcja pochodnych dehydrodiaminokwasów **142**
 Scheme 40. Catalytic enantioselective reduction of dehydrodiamino acids derivatives **142**

Innym przykładem może być opisana przez Robinsona i współpracowników [118] redukcja *Z*- i *E*-enamidów pochodnych kwasu masłowego, katalizowana kompleksem rodu z (*S,S*)-MeDuPhos, którą wykorzystano w syntezie wszystkich czterech izomerów ortogonalnie *N*-chronionych estrów etylowych kwasu 2,3-diaminomassłowego. Analogiczna asymetryczna redukcja odpowiednio blokowanej pochodnej 1,4,5,6-tetrahydropirazy-2-karboksyamidu została opisana przez grupę Rossena [119], jako kluczowy etap syntezy pochodnej piperazy-2-karboksyamidu – prekursora w syntezie Indinawiru.

3.4. ELEKTROFILOWE AMINOWANIE CHIRALNYCH ENOLANÓW

Pochodne α,β -diaminokwasów można również otrzymać w reakcji elektrofilowego aminowania chiralnych enolanów β -aminoestrów azydkiem sulfonylowymi oraz azodikarboksyilanami. Reakcję azydowania zastosowano do syntezy ortogonalnie chronionych 3-azydoasparaginianów **146** [120]. Dianion enolanu, utworzony

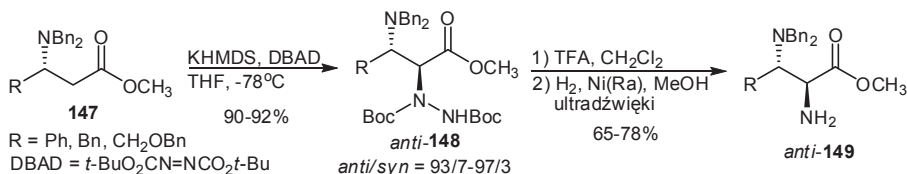
w wyniku deprotonacji *N*-chronionych asparaginianów **145** (centrum stereogeniczne w położeniu α jest w tych warunkach stabilne konfiguracyjnie) za pomocą KHMDS, reaguje z azydem trisyłu tworząc odpowiednie *anti*-3-azydoasparaginy **146a** i **146b** w postaci czystych stereoisomerów (Schemat 41).



Schemat 41. Przykład asymetrycznego azydowania pochodnych kwasu 3-aminoasparaginy **151**
Scheme 41. An example of asymmetric azidation of 3-aminoaspartate acid derivatives **151**

Aminowanie *N*-(9-fenylofluoreno-9-yl)asparaginianów dimetylu z zastosowaniem azodikarboksylanów di-*tert*-butylu i dibenzylu jako elektrofilowych odczynników aminujących zostało opisane przez Sardina i współpracowników [121].

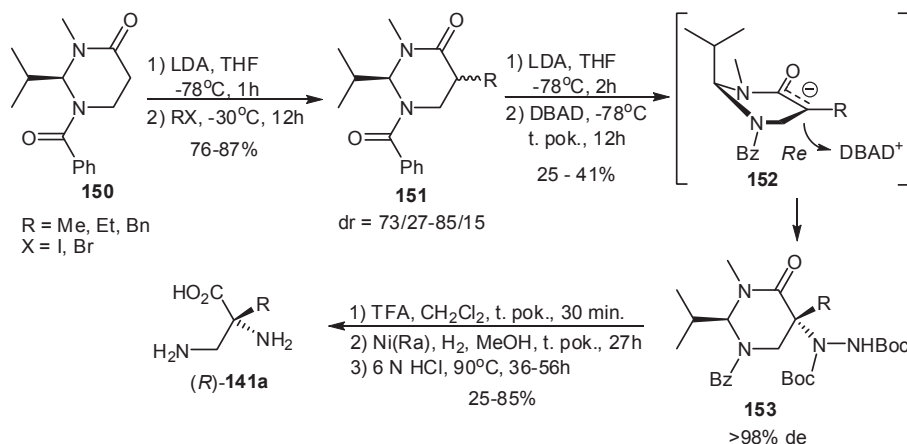
Ostatnio Padatella i współpracownicy [122] opisali aminowanie za pomocą wspomnianego już wcześniej azodikarboksylanu di-*tert*-butylu (DBAD) chiralnych, optycznie czystych *N,N*-dibenzyl- β -aminoestrów **147**, które prowadzi z wysoką wydajnością i *anti*-diastereoselektywnością (*anti/syn* = 93/7–97/3) do α -hydrazydo- β -aminoestrów *anti*-**148**. Usunięcie grup Boc i wspomagane ultradźwiękami wodrolityczne rozszczepienie wiązania N–N w hydrazydach *anti*-**148** dało optycznie czyste *anti*- α,β -diaminoestry **149** (Schemat 42).



Schemat 42. Elektrofilowe aminowanie β -aminoestrów **147**
Scheme 42. Electrophilic amination of β -amino esters **147**

W 2004 roku grupa Juaristi [123] opisała elektrofilowe alkiłowanie i aminowanie optycznie czystego pirymidynonu **150** pochodnej asparaginy. Pirymidynon **150** alkiłowano halogenkami alkiłowymi w obecności LDA jako zasady, otrzymując z dobrą diastereoselektywnością alkiłowe pochodne **151**. Potraktowanie mieszaniny

diastereoizomerów **151** drugim równoważnikiem LDA prowadziło do utworzenia odpowiednich enolanów, które w reakcji z DBAD ulegały elektrofilowemu aminowaniu, dając z wysoką diastereo selektywnością (> 98% de) hydrazydy **153** (Schemat 43). Obserwowana diastereo selektywność reakcji aminowania jest konsekwencją addycji enolanu **152** do wiązania podwójnego N=N w DBAD od strony *Re*. Takie stereozróżnicowanie addycji jest wynikiem przyjęcia przez grupę izopropylową pozycji pseudoaksjalnej w enolanie **152**, co powoduje, że addycja do azodikarbonylanu di-*tert*-butylu ma miejsce od strony przeciwnej do grupy izopropylowej (Schemat 43).



Schemat 43. Wykorzystanie chiralnego pirymidynonu **150** w syntezie optycznie czynnych diaminokwasów **141a**

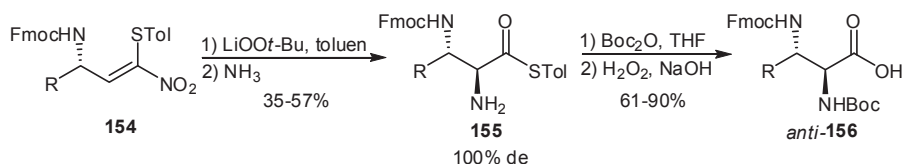
Scheme 43. Application of chiral pyrimidinone **150** in the synthesis of optically active diaminoacids **141a**

Hydrazydy **153** w wyniku sekwencji reakcji polegających na usunięciu grupy Boc, wodorolizie i hydrolizie w środowisku kwaśnym przekształcono w optycznie czynne α -alkilo- α,β -diaminokwasy (*R*)-**141a**. W analogiczny sposób wychodząc z enancjomeru pirymidynonu **150** otrzymano diaminokwasy **141b** o konfiguracji (*S*).

Cativiela i współpracownicy [124] opisali, jako drogę syntezy optycznie czystych α -alkilo- α,β -diaminokwasów, stereoselektywne elektrofilowe aminowanie chiralnych estrów 2-cyjanokarbonylowych z użyciem *O*-(difenylfosfinylo)hydroksyloaminy, jako reagenta aminującego. Elektrofilowe azydowanie optycznie czystej pochodnej kwasu β -aminomasłowego za pomocą azydki trisyli i azydki difenylfosforylowego opisali, w syntezie kwasu (2*S*,3*S*)-2,3-diaminomasłowego, Davies i współpracownicy [105]. Reakcje elektrofilowego azydowania znalazły również zastosowanie w syntezie złożonych pochodnych α,β -diaminokwasów, w tym związków naturalnych i biologicznie aktywnych [125–131].

3.5. INNE ASYMETRYCZNE REAKCJE TRANSFORMACJI GRUP FUNKCYJNYCH

Do stereoselektywnych reakcji transformacji grup funkcyjnych prowadzących do α,β -diaminokwasów zaliczyć można, opisane przez Jacksona i współpracowników [132, 133], epoksydowanie odpowiednio sfunkcjonalizowanych olefin, połączone z otwarciem pierścienia epoksydowego za pomocą amoniaku. Nitroalkeny **154**, otrzymane w wyniku kondensacji (*p*-tolilolio)nitrometanu z optycznie czystymi α -aminoaldehydami, poddano stereoselektywnemu epoksydowaniu przy użyciu wodoronadtlenku *tert*-butylolitu. Diastereo- i regioselektywna amonoliza epoksydów prowadziła do *anti*- α,β -diaminotioestrów **155**, które następnie przekształcono w dwuetapowym procesie, w ortogonalnie chronione, optycznie czyste kwasy 2,3-diaminokarboksylowe **156** (Schemat 44).



Schemat 44. Epoksydowanie chiralnych olefin **154** połączone z następczym otwarciem pierścienia oksiranowego amoniakiem prowadzące do ortogonalnie *N*-blokowanych α,β -diaminokwasów **156**

Scheme 44. Epoxidation of chiral olefins **154** followed by subsequent oxirane ring opening with ammonia leading to orthogonally *N*-protected α,β -diamino acids **156**

Z kolei grupa Belokona [134] opisała syntezę różnie podstawionych na β -atomie azotu kwasów (*S*)-2,3-diaminopropionowych, na drodze diastereoselektywnej addycji typu Michaela, pierwszo- i drugorzędowych amin i aminoalkoholi do optycznie czystego kompleksu niklu(II) z pochodną dehydroalaniny.

Inne, oparte o addycję typu Michaela, reakcje zostały wykorzystane w syntezie pochodnych tryptofanu [135, 136] oraz imidazolowych pochodnych histydyno-, lizyno- i ornitynoalaniny zawierających ugrupowanie α,β -diaminokwasowe [137]. W literaturze opisano też przykład zastosowania przegrupowania aza-Claisena odpowiednio sfunkcjonalizowanego, optycznie czystego 4-aminopent-2-en-1-olu w syntezie kwasu (2*S*,3*S*)-2,3-diaminomasłowego [138].

PODSUMOWANIE

W niniejszym przeglądzie opisano szereg stereoselektywnych metod syntezy strukturalnie zróżnicowanych α,β -diaminokwasów. Do najważniejszych z nich należą metody oparte na tworzeniu nowego wiązania węgiel-węgiel. Wśród nich najczęściej wykorzystywaną przemianą jest reakcja typu Mannicha (w tym reakcja aza-Henryego). W ostatniej dekadzie, na skutek postępu w dziedzinie katalizy organicznej, nastąpił również gwałtowny rozwój enancjoselektywnych wariantów tej reakcji. Optycznie czyste α,β -diaminokwasy można ponadto otrzymać w reak-

cji Streckera, w której stosuje się pomocniki chiralności w celu wywołania indukcji asymetrycznej, oraz w reakcji karboksylowania wycynalnych diamin. Drugą, również istotną grupą przemian prowadzących do enancjomerycznie wzbogaconych α,β -diaminokwasów, są reakcje polegające na transformacji grup funkcyjnych obecnych w szkielecie węglowym pochodnych kwasów karboksylowych. Indukcja asymetryczna w tych reakcjach zachodzi najczęściej pod kontrolą istniejących już w substracie centrów stereogenicznych, rzadziej wynika z asymetrycznej katalizy. Do najczęściej wykorzystywanych w tych transformacjach reakcji należą: diaminiowanie olefin, aminowanie aminohydroksykwasów, katalityczna asymetryczna redukcja dehydrodiaminokwasów oraz elektrofilowe aminowanie enolanów pochodnych β -aminoestrów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Viso, R. Fernández de la Pradilla, A. García, A. Flores, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3167.
- [2] E. Juaristi, V.A. Soloshonok, Eds, *Enantioselective Synthesis of β -Amino Acids*, 2nd Edn, Wiley: New York, 2005.
- [3] D. Lucet, T. Le Gall, C. Mioskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2580.
- [4] S.S.R.S. Kotti, C. Timmons, G. Li, *Chem. Biol. Drug Des.*, 2006, **67**, 101.
- [5] J.J. Corrigan, N.G. Srinivasan, *Biochemistry*, 1966, **5**, 1185.
- [6] G.J. Shaw, P.J. Ellingham, A. Bingham, G.J. Wright, *Phytochemistry*, 1982, **21**, 1635.
- [7] C.S. Evans, M.Y. Qureshi, E.A. Bell, *Phytochemistry*, 1977, **16**, 565.
- [8] F. Ikegami, I. Murakoshi, *Phytochemistry*, 1994, **35**, 1089.
- [9] N. Subasinghe, M. Schulte, R.J. Roon, J.F. Koerner, R.L. Johnson, *J. Med. Chem.*, 1992, **35**, 4602.
- [10] M.B. Hermit, J.R. Greenwood, H. Bräuner-Osborne, *J. Biol. Chem.*, 2004, **279**, 34811.
- [11] H.-C. Chang, T.-H. Lee, L.-Y. Chuang, M.-H. Yen, W.-C. Hung, *Cancer Lett.*, 1999, **145**, 1.
- [12] P.S. Dobbin, R.C. Hider, A.D. Hall, P.D. Taylor, P. Sarpong, J.B. Porter, G. Xiao, D. Van der Helm, *J. Med. Chem.*, 1993, **36**, 2448.
- [13] A. Vega, E.A. Bell, *Phytochemistry*, 1967, **6**, 759.
- [14] S.M. Ross, D.N. Roy, P.S. Spencer, *J. Neurochem.*, 1989, **53**, 710.
- [15] F.A. Hochstein, *J. Org. Chem.*, 1959, **24**, 679.
- [16] G.R. Pettit, R.B. Von Dreele, D.L. Herald, M.T. Edgard, H.B. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 6742.
- [17] T.P. Hettinger, L.C. Craig, *Biochemistry*, 1970, **9**, 1224.
- [18] H. Yoshioka, T. Aoki, H. Goko, K. Nakatsu, T. Noda, H. Sakakibara, T. Take, A. Nagata, J. Abe, T. Wakamiya, T. Shiba, T. Kaneko, *Tetrahedron Lett.*, 1971, **23**, 2043.
- [19] H. Umezawa, K. Maeda, T. Takeuchi, Y. Okami, *J. Antibiotics, Ser. A*, 1966, **19**, 200.
- [20] J. Stubbe, J.W. Kozarich, *Chem. Rev.*, 1987, **87**, 1107.
- [21] H.M.M. Bastiaans, J.L. Van der Baan, H.C.J. Ottenheijm, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 3880.
- [22] C.N. Eaton, G.H. Denny, M.A. Rayder, M.G. Ly, R.D. Babson, *J. Med. Chem.*, 1973, **16**, 289.
- [23] J. Yu, *Curr. Opin. Investig. Drugs*, 2001, **2**, 1623.
- [24] K. Hosoya, T. Ishimitsu, *Cardiovascular Drug Rev.*, 2002, **20**, 93.

- [25] B.D. Dorsey, R.B. Levin, S.L. McDaniel, J.P. Vacca, J.P. Guare, P.L. Darke, J.A. Zugay, E.A. Emini, W.A. Schleif, J.C. Quintero, J.H. Lin, I.-W. Chen, M.K. Holloway, P.M.D. Fitzgerald, M.G. Axel, D. Ostovic, P.S. Anderson, J.R. Huff, *J. Med. Chem.*, 1994, **37**, 3443.
- [26] T. Vilaivan, W. Bhanthumnavin, Y. Sritana-Anant, *Curr. Org. Chem.*, 2005, **9**, 1315.
- [27] A. Ting, S.E. Schaus, *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 5797.
- [28] P. Zhou, B.-C. Chen, F.A. Davis, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 8003.
- [29] J.A. Ellman, T.D. Owens, T.P. Tang, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 984.
- [30] A. Viso, R. Fernández de la Pradilla, A. García, M. Alonso, C. Guerrero-Strachan, M. Martínez-Ripoll, I. André, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 2316.
- [31] A. Viso, R. Fernández de la Pradilla, A. García, M. Alonso, C. Guerrero-Strachan, I. Fonseca, *Synlett* 1999, 1543.
- [32] A. Viso, R. Fernández de la Pradilla, A. García, C. Guerrero-Strachan, M. Alonso, M. Tortosa, A. Flores, M. Martínez-Ripoll, I. Fonseca, I. André, A. Rodríguez, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 2867.
- [33] A. Viso, R. Fernández de la Pradilla, M.L. López-Rodríguez, A. García, A. Flores, M. Alonso, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 1542.
- [34] F.A. Davis, J. Deng, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2789.
- [35] F.A. Davis, Y. Zhang, H. Qiu, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 833.
- [36] F.A. Davis, J. Deng, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 621.
- [37] F.A. Davis, Y. Zhang, D. Li, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 7838.
- [38] H. Yamamoto, *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Tom 1 i 2, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [39] L. Bernardi, A.S. Gothelf, R.G. Hazell, K.A. Jørgensen, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 2583.
- [40] X.-X. Yan, Q. Peng, Q. Li, K. Zhang, J. Yao, X.-L. Hou, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14362.
- [41] J. Hernández-Toribio, R.G. Arrayás, J.C. Carretero, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16150.
- [42] Y.-R. Lin, X.-T. Zhou, L.-X. Dai, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 1331.
- [43] Y.-R. Lin, X.-T. Zhou, L.-X. Dai, J. Sun, L.-J. Xia, M.-H. Tang, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 855.
- [44] G.A. Cutting, N.E. Stainforth, M.P. John, G. Kociok-Kohn, M.C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10632.
- [45] M.M. Salter, J. Kobayashi, Y. Shimizu, S. Kobayashi, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 3533.
- [46] N. Nishiwaki, A.S. Gothelf, R. Knudsen, K.A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2992.
- [47] N. Nishiwaki, A.S. Gothelf, R. Knudsen, T. Risgaard, K.J. Jørgensen, *Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5843.
- [48] A.M. Lee, W. Kim, J. Lee, T. Hyeon, B.M. Kim, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2004, **15**, 2595.
- [49] T. Hashimoto, K. Maruoka, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5656.
- [50] T. Ooi, M. Kameda, J. Fujii, K. Maruoka, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2397.
- [51] A. Okada, T. Shibusuchi, T. Ohshima, H. Masu, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4564.
- [52] A. Singh, R.A. Yoder, B. Shen, J.N. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3466.
- [53] B. Shen, J.N. Johnston, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 4397.
- [54] A. Singh, J.N. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5866.
- [55] D. Uraguchi, K. Koshimoto, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10878.
- [56] B. Han, Q.-P. Liu, R. Li, X. Tian, X.-F. Xiong, J.-G. Deng, Y.-C. Chen, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 8094.
- [57] K.R. Knudsen, K.A. Jørgensen, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 1362.
- [58] M. Rueping, A.P. Antonchick, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 4397.

- [59] N.S. Chowdari, M. Ahmad, K. Albertshofer, F. Tanaka, C. F. Barbas III, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 2839.
- [60] S. Kobayashi, R. Yazaki, K. Seki, Y. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 5613.
- [61] V.A. Soloshonok, D.V. Avilov, V.P. Kukhar, L.V. Meervelt, N. Mischenko, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 4671.
- [62] D. Alker, L.M. Harwood, C.E. Williams, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 475.
- [63] H.-H. Zhang, X.-Q. Hu, X. Wang, Y.-Ch. Luo, P.-F. Xu, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 3634.
- [64] D.E. DeMong, R.M. Williams, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 3529.
- [65] D.E. DeMong, R.M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8561.
- [66] M. Noguchi, M. Shirai, K. Nakashima, I. Arai, A. Nishida, H. Yamamoto, A. Kakehi, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 4581.
- [67] R.P. Polniaszek, S.J. Bell, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 575.
- [68] G. Harald, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 2795 i prace tam cytowane.
- [69] D. Wang, P.-F. Zhang, B. Yu, *Helv. Chim. Acta*, 2007, **90**, 938.
- [70] P.P. Fondekar, F.-J. Volk, S.M. Khaliq-uz-Zaman, P. Bisel, A. W. Frahm, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2002, **13**, 2241.
- [71] Hazelard, D. Fadel, A. Guillot, R. *Tetrahedron: Asymmetry* 2008, **19**, 2063.
- [72] B.-F. Li, K. Yuan, M.-J. Zhang, H. Wu, L.-X. Dai, Q. R. Wang, X.-L. Hou, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 6264.
- [73] H.-Y. Noh, S.-W. Kim, S.I. Paek, H.-J. Ha, H. Yun, W.K. Lee, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 9281.
- [74] P. Merino, A. Lanaspa, F.L. Merchan, T. Tejero, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 9028.
- [75] R. Seo, T. Ishizuka, A.A.-M. Alaa Abdel-Aziz, T. Kunieda, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 6353.
- [76] T. Katahira, T. Ishizuka, H. Matsunaga, T. Kunieda, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 6319.
- [77] S.P. Chavan, G. Ramakrishna, R.G. Gonnade, M.M. Bhadbhade, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 7307.
- [78] P. Merino, S. Franco, F.L. Merchan, T. Tejero, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 5627.
- [79] P. Merino, A. Lanaspa, F.L. Merchan, T. Tejero, *Electronic Conference on Trends in Organometallic Chemistry*, Royal Society of Chemistry: London, 1997. Materiały w wersji elektronicznej: <http://www.ch.ic.ac.uk/ectoc/ectoc-3/pub/003/index.htm>.
- [80] P. Merino, I. Delso, P. Pádár, M. Thirumalaikumar, T. Tejero, L. Kovács, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 5013.
- [81] P. Merino, S. Franco, J. M. Gascon, F. L. Merchan, T. Tejero, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 1867.
- [82] E. Foresti, G. Palmieri, M. Petrini, M. Profeta, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 4275.
- [83] R. Ballini, M. Petrini, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 1017.
- [84] S. Hannesian, R. Sharma, *Heterocycles*, 2000, **52**, 1231.
- [85] K.-D. Lee, J.-M. Suh, J.-H. Park, H.-J. Ha, H.G. Choi, C.S. Park, J.W. Chang, W.K. Lee, Y. Dong, H. Yun, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 8627.
- [86] D. Seebach, E. Pfammatter, *Liebigs Ann. Chem.*, 1991, 1323.
- [87] N.J. Ashweek, I. Coldham, T.N.F. Haxell, S. Howard, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 1532.
- [88] K.G. Poullennec, A.T. Kelly, D. Romo, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 2645.
- [89] M. Pichowicz, N.S. Simpkins, A.J. Blake, C. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 8413.
- [90] P.J. Dunn, R. Häner, H. Rapoport, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 5017.
- [91] M. Seki, T. Shimizu, K. Inubushi, *Synthesis*, 2002, 361.
- [92] K. Muñoz, A. Iesato, M. Nieger, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 5581 i prace tam cytowane.
- [93] K. Muñoz, *New. J. Chem.*, 2005, **29**, 1371 i prace tam cytowane.
- [94] H.C. Kolb, M.S. VanNieuwenhze, K.B. Sharpless, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2483.
- [95] Muñoz, K. Nieger, M. Synlett, 2003, 211.

- [96] K. Muñiz, M. Nieger, H. Mansikkamäki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 5958.
- [97] I. Almodovar, C. H. Hövelmann, J. Streuff, M. Nieger, K. Muñiz, *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, 704.
- [98] H. Du, W. Yuan, B. Zhao, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 11688.
- [99] L. Xu, Y. Shi, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 749.
- [100] H. Han, J. Yoon, K. D. Janda, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 2045.
- [101] R. Herranz, S. Vinuesa, J. Castro-Pichel, C. Pérez, M.T. García-López, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1992, 1825.
- [102] Z. Liu, N. Ma, Y. Jia, M. Bois-Choussy, A. Malabarba, J. Zhu, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 2847.
- [103] D.D. Hennings, R.M. Williams, *Synthesis*, 2000, 1310.
- [104] D. Tanner, C. Birgersson, H.K. Dhaliwal, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 1903.
- [105] M.E. Bunnage, A.J. Burke, S.G. Davies, N.L. Millican, R.L. Nicholson, P.M. Roberts, A.D. Smith, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 3708.
- [106] A.J. Burke, S.G. Davies, C.J.R. Hedgecock, Synlett, 1996, 621.
- [107] S.-H. Lee, J. Yoon, S.-H. Chung, Y.-S. Lee, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 2139.
- [108] S.-H. Lee, J. Yoon, K. Nakamura, Y.-S. Lee, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 1243.
- [109] J.-Ch. Lee, G.T. Kim, Y.K. Shim, S.H. Kang, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 4519.
- [110] N. Shigematsu, H. Setoi, I. Uchida, T. Shibata, H. Terano, M. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **40**, 5147.
- [111] L. Antolini, M. Bucciarelli, E. Caselli, P. Davoli, A. Forni, I. Moretti, F. Prati, G. Torre, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 8784.
- [112] C. Couturier, J. Blanchet, T. Schlama, J. Zhu, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 2183.
- [113] F.M. Rossi, E.T. Powers, R. Yoon, L. Rosenberg, J. Meinwald, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 10279.
- [114] A. Yasuhara, K. Sakagami, R. Yoshikawa, S. Chaki, M. Nakamura, A. Nakazato, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, **14**, 3405.
- [115] E.A. Porter, X. Wang, M.A. Schmitt, S.H. Gellman, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 3317.
- [116] U.K. Nadir, R.V. Krishna, A. Singh, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 479.
- [117] R. Kuwano, S. Okuda, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, **9**, 2773.
- [118] A.J. Robinson, P. Stanislawski, D. Mulholland, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 4148.
- [119] K. Rossen, P.J. Pye, L.M. DiMichela, R.P. Volante, P.J. Reider, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 6823.
- [120] C. Riemer, T. Bayer, H. Schmitt, H. Kessler, *J. Peptide Res.*, 2004, **63**, 196.
- [121] E. Fernández-Megía, M.M. Paz, F.J. Sardina, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 7643.
- [122] S. Capone, A. Guaragna, G. Palumbo, S. Pedatella, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 6575.
- [123] E. Castellanos, G. Reyes-Rangel, E. Juaristi, *Helv. Chim. Acta*, 2004, **87**, 1016.
- [124] R. Badorrey, C. Cativiela, M.D. Diaz-de-Villegas, J.A. Gálvez, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, **6**, 2787.
- [125] H. Nitta, M. Hatanaka, T. Ishimaru, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 51.
- [126] C. Herdeis, W.A. Held, A. Kirfel, F. Schwabenländer, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 8409.
- [127] A. De Meijere, K. Ernst, B. Zuck, M. Brandl, S.I. Kozhushkov, M. Tamm, D.S. Yufit, J.A.K. Howard, T. Labahn, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, 3105.
- [128] H.-K. Chung, H.-W. Kim, K.-H. Chung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1999, **20**, 325.
- [129] K.H. Kim, K.-E. Kil, D.-H. Ko, B.Y. Chung, D.-C. Ha, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2002, **23**, 655.
- [130] S. Hanessian, R. Sharma, *Heterocycles*, 2000, **52**, 1231.
- [131] M. Serizawa, Y. Ukaji, K. Inomata, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, **17**, 3075.
- [132] E. Dumez, A. Szeki, R.F.W. Jackson, Synlett, 2001, 1214.
- [133] L. Ambroise, E. Dumez, A. Szeki, R.F.W. Jackson, *Synthesis*, 2002, 2296.
- [134] A.S. Sagiyana, A.E. Avetisyan, S.M. Djangaryan, L.R. Djilavyan, E.A. Gyulumyan, S.K. Grigoryan, N.A. Kuz'mina, S.A. Orlova, N.S. Ikonnikov, V.S. Larichev, V.I. Tararov, Y.N. Belokon, *Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 483.

- [135] M. Bruncko, D. Crich, *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33, 6251.
- [136] M. Bruncko, D. Crich, *J. Org. Chem.*, 1994, 59, 4239.
- [137] G. Boschini, A. D'Agostina, A. Arnoldi, *Food Chem.*, 2002, 78, 325.
- [138] J. Gonda, A.-C. Helland, B. Ernst, D. Bellus, *Synthesis*, 1993, 729.

Praca wpłynęła do Redakcji 21 kwietnia 2009

MIGRACJA ^{90}Sr W UKŁADACH GLEBOWYCH

MIGRATION OF ^{90}Sr IN SOILS SYSTEMS

Jan Solecki

*Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów
Wydział Chemii Uniwersytetu Marii Curie Skłodowskiej
Pl. M.C. Skłodowskiej 2, 20 031 Lublin
e-mail: jan.solecki@umcs.lublin.pl*

Abstract

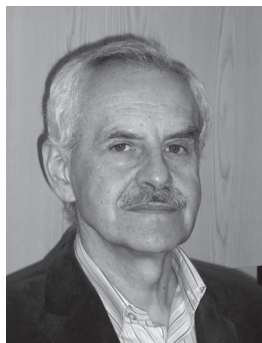
Wstęp

1. Migracja ^{90}Sr w glebach

2. Modele migracji radionuklidów w glebie

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. Jan Solecki ukończył Wydział Mat-Fiz-Chem w Uniwersytecie Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie. Doktorat uzyskał w 1981 w ówczesnym Instytucie Chemii UMCS. W roku 2007 Rada Wydziału Chemii UMCS nadała mu stopień dr hab. nauk chemicznych. Obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Zakładzie Radiochemii i Chemii Koloidów Wydziału Chemii UMCS.

Zainteresowania naukowe obejmują radiochemię (radioanalityka), radioekologię, fizykochemię granicy faz ciało stałe-roztwór, sorpcję jonów w kompleksach glebowych. Zajmuje się badaniami związanymi z analizą izotopów antropogenicznych w środowisku przyrodniczym, szczególnie ^{90}Sr , a także fizykochemicznymi problemami związanymi z przemieszczaniem izotopów w układach gleba-roślina i w samej glebie.

ABSTRACT

Contamination of environment with substances originated from industrial and military activity, including radioisotopes belongs to dangerous occurrences accompanying our life. Most anthropogenic radionuclides come from above ground nuclear weapon tests and as radioactive fallout were deposited in surface layer of soil. This way soil became source of their distribution [1]. Physicochemical properties of soil changes mostly in first genetic layers that is characteristic for specific soil type [2–4]. Translocation of radionuclides and mostly their vertical migration give information not only of contamination of studied area but also their transfer to plants [6–19]. Word literature has been dealing with migration of radionuclides for years [20–24]. The main factors influencing migration of radionuclides comprises their sorption on particles of soil, transportation with water, dispersion that is responsible for distribution in porous environment, precipitation and co-precipitation, half life time of the radionuclide. Moreover very important are: properties of the soil (type, soil organic matter contents, pH), genetic level, type of soil colloids, ionic composition of underground water, chemical form of radionuclide (free ion, compound) origin of contamination (nuclear power plant, nuclear explosion). Studies on migration of radionuclides mostly aim on describing the influence of selected factors on this process [30–42].

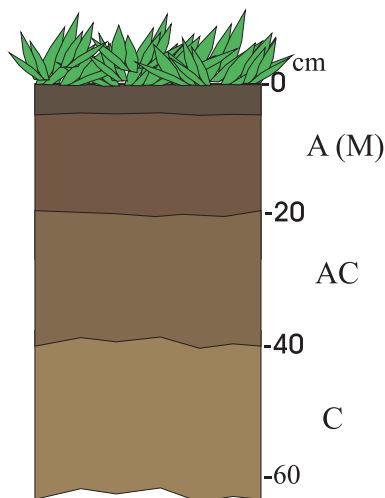
Separate place is devoted to studies on presence of radioisotopes in successive layers (vertical intersection) [6, 12–19, 25–29] and calculation on these data, among others, vertical migration rate. Special attention should be paid to elaboration of some theoretical models of vertical migration of anthropogenic radionuclides in depth of the Earth [16, 49–54]. Migrating in soil ^{90}Sr belongs to radionuclides of average velocity, its mean migration rate down in soil is usually lower than 1cm/y [6, 51–54].

Keywords: radionuclides, strontium, soil, migration, sorption

Słowa kluczowe: radionuklidy, stront, gleba, migracja, sorpcja

WSTĘP

W wyniku zamierzonych działań nuklearnych lub nieprzewidzianych awarii reaktorów jądrowych do stratosfery przedostały się między innymi radioizotopy ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{238,239}\text{Pu}$. Następnie radionuklidy te, w formie aerozoli opadają na powierzchnię Ziemi doprowadzając do jej skażenia [1]. W wyniku przedostawania się zanieczyszczeń do gleby staje się ona ośrodkiem ich dystrybucji. W języku gleboznawczym gleba jest układem dynamicznym, w którym ciągle zachodzą procesy niejednokrotnie trudne do przewidzenia i jednoznacznego zdefiniowania. Największe i najszybsze zmiany zachodzą w warstwie powierzchniowej, która jest najmocniej poddawana wpływom atmosfery i biosfery, przez co jest najbogatsza w próchnicę glebową odpowiedzialną za dynamikę zachodzących procesów. Ponieważ procesy w glebie przebiegają nieustannie od chwili jej powstania, obserwujemy tworzenie różniących się między sobą warstw nazywanych poziomami genetycznymi. Gleby są klasyfikowane według ich właściwości do pewnych typów. Wspomniane poziomy genetyczne są charakterystyczne dla typu gleby [2–4]. Na Rysunku 1 przedstawiono przykładowy schemat profilu genetycznego gleby murszastej, wykonany w oparciu o pobrany profil z miejscowości Firlej (woj. lubelskie)



Rysunek 1. Schemat profilu genetycznego gleby murszastej (*gleby pobagienne, Areni-GLm, Areni-Mollic Gleysols*) z Firleja (woj. lubelskie). Ap(M) – poziom próchniczny (murszowy) – warstwa do 5 cm murszasta, poniżej większy udział substancji mineralnej, AC – poziom przejściowy pomiędzy poziomem próchnicznym i poziomem skały macierzystej piasek gliniasty lekki z dużą zawartością próchnicy, C – poziom skały macierzystej – piasek słabo gliniasty

Figure 1. Scheme of genetic profile of Post – bog soils (*Muck soils, Areni-GLm, Areni-Mollic Gleysols*) from Firlej (Lublin region). Ap(M) – humus level (peat-muck) – layer to 5 cm muck soils, below higher share of mineral substance, AC – intermediate level between humus level and base rock, light loamy sand with high concentration of humus, C – base bed rock level – low clay sand

Prezentowana próbka jest glebą murszastą na piasku (*Muck soils, Areni-GLm, Areni-Mollic Gleysols*). Pierwszy poziom ma odczyn kwaśny pH wynosi 4,9–5,1, zaś poziomy położone głębiej – lekko kwaśny: pH 5,8–5,9. Zawartość węgla organicznego w pierwszym poziomie wynosi 13,35–13,78%, w następnych zawiera się w przedziale od 1,05 do 1,70%.

Zaprezentowana powyżej pobieżna charakterystyka gleb ma na celu pokazanie, że badania na układach naturalnych, takich jak układy glebowe, zaliczyć należy do jednych z najtrudniejszych, z uwagi na brak możliwości zdefiniowania całego szeregu zmiennych parametrów. Dla badań fizykochemicznych istotny jest skład mineralogiczny, zawartość substancji organicznych i wynikający stąd rodzaj kompleksu sorpcyjnego (nieorganiczny, organiczny kompleks sorpcyjny), stopień rozdrobnienia minerałów (skład mechaniczny), zawartość substancji o rozdrobnieniu koloidalnym, warunki atmosferyczne, wilgotność (możliwość powstawania roztworów glebowych o różnym składzie), pH, CEC (kationowa pojemność wymienna, w nomenklaturze polskiej spotyka się również skrót PWK), zabiegi agrotechniczne, ukształtowanie terenu, stopień zurbanizowania terenu, szata roślinna.

1. MIGRACJA ^{90}Sr W GLEBACH

Proces migracji pionowej radionuklidu zaczyna się od chwili jego pojawienia się na powierzchni gleby. Migracja zależy od wielu czynników i ma różne prędkości. Na początku, tuż po opadzie, przebiega z większą prędkością, która z upływem czasu maleje [5].

Publikacje naukowe dotyczące zachowania się ^{90}Sr w układach glebowych podzielić można na kilka kategorii, a mianowicie informacje o stopniu skażenia powierzchniowych warstw gleby [6–11], o wynikach badań nad obecnością radionuklidu w kolejnych warstwach profilu gleby [6, 12–19]. Wyznaczanie wpływu na migrację ^{90}Sr takich czynników jak wilgotność, typ gleby, poziom genetyczny, obecność jonów obcych, np. metali ciężkich, działalności rolniczej (tereny uprawne i ugorowane) [20–24].

W badaniach nad migracją radionuklidów w glebach bardzo ważną rolę odgrywa sposób poboru próbek. W zależności od celu badań, możemy pobierać średnie próbki z określonych poziomów genetycznych, które są różnej grubości lub w postaci warstw o jednakowej grubości. W pierwszym przypadku otrzymane wyniki będą bardziej korelowały z właściwościami gleb (zmiana właściwości na granicy poziomu genetycznego). W drugim – oznaczenie średnich aktywności izotopów w próbkach o takiej samej grubości pozwala na zastosowanie do obliczenia szybkości migracji matematycznych modeli transportu. Badania migracji prowadzone są także na układach modelowych (wprowadzanie na powierzchnię gleby radionuklidu o znanej aktywności) w warunkach naturalnych [25–29]. Doświadczenia takie pozwalają na określenie wpływu na ten proces wybranych parametrów.

W opisie procesu migracji radionuklidów w układach glebowych nie można się ograniczyć jedynie do stwierdzenia faktu ich obecności na określonej głębokości. W rozważaniach nad tą problematyką należy uwzględnić czynniki znacząco wpływające na mechanizm procesu, do których zaliczyć należy [30]: transport radionuklidu z wodą (prędkość przemieszczania), dyspersję odpowiedzialną za dystrybucję radionuklidu w środowisku porowatym, sorpcję, wytrącanie i współstrącenie, czas połowicznego zaniku radionuklidu.

Listę tę można uzupełnić o właściwości gleby (typ, zawartość substancji organicznych, pH) poziom genetyczny, rodzaj koloidów glebowych, skład jonowy wód gruntowych, postać chemiczną radionuklidu (wolny jon, związek), źródło pochodzenia zanieczyszczenia (elektrownia jądrowa, wybuch nuklearny).

Idealnym rozwiązaniem byłaby sytuacja, gdy radionuklid migruje ze znaczną szybkością w głąb gleby, niestety przeciwdziałają temu czynniki wpływające na ograniczanie czy wręcz zahamowanie migracji. W glebie zachodzą takie zjawiska, jak [31] dyfuzja w ślepo zakończone przestrzenie porów (unieruchomienie), wymiana jonowa, filtracja molekularna połączona z wykluczaniem jonów, wytrącanie, sorpcja.

Prowadząc badania nad procesami migracji w warunkach naturalnych trudno by było uwzględnić wszystkie wymienione powyżej czynniki, zwłaszcza te, które są praktycznie nie do przewidzenia, jak np. opady atmosferyczne, nawożenie, wpływ przemysłu. Stąd też najczęściej w doświadczeniach ogranicza się do podania charakterystyki próbki i wybranych czynników mierzalnych.

Gleba jest układem heterogenicznym z wyraźnym podziałem na fazę stałą i ciekłą, stąd do opisu procesu migracji można między innymi zastosować współczynnik podziału pomiędzy obydwie fazy zdefiniowany jako:

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}} \quad (1)$$

gdzie: K_d – współczynnik podziału, C_s – stężenie składnika w fazie stałej, C_{aq} – stężenie składnika w fazie ciekłej.

Współczynnik ten jest dobrym parametrem, gdyż na jego wartość wpływają między innymi: wzajemny stosunek objętości faz, powierzchnia właściwa fazy stałej, rozmiar i objętość porów, pH, potencjał redox, skład fazy ciekłej [30, 31]. Proces migracji jest w największym stopniu zależny od procesu sorpcji radionuklidu. Wyniki badań wielkości sorpcji radionuklidu są prezentowane w Bq/kg lub jako stopień pokrycia powierzchni w Bq/m². Prezentowane w takiej formie dane, zależnie od zaplanowanego doświadczenia, dostarczają informacji na temat przebiegu izoterm sorpcji, zależności sorpcji od pH_r (równowagowego), pozwalają też na ilościowe porównywanie wyników dla różnych próbek.

Dane literaturowe dotyczące badań nad migracją ⁹⁰Sr [30–42] upoważniają do wyciągnięcia wniosków o charakterze ogólnym. Mimo że gleba jest skomplikowanym układem fizykochemicznym, pewne jej właściwości ulegają zmianom w dość

znaczących przedziałach czasowych, co pozwala na wykonanie badań na układach naturalnych. Pionowa migracja ^{90}Sr przebiega przez kolejne poziomy genetyczne, które charakteryzują się właściwościami wynikającymi z typu gleby. W związku z tym, że sorpcja, wartość pH, obecność jonów innych metali, zawartość substancji organicznych, typ gleby należą do podstawowych parametrów wpływających na mechanizm migracji, można na podstawie badań określić rolę tych parametrów. Wymienione czynniki są wzajemnie od siebie zależne, dlatego można określić ich wpływ na stopień pokrycia powierzchni gleb strontem (sorpcję) [43, 44–47]. ^{90}Sr jest emitery beta, który w wyniku rozpadu promieniotwórczego ulega przemianie w betapromieniotwórczy ^{90}Y a następnie stabilny ^{90}Zr . Fakt ten w znacznym stopniu utrudnia prowadzenie badań nad jego sorpcją, stąd też w tego typu doświadczeniach wykorzystuje się gammadpromieniotwórczy ^{85}Sr jako znacznik izotopowy. Wykonane tą metodą badania pokazały, że: równowaga sorpcyjno-desorpcyjna osiągnięta jest po upływie 0,5 godz., izotermy sorpcji w układzie log–log mają przebiegi prostoliniowe i można je opisać równaniem Freundlicha, a wielkość pokrycia powierzchni gleb strontem w niewielkim stopniu zależy od poziomu genetycznego dla tej samej próbki. Zaobserwowano też znaczącą zależność wielkości pokrycia powierzchni gleb strontem od pH w stopniu wynikającym ze składu mineralogicznego próbki. Minimum sorpcji występuje w środowisku kwaśnym w pH_r (równowagowym) = 3, a jej wzrost następuje w zakresie pH_r 5–7. Stwierdzono, że sorpcja na glebach o większej zawartości substancji organicznych w mniejszym stopniu zależy od pH_r niż na glebach typowo mineralnych. Ponadto zaobserwowano pomiędzy jonami Sr a Ca zjawisko sorpcji konkurencyjnej [43].

Badania desorpcji kationów Sr^{2+} z powierzchni gleb pochodzących z pierwszych poziomów genetycznych H_2O dest. i roztworem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pokazały, że proces ten przebiega ze znaczną dynamiką i największe jego ilości usuwane są do roztworu w ciągu 15 minut. Wielkość desorpcji zależy od typu gleby, i tak gleby nieorganiczne zatrzymują ok. 80% izotopu po przemyciu wodą i od 20 do 80% po przemyciu azotanem wapniowym; gleby organiczne zatrzymują ok. 65% izotopu w obu przypadkach [5, 43].

Większość prezentowanych w literaturze badań nad sorpcją radionuklidów w układach glebowych prowadzona była na pojedynczych minerałach, zwykle glinokrzemianach (montmorylonit, ilit, bentonit) [35–38, 40–42], przyjęto bowiem założenie, że minerały te z racji swoich właściwości są w największym stopniu odpowiedzialne za ten proces.

Do minerałów skałotwórczych występujących w glebie należą między innymi krzemiany. Jest to grupa związków zawierająca większość składników pokarmowych roślin. Najważniejsze z nich są glinokrzemiany potasu, sodu, wapnia oraz minerały ilaste z grup montmorylonitu, kaolinitu i illitu. W wyniku procesu wietrzenia, związki te wzbogacają glebę między innymi w kationy: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , które w zależności od stopnia wilgotności, przechodzą do roztworu [2, 3]. W warunkach naturalnych równowaga pomiędzy roztworem glebowym a mine-

rałami (kompleksami sorpcyjnymi) jest ustalana na drodze przechodzenia kationu z fazy stałej do roztworu. Ma to miejsce np. w przypadku zmniejszenia się stężenia jonów w wyniku pobrania ich przez system korzeniowy roślin. Pojawienie się w roztworze glebowym kationów pochodzących z zanieczyszczeń (np. Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , $^{137}Cs^+$, $^{90}Sr^{2+}$) zakłóca istniejącą równowagę naturalną i dochodzi do zjawiska wymiany kationowej. Wiadomo, że skuteczność wymiany kationowej zależy od wartościowości jonu, formy hydratacyjnej, rodzaju i stężenia innych jonów obecnych w roztworze, budowy sorbenta (glebowego kompleksu sorpcyjnego), promienia jonu hydratyzowanego [37, 45, 4].

Proces migracji ^{90}Sr w glebach związany jest też ze zjawiskiem wymiany jonowej pomiędzy kationami. Powszechnie wiadomo, że w układach glebowych najsilniej wiązane są kationy trójwartościowe a najsłabiej jednowartościowe, z wyjątkiem H^+ , który jest zatrzymywany najsilniej, zgodnie z szeregiem: $Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+} < H^+$. Wspomnieć tu należy o odmiennym zachowaniu kationów K^+ i NH_4^+ , które ulegają tzw. sorpcji niewymiennej i w wyniku dyfuzji w ślepo zakończone pory są zatrzymywane na trwałe [45, 46]. Powyższe informacje wskazują na konieczność zwrócenia uwagi na rolę, jaką mogą odgrywać w procesach sorpcyjno-desorpcyjnych kationy jednowartościowe, obecne w roztworach glebowych. Z uzyskanych w trakcie badań [47] danych wynika, że kationy jednowartościowe (Na^+ , K^+ , Cs^+) nie zmieniają kształtu krzywych izoterm sorpcji Sr (współrzędne log–log), które w dalszym ciągu można opisać równaniem Freundlicha. W większości badanych przypadków, obecne w roztworze kationy jednowartościowe zmniejszają jednak wielkość sorpcji badanego kationu, w stopniu zależnym od rodzaju jonu obecnego w roztworze, typu gleby, poziomu genetycznego i pH. Dane te pozwoliły na ustalenie następującego szeregu wpływu badanych kationów jednowartościowych na wielkość sorpcji strontu na glebach: $K^+ \geq Na^+ \geq Cs^+$.

Liu i współpracownicy [39], na podstawie badań przeprowadzonych na dwu gatunkach gleb, stwierdzili, że sorpcja izotopów ^{137}Cs i ^{90}Sr zależy przede wszystkim od składu mineralogicznego gleby, rozmiaru ziaren, ładunku i rozmiaru jonu. Kation Sr^{+2} wymienia kationy obecne na powierzchni gleby zgodnie z szeregiem: $Ca^{2+} \geq Mg^{2+} > Na^+ > K^+$. Potwierdzili też znaną zależność, że wielkość sorpcji Cs na glebie jest wyższa niż Sr . Liang [38], prowadząc badania sorpcji ^{85}Sr na mordecinie, w obecności jonów K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} wykazał, że jej wielkość zmniejsza się w obecności wymienionych kationów zgodnie z szeregiem $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Pomiedzy tymi jonami występuje proces sorpcji konkurencyjnej. Kationy jednowartościowe ulegają sorpcji na glebie szybciej, przez co ograniczają w pewnym stopniu sorpcję kationów strontowych [39].

Badania nad sorpcją strontu na glebach, w obecności i pod nieobecność jonów K^+ , Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , w funkcji pH_r [43, 47] pokazały, że proces ten zależy przede wszystkim od stężenia jonów wodorowych. Porównanie obserwowanych zmian wartości początkowej pH_p z wartością pH_r w czasie osiągnięcia równowagi sorpcyjnej wska-

zuje na wymianę kationu wodorowego na powierzchni gleby na kation strontowy [43]. W obecności badanych kationów jednowartościowych zmiany wartości pH_p były znacznie mniejsze, co może wskazywać, że proces sorpcji zachodzi zarówno na drodze wymiany kationu wodorowego, jak i jednowartościowego kationu metalu. W większości prezentowanych prac [35, 37–39, 42] badania sorpcyjne prowadzone były przy jednej ustalonej wartości pH. Tymczasem wielkość sorpcji strontu na glebie mocno zależy od pH [43, 44, 47], a zatem prezentowane w literaturze dane (z badań na pojedynczych minerałach) mają ograniczone zastosowanie do opisu mechanizmu zatrzymywania strontu przez gleby.

Skuteczność wymiany kationowej zależy między innymi od promienia jonu uwodnionego. O szybkości sorpcji kationów na glebach decyduje, oprócz właściwości fizykochemicznych gleby, współczynnik dyfuzji jonu, którego wartość spada wraz ze wzrostem ładunku jonu i wielkości promienia jonu uwodnionego [39]. Z porównania promieni uwodnionych kationów jednowartościowych ($\text{Na}^+ = 3,58$, $\text{K}^+ = 3,31$, $\text{Cs}^+ = 3,29$ Å) i kationu strontowego Sr^{2+} (4,12 Å) wynika, że kationy jednowartościowe będą ulegały sorpcji znacznie łatwiej niż strontu. A zatem będziemy obserwowali spadek wielkości sorpcji strontu w obecności kationów jednowartościowych, w wyniku zajęcia przez nie miejsc sorpcyjnych na powierzchni gleby. W proponowanym powyżej szeregu wpływu jonów $\text{K}^+ \geq \text{Na}^+ \geq \text{Cs}^+$ na sorpcję strontu, położenie kationu K^+ jest niezgodne z jego miejscem wynikającym z wielkości promienia jonu uwodnionego [47]. Kation ten może ulegać na powierzchni gleb sorpcji niewymiennej [46], przez co na trwale zajmuje miejsca sorpcyjne, stąd też jego wpływ na sorpcję strontu jest większy niż Na^+ . Ponadto w warunkach naturalnych stężenie jonów potasowych w roztworach glebowych będzie zawsze wyższe niż Na^+ i Cs^+ . Wynika to z większej zawartości potasu w minerałach glebowych, jak również z wprowadzania tego jonu w trakcie nawożenia gleb.

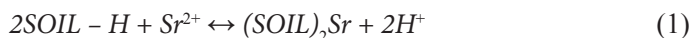
Jak wspomniano powyżej pewne rozbieżności w roli, jaką mogą pełnić kationy jednowartościowe w sorpcji strontu, mogą wynikać z faktu, że najczęściej prezentowane w literaturze wyniki badań odnoszą się do pojedynczych minerałów (zwykle glinokrzemianów: montmorylonit, ilit, bentonit, mordenit) [35–41]. Na podstawie uzyskanych wyników autorzy określają wpływ kationów jednowartościowych na sorpcję strontu na badanych minerałach, a nie w układach rzeczywistych.

Do właściwości fazy stałej gleby, oprócz udziału poszczególnych minerałów, zalicza się jej skład granulometryczny, a także gęstość i porowatość. Według definicji gleboznawczej, skład granulometryczny charakteryzuje stan rozdrobnienia mineralnej części fazy stałej gleby. Wyrażany jest on procentowym udziałem poszczególnych frakcji, stanowiących zbiór ziaren o określonych średnicach. Frakcja granulometryczna jest to umownie przyjęty zbiór ziaren glebowych, mieszczących się w określonym przedziale wielkości średnic, wyrażonych w milimetrach. Skład granulometryczny gleb praktycznie nie ulega zmianie, należy zatem do podstawowej właściwości, od której zależy między innymi porowatość, zawartość składników pokarmowych dla roślin, zdolność sorpcyjna i buforowa [3].

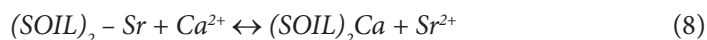
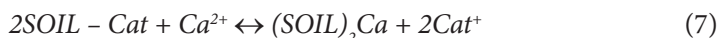
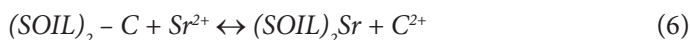
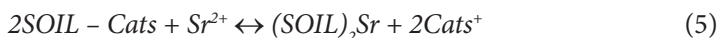
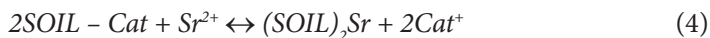
Badania sorpcji strontu wykonane z wykorzystaniem ^{85}Sr jako znacznika izotopowego na frakcjach granulometrycznych pokazały, że występują różnice w wielkości sorpcji Sr [mol/m²] na próbkach poszczególnych frakcji granulometrycznych gleby. Wielkość sorpcji Sr na badanych próbkach rosła wraz ze wzrostem pH_r. Właściwości sorpcyjne frakcji granulometrycznych opisane zależnością wielkości sorpcji od pH_r zależą od typu gleby, z której je wydzielono. Wielkość sorpcji Sr dla wszystkich badanych próbek ulegała zmniejszeniu w obecności jonów wapniowych [44].

Na podstawie danych zaprezentowanych w pracach [36, 38, 41, 43, 44, 47, 48], można zaproponować schematy reakcji, które mogą zachodzić na powierzchniach minerałów glebowych. Są to:

Wymiana jonów wodorowych



Dla sorpcji konkurencyjnej pomiędzy kationami jedno i dwuwartościowymi:



gdzie: Cat⁺ – kation wprowadzony do roztworu, Cats⁺ – kation jednowartościowy obecny na powierzchni gleby, C²⁺ – kation dwuwartościowy obecny na powierzchni gleby, SOIL – miejsce adsorpcyjne na powierzchni gleby.

W przypadku obecności jonów wapniowych reakcje mogą zachodzić zgodnie z równaniami 7 i 8. Jak pokazały badania [43, 44], równowaga reakcji wymiany 8 będzie przesunięta w kierunku usuwania jonów strontu z powierzchni gleby.

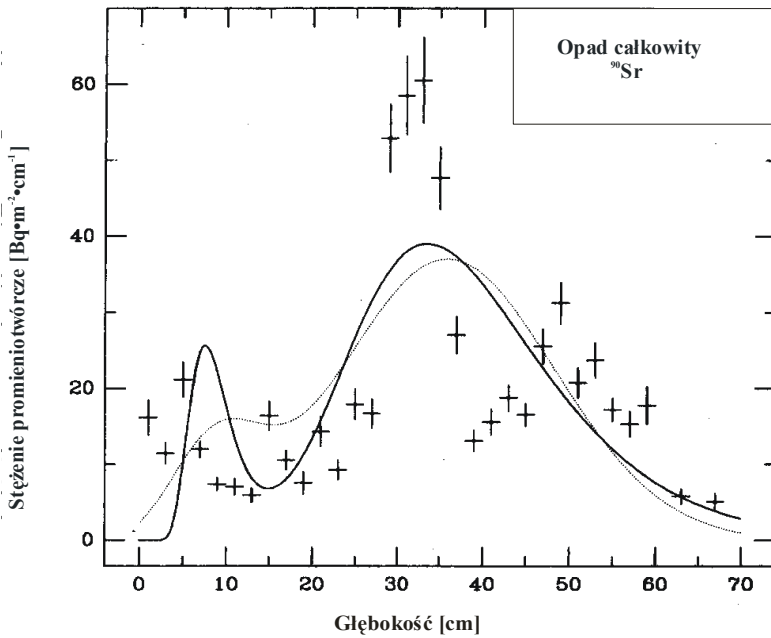
Prawdopodobieństwo zachodzenia powyższych reakcji w warunkach naturalnych jest bardzo duże. O wielkości sorpcji ^{90}Sr (pojawiającego się w roztworze glebowym w wyniku opadu promieniotwórczego) na glebie decydować będzie jego forma jonowa oraz kinetyka reakcji 2, 3, 7. Reakcje te mają charakter konkurencyjny, w ich wyniku zostają zajęte miejsca sorpcyjne na powierzchni minerałów tworzących glebę zmniejszając tym samym sorpcję strontu.

W rozważaniach powyższych nie uwzględniono roli anionów obecnych w roztworach glebowych. Na ogół gleby charakteryzują się mniejszą zdolnością do

wymiany anionów niż kationów. Aniony ulegają bowiem najczęściej sorpcji niespecyficznej [45].

2. MODELE MIGRACJI RADIONUKLIDÓW W GLEBIE

Na przestrzeni lat powstało szereg teoretycznych modeli pionowego przemieszczania się radionuklidów antropogenicznych w głąb ziemi [16, 49–54]. Migrujący w glebie izotop ^{90}Sr należy do średnioruchliwych, średnia szybkość jego przemieszczania się w głąb gleby jest przeważnie niższa od 1 cm/rok [6, 51–54].



Rysunek 2. Zależność sorpcji Sr od pH_p na glebie z Sernik [43]
Figure 2. Sorption of Sr on soils from Serniki as a function of pH_e [43]

Wszystkie opracowania teoretyczne prezentowane w cytowanych pracach były weryfikowane danymi eksperymentalnymi. Kirchner [49] w jednym z opracowań założył możliwość analizowania procesu migracji w oparciu o równanie funkcji przeniesienia (ang. *transfer function model*). W obliczeniach przyjął dwa modele transportu radionuklidów: konwekcyjno-stochastyczny i konwekcyjno-dyfuzyjny. Jako podstawowe parametry decydujące o przebiegu migracji autor wymienił proces sorpcji radionuklidów, dynamikę przepływu wody a także homogeniczność gleby. W podsumowaniu autor stwierdza, że dla opadu światowego radionuklidów obydwa modele (konwekcyjno-stochastyczny i konwekcyjno-dyfuzyjny) dostarczają

danych dobrze opisujących ten proces. Jednak lepsze dopasowanie uzyskał przy użyciu modelu konwekcyjno-stochastycznego, zwłaszcza w sytuacji pojawienia się zanieczyszczeń z innego źródła, w tym przypadku Czarnobyła, a także do opisu dystrybucji radionuklidów o różnej szybkości przemieszczania (ruchliwości). Generalnie model konwekcyjno-stochastyczny jest modelem o lepszych możliwościach przewidywania pionowego rozkładu radionuklidów w układach glebowych, którego wiarygodność zweryfikowana została na podstawie oznaczania dystrybucji ^{137}Cs i ^{90}Sr (Rys. 2).

Z porównania kilku modeli dokonanego przez Smitha i in. [50] wynika, że można uzyskać dobrą korelację pomiędzy dopasowaniem wielkości parametrów określających dany model korzystając z rozwiązania równania adwekcyjno-dystrybucyjnego. Zestawienie to wskazuje, że możliwe jest porównywanie wyników uzyskanych na podstawie obliczeń z różnych modeli.

Bossew i in. [51] przyjmując, że cząstki przemieszczają się w dół gleby z wodami opadowymi, a faza rozpuszczalna podlega procesom konwekcji i dyfuzji w roztworze glebowym, oraz że izotopy ulegają sorpcji na cząstkach gleby, obliczyli na podstawie równania konwekcyjno-dyfuzyjnego szybkość migracji różnych izotopów w glebach z okolic Czarnobyła. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowali następujący szereg ruchliwości radionuklidów:

$$(\text{Sr}, \text{Cs}, \text{Co}, \text{Sb}, \text{Pb}) < \text{Am} < \text{Eu}: \text{Sr} < (\text{Cs}, \text{Nb})$$

Położenie Sr w powyższym szeregu wskazuje na jego małą ruchliwość, co jest niezgodne z większością prezentowanych wyników [16, 48, 49, 53, 54]. Fakt ten autorzy tłumaczą właściwościami wynikającymi z typu badanej gleby.

Do najczęściej stosowanych modeli należy model przedziałowy [52], oparty na średnim czasie przebywania radionuklidów w kolejnych warstwach gleby. Model ten opiera się na oznaczaniu aktywności właściwej danego radionuklidu w poszczególnych warstwach gleby o jednakowej grubości (przedziałach). Do opisu matematycznego przyjęto następujące założenia: migracja w górę na drodze dyfuzji lub konwekcji jest zaniebawiana (przyjmuje się jedynie przepływ w dół), stężenie radionuklidu w danym przedziale jest jednakowe w całej objętości i ustala się natychmiast po pojawieniu się radionuklidu, sorpcja przebiega zgodnie z izotermą liniową. Model ten posiada charakter uniwersalny, gdyż pozwala na rozróżnianie depozycji jednorazowych od ciągłych. W przypadku depozycji ciągłej, jako wartość początkową wprowadza się szybkość opadu w $\text{Bq}/\text{m}^2\cdot\text{rok}$, jako sumę depozycji pojedynczych. Model przedziałowy w oparciu o wartości aktywności właściwych radionuklidów w kolejnych warstwach stwarza możliwość obliczenia na drodze numerycznej wartości stałej szybkości migracji z przedziału do przedziału, następnie czasu przebywania w danym przedziale i w końcu szybkości migracji w cm/rok .

Badania sorpcyjne [36, 43, 44, 47] w znacznym stopniu potwierdzają zasadność założeń modelu przedziałowego dla poszczególnych poziomów genetycznych gleby.

Prezentowane w literaturze obliczone na podstawie różnych modeli średnie szybkości migracji ^{90}Sr w glebach leżą w zakresie od 0,5 do 1,5 cm/rok [15, 16, 33, 53, 54].

Ważnym składnikiem wpływającym na właściwości fizykochemiczne gleb są substancje organiczne, do których zaliczamy przede wszystkim kwasy fulwowe i humusowe oraz huminy. Te wielkocząsteczkowe związki różnią się pomiędzy sobą masą cząsteczkową, zawartością grup funkcyjnych a także rozpuszczalnością. Substancje te mogą wiązać w wyniku sorpcji lub kompleksowania znaczne ilości kationów metali [55]. Porównanie szybkości migracji ^{90}Sr z zawartością C_{org} w glebie pokazuje, że w większości przypadków szybkość migracji strontu-90 rośnie wraz ze spadkiem stężenia substancji organicznych [33].

PODSUMOWANIE

W posumowaniu należy podkreślić, że pionowa migracja ^{90}Sr w glebach jest procesem bardzo złożonym i zależy przede wszystkim od:

- typu gleby
- poziomu genetycznego
- miejsca pochodzenia próbki

Mechanizm tego zjawiska oparty jest głównie na zjawiskach sorpcyjno-desorpcyjnych, na które wpływają takie czynniki, jak:

- pH
- obecność innych jonów w roztworach glebowych
- skład mineralogiczny gleby – zwłaszcza obecność substancji organicznych, które spowalniają proces migracji

Podkreślana w większości badań rola glinokrzemianów jest przeceniana, bowiem ich ilość jest wielokrotnie mniejsza niż frakcji krzemionkowych, przez co sumaryczna powierzchnia tych frakcji jak i właściwości porowate w większym stopniu wpływają na sorpcję ^{90}Sr .

Proponowane w literaturze modele migracji, oparte na uwzględnianiu tylko dyspersji, dyfuzji, konwekcji, adwekcji, przy założeniu stałego charakteru sorpcyjno-desorpcyjnego, mają jedynie znaczenie szacunkowe i mogą dotyczyć najczęściej jednego poziomu genetycznego.

Dobrym i prostym modelem migracji radionuklidów jest model przedziałowy, którego zasadność w dużym stopniu potwierdziły prezentowane w literaturze badania (liniowa izoterma sorpcji, kinetyka sorpcji i desorpcji).

Dokładność obliczeń szybkości migracji na podstawie powyższego modelu w największym stopniu zależy od precyzji oznaczenia ^{90}Sr [56] w poszczególnych przedziałach (warstwach próbki gleb).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. Bieszczada, J. Sobota, *Zagrożenie, ochrona i kształtowanie środowiska przyrodniczo-rolniczego*, Wydawnictwo AR Wrocław, 1993.
- [2] B. Dobrzański, *Gleboznawstwo*, PWN Warszawa, 1995.
- [3] A. Mocek, S. Drzymała, P. Maszner, *Geneza, analiza i klasyfikacja gleb*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Poznań, 1999.
- [4] S. Zawadzki, *Gleboznawstwo*, PWRiL, Warszawa, 1999.
- [5] *USSR State Committee on the Utilization of Atomic Energy, The Accident at the Chernobyl NPP and its Consequences. Summary Report of the Post accident Review Meeting of the Chernobyl Accident, Safety Series N75-INSAG-1*, International Atomic Energy Agency (1986) za IAEA-TECDOC-1240, 2001.
- [6] *Present and future environmental impact of the Chernobyl accident*, IAEA-TECDOC-1240, 2001.
- [7] F. Vaca, G. Manjón, M. Garcia-León, *J. Environ. Radioactivity*, 1999, **46**, 327.
- [8] C.T. Garten, Jr, *J. Environ. Radioactivity*, 1999, **43**, 305.
- [9] C.S. Kim, M.H. Lee, C.K. Kim, K.H. Kim, *J. Environ. Radioactivity*, 1998, **40**, 75.
- [10] S. Zhu, A. Ghods, J.C. Veselsky, A. Mirna, R. Schelenz, *Radiochimica Acta*, 1990, **51**, 195.
- [11] J.W. Mietelski, J. LaRosa, A. Ghods, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1993, **170**, 243.
- [12] M. Herranz, C. Elejalde, F. Legarda, F. Romero, *Appl. Radioat. Isot.* 2001, **55**, 521.
- [13] L.M. Kagan, V.B. Kadatsky, *J. Environ. Radioactivity*, 1996, **33**, 27.
- [14] S. Askbrant, J. Melin, G. Rauret, R. Vallejo, T. Hinton, A. Cremers, C. Vadecastelle, N. Lewyckyj, Y.A. Ivanov, S.K. Firsakova, N.P. Arkhipov, R.M. Alexakhin, *J. Environ. Radioactivity*, 1996, **31**, 287.
- [15] Y.A. Ivanov, N. Lewyckyj, S.E. Levchuk, B.S. Prister, S.K. Firsakova, N.P. Arkhipov, A.N. Arkhipov, S.V. Kruglev, R.M. Alexakhin, J. Sandalls, S. Askbrant, *J. Environ. Radioactivity*, 1997, **35**, 1.
- [16] G. Arapis, E. Petrayev, E. Shagalova, O. Zhukova, G. Sokolik, T. Ivanova, *J. Environ. Radioactivity*, 1997, **34**, 171.
- [17] E. Korobova, A. Ermakov, V. Linnik, *Appl. Geochem.*, 1998, **13**, 803.
- [18] A.I. Scheglov, O.B. Tsvetnova, A.L. Klyashorion, Moscow Nauka, 2001, 155.
- [19] L. Monte, A.I. Klyashtorin, F. Stebel, P. Bossew, P. Aggarwal, IAEA-TECDOC-1314, 2002, 5.
- [20] V. Guzdenko, IAEA-TECDOC-1314, 2002, 145.
- [21] T. Tanaka, S. Ni, Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI-M, 1993, 93-185, 1.
- [22] A.I. Agapkina, F.A. Tikhomirov, A.I. Shcheglov, W. Kracke, K. Bunzl, *J. Environ. Radioactivity*, 1995, **29**, 257.
- [23] A.A. Odintshov, E.M. Puzukhin, A.D. Sazhenyuk, *Radiochemistry*, 2005, **47**, 96.
- [24] M. Punhakainen, T. Heikkinen, E. Steinnes, *J. Environ. Radioactivity*, 2005, **81**, 295.
- [25] H. Michel, M. Schertz, G. Barci-Funel, G. Ardisson, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2003, **258**, 209.
- [26] A.L. Klyashtorin, F.A. Tikhomirov, A.I. Shcheglov, *Sci. Tot. Environ.*, 1994, **157**, 285.
- [27] W.E. Sanford, I.L. Larsen, J.W. McConnell, Jr. R.D. Rogers, *J. Environ. Radioactivity*, 1998, **41**, 147.
- [28] S. Forsberg, K. Rosén, V. Fernandez, H. Juhan, *J. Environ. Radioactivity*, 2000, **50**, 235.
- [29] Y.H. Choi, K.M. Lim, H.J. Choi, G.S. Choi, H.S. Lee, C.W. Lee, *J. Environ. Radioactivity*, 2005, **78**, 35.
- [30] V. Jedináková-Křižková, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1996, **208**, 559.
- [31] V. Jedináková-Křižková, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, **229**, 13.
- [32] J. Solecki, S. Chibowski, *Polish J. Environ. Studies*, 2001, **11**, 157.
- [33] J. Solecki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2007, **274**, 27.

- [34] P. Jurček, V. Jedináková-Křížková, P.I. Ivanová, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1996, **208**, 519.
- [35] S.H.S.S. Ahmad, Applied Radiation and Isotopes, 1995, **46**, 287.
- [36] G. Atun, Z. Kaplan, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1996, **211**, 425.
- [37] D. Jinzhou, D. Wenming, W.Xiangke, T. Zuyi, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1995, **203**, 31.
- [38] T. Liang, Appl. Radiation Isotopes, 1999, **51**, 527.
- [39] D. Liu, Ch. Hsu, Ch. Chuang, Appl. Radiation Isotopes, 1995, **46**, 839.
- [40] N. Lu, C.F.V. Mason, Appl. Geochem., 2001, **16**, 1653.
- [41] J. Szczypa, I. Kobał, W. Janusz, *Application of environmental colloid science in the soil systems; in Adsorption and its applications in industry and environmental protection studies in surface science and catalysis*, Dąbrowski (Editor), Elsevier Science B.V., 1998, **120**, 351.
- [42] S. Tsai, S. Ouyang, Ch. Hsu, Appl. Radiation Isotopes, 2001, **54**, 209.
- [43] J. Solecki, J. Environ. Radioact., 2005, **82**, 303.
- [44] J. Solecki, S. Michalik, J. Radioanal. Nucl. Chem., 2006, **267**, 271.
- [45] B.J. Alloway, D.C. Ayres, *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, Warszawa, 1999.
- [46] H. Uggla, *Gleboznawstwo*, PWN, Warszawa, 1981.
- [47] J. Solecki, J. Radioanal. Nucl. Chem., 2006, **268**, 357.
- [48] K.A. Vankatesan, N. Sathi Sasidharan, P.K. Wattal, J. Environ. Radioactivity, 1997, **220**, 55.
- [49] G. Kirchner, Health Physics, 1998, **74**, 78.
- [50] J.T. Smith, D.G. Elder, European J. Soil Sci., 1999, **50**, 295.
- [51] P. Bossew, M. Gastberger, H. Gohla, P. Hofer, A. Hubner, J. Environ. Radioactivity, 2004, **73**, 87.
- [52] G. Kirchner, J. Environ. Radioactivity, 1998, **38**, 339.
- [53] A.A. Cigna, I. Romero, L. Monte, Y.N. Karavaeva, I.V. Molchanowa, A. Trapeznikov, J. Environ. Radioactivity, 2000, **49**, 85.
- [54] V.A. Knatko, A.G. Skomorokhov, V.D. Asimova, L.I. Strakh, A.P. Bogdanov, V.P. Mironov, J. Environ. Radioactivity, 1996, **30**, 185.
- [55] A. Komosa, Praca habilitacyjna, Wydział Chemii UMCS, 2003.
- [56] J. Solecki, Wiad. Chem., 2006, **1-2**, 75.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 kwietnia 2009

**JUBILEUSZE – SYLWETKI UCZONYCH
– PREZENTACJE PLACÓWEK NAUKOWYCH**

**JUBILEUSZ 70-LECIA URODZIN
PROFESORA JERZEGO MROZIŃSKIEGO**

THE 70th BIRTHDAY ANNIVERSARY
OF PROFESSOR JERZY MROZIŃSKI

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*



Fot. 1. Prof. zw. dr hab. Jerzy Mroziński

Jerzy Mroziński urodził się 12 czerwca 1939 roku w Kaliszu, tam też ukończył Liceum Ogólnokształcące im. A. Asnyka. Jego kariera naukowa jest ściśle związana z chemią uniwersytecką we Wrocławiu, gdzie odbył studia chemiczne na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii i rozpoczął pracę naukową pod kierunkiem prof. B. Jeżowskiej-Trzebiatowskiej. Tytuł doktora w dziedzinie chemii koordynacyjnej otrzymał w 1970 roku. Tytuł doktora habilitowanego w zakresie fizykochemii nieorganicznej (specjalność magnetochemia) na podstawie rozprawy pt. „Korelacja struktury i właściwości magnetycznych kompleksów niektórych metali d-elektronowych” uzyskał w 1979 roku, a w roku 1981 decyzją Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego został powołany na

stanowisko docenta w Instytucie Chemii U.Wr. Tytuł naukowy profesora nauk chemicznych uzyskał w 1987 roku i został zatrudniony na stanowisku profesora nadzwyczajnego w Uniwersytecie Wrocławskim. Nominację na stanowisko profesora zwyczajnego w Uniwersytecie Wrocławskim otrzymał 1 września 1993 r.

Tematyka badawcza prof. J. Mrozińskiego dotyczyła kolejno badań nad strukturą elektronową i charakterem wiązań w nad- i ponadtlenkowych kompleksach, dwurdzeniowych kompleksów metali d-elektronowych, korelacji ich struktury, właściwości magnetycznych i spektroskopowych; monomerycznych i wielordzeniowych związków koordynacyjnych oraz syntezy i badań nowych przewodników metalicznych i półprzewodników. Dalsze prace badawcze dotyczyły fizykochemii magnetyków molekularnych metali d-elektronowych ze szczególnym uwzględnieniem badań korelacji struktury i niskotemperaturowych właściwości magnetycznych.

Aktualnie prowadzi badania nad otrzymywaniem nowych heterometalicznych ferro- i ferrimagnetyków molekularnych metali d- i f-elektronowych. Badania te dotyczą poznania ich struktur krystalicznych, molekularnych i elektronowych ze szczególnym uwzględnieniem niskotemperaturowego magnetyzmu. Otrzymane nowe materiały magnetyczne typu 3D testowane są w aspekcie ich praktycznego zastosowania.

Ostatnio prof. Mroziński podjął się badań nowej generacji magnetyków molekularnych tzw. „*Single Molecule Magnets*” (SMMs), które mogą być wykorzystane do przechowywania informacji na dyskach nowej generacji. Wspólnie z naukowcami japońskimi opracował nowy typ układów zawierających centra magnetyczne d- i f-elektronowe.

Prof. J. Mroziński jest autorem lub współautorem ponad 340 oryginalnych prac naukowych, opublikowanych w prestiżowych czasopismach o uznanej międzynarodowej renomie, oraz 540 prezentacji na konferencjach naukowych, w tym wielu wykładów. Prowadzi aktywną i szeroką współpracę naukową z zespołami badawczymi z Japonii, Francji, Finlandii, Grecji, Hiszpanii, Czech, Niemiec, Słowacji i Ukrainy. Odbył staże naukowe w prestiżowych ośrodkach naukowych: w Stony Brook University (USA), Leiden University (Holandia) i Université Pierre et Marie Curie, Paryż (Francja). Wykładał w wielu ośrodkach naukowych, między innymi w takich krajach jak: Japonia, Słowacja, Dania, Kanada, Austria, Finlandia, Hiszpania, Francja, Jugosławia, Niemcy i in.

Uczestniczył w realizacji 5-ciu międzynarodowych programów badawczych: *COST Chemistry D4 Action Training Mobility for Researchers; Polonium 2000; European Science Foundation: Molecular Magnets* oraz *Programme Cooperation: University of Wrocław – Technical University of Bratislava*. Obecnie uczestniczy w realizacji europejskiego programu (FP6) „*Molecular Approach to Nanomagnets and Multifunctional Materials*” Network of Excellence (MAGMANet), w którym pełni funkcję członka komitetu koordynacyjnego i kieruje węzłem sieci w Polsce.

Prof. J. Mroziński wraz z partnerami z programu MAGMANet jest współzałożycielem Europejskiego Instytutu Magnetyzmu Molekularnego (EIMM). Traktat o utworzeniu EIMM podpisano 12 marca 2008 r. we Florencji. Europejski Instytut będący instytucją non-profit nastawiony jest głównie na współpracę z przedstawicielami grupy przemysłowej w zakresie wdrażania nowych technologii do procesów produkcyjnych.

Gremium zarządzające Europejskim Instytutem Molekularnego Magnetyzmu na posiedzeniu w Brukseli (maj 2008 r.) zleciło prof. J. Mrozińskiemu organizację Europejskiej Konferencji Molekularnego Magnetyzmu, która odbędzie się w dniach 4–7 października 2009 r. we Wrocławiu.

Prof. J. Mroziński jest przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego i kierownikiem naukowym międzynarodowych Zimowych Szkół Chemii Koordynacyjnej organizowanych co dwa lata (od 1990 r.).

Pełni wiele funkcji związanych z działalnością naukową. Był kierownikiem Laboratorium Magnetycznego Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (od 1971 r.), kieruje Zespołem Naukowym Magnetyzmu Molekularnego i Nowych Materiałów (od 1980 r.) a od 1993 roku jest przewodniczącym Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej we Wrocławiu oraz członkiem Komitetu Głównego. Był członkiem Komitetu Koordynacyjnego Programu Europejskiej Fundacji Nauki „*Molecular Magnets*”, (1995–2002 r.) oraz Komitetu Narodowego ds. Współpracy z Europejską Fundacją Nauki (ESF) przy Prezydium Polskiej Akademii Nauk (1999–2005 r.).



Fot. 2. Zespół Magnetyzmu Molekularnego i Nowych Materiałów

Działa też aktywnie w ramach licznych stowarzyszeń i organizacji naukowych krajowych i międzynarodowych, których jest członkiem: Polskiego Towarzystwa Chemicznego (od 1964 r.), przewodniczył początkowo Sekcji Chemii Koordynacyjnej PTChem (1992–2001 r.), a następnie nowo powołanej Sekcji Chemii Koordynacyjnej i Nieorganicznej PTChem (od 2002 r.). Dwukrotnie pełnił funkcję wiceprzewodniczącego prezydium PTChem O/Wrocław (1991–1993) i (1997–2000). Od 2004 r. jest członkiem Komisji Nagród PTChem im. Janikowej i Kemuli oraz członkiem (od 2001 r.) Rady Fundacji Sieci Chemii Supramolekularnej.

Był członkiem Prezydium *European Association for Chemistry and Molecular Sciences* (EuCheMS) w Brukseli (2002–2005 r.) oraz przedstawicielem Polskiego Towarzystwa Chemicznego w *EuCheMS Working Party in Inorganic Chemistry* (2007–2009 r.).

Prof. Mroziński posiada również istotne osiągnięcia w zakresie dydaktyki. Przewodził na Wydziale Chemii U.Wr. zajęcia dydaktyczne dla studentów chemii na studiach dziennych i zaocznych, studium doktoranckim oraz studium podyplomowym dla nauczycieli. Pełnił funkcję kierownika Zakładu Dydaktyki Chemii i Studiów Niestacjonarnych Wydziału Chemii U.Wr. Był promotorem 9-ciu prac doktorskich oraz ponad 200 prac magisterskich.

Za swoją działalność naukową, dydaktyczną i organizacyjną prof. J. Mroziński był wyróżniony nagrodami Ministra Oświaty i Szkolnictwa Wyższego (1971 r.), Sekretarza Naukowego PAN (1982 r.), Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (1983 r.), Ministra Edukacji Narodowej (1990 r. i 1999 r.). Został odznaczony Złotym Krzyżem Zasługi (1984 r.) i Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski (1987 r.) oraz medalami: Edukacji Narodowej (1996 r.) i Slovak Technical University, Bratislava, Słowacja (2001 r.).

Prof. zw. dr hab. Jerzy Mroziński jest uznanym w świecie specjalistą w dziedzinie magnetochemii i chemii koordynacyjnej, współtwórcą i znakomitym kontynuatorem wrocławskiej szkoły magnetyzmu molekularnego.

Z okazji jubileuszu składamy Panu Profesorowi najserdeczniejsze życzenia dalszej pomyślności, niezawodnego zdrowia oraz sukcesów w życiu osobistym i zawodowym.

*Koleżanki i Koledzy
z Zespołu Magnetyzmu Molekularnego
i Nowych Materiałów*

FELIETON NAUKOWY



**OKRUCHY. XII.
O POLSKICH OSIEMNASTOWIECZNYCH
PRÓBACH BALONOWYCH**

Ignacy Z. Siemion

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Pamięci Mieczysława Klimowicza



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. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 23 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 8 książek, 275 prac oryginalnych i ponad 120 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”. Obecnie opiekun Gabinetu Historii Chemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

Z Mieczysławem Klimowiczem, naszym świetnym filologiem-polonistą, łączyła mnie wieloletnia, bliska znajomość. Zaowocowała ona nawet naszą wspólną publikacją na temat krakowskich realiów „Cudu mniemanego” Wojciecha Bogusławskiego. Przydały się tam moje wiadomości, dotyczące przyrodoznawstwa w naszym kraju w czasach Oświecenia [1]. Mieczysław namawiał mnie też, abyśmy wspólnie napisali rzecz o polskich próbach balonowych w XVIII wieku i o obrazie tych prób w polskiej literaturze tamtego okresu. Zebrałem więc moje notatki (a miałem ich sporo) i przesłałem mu w postaci dość pokaźnego rozmiarami maszynopisu. Nie można wykluczyć, że ktoś w przyszłości, przeglądając archiwum Mieczysława, dociekał będzie, skąd się tam wziął ten maszynopis. Jest on mojej ręki i jest śladem planowanej wspólnej pracy, która miała powstać, ale nigdy nie powstała. Dziś, gdy zbliża się rocznica śmierci Mieczysława, postanowiłem wybrać z tych notatek fragmenty w pewien sposób związane z problematyką chemiczno-technologiczną i przedstawić je tutaj, jako wyraz mojej o Mietku pamięci.

O wizerunku prób balonowych w oświeceniowej literaturze polskiej pisał w swoim czasie Roman Kaleta [2]. O samych próbach szczegółowo opowiedzieli I. Stasiewicz i B. Ormowski [3]. Wynalazek balonów był jednym z najdonioślejszych osiągnięć XVIII wieku. Można się zdumiewać, jak szybko i jak szeroko wynalazek ten rozpowszechnił się w Europie. Pierwszy lot balonu odbył się, jak dobrze wiadomo, 5 czerwca 1783 roku w Annonay, we Francji. Był to eksperyment braci Montgolfier. Balon był napełniony rozgrzanym powietrzem. Od nazwiska wynalazców takie balony nazwano montgolfierami. Niedługo potem paryski fizyk, J.A.C. Charles wypuścił w Paryżu balon wypełniony gazowym wodorem. Balony „wodorowe” nazwano więc szarlierami. I tutaj konstruktorzy napotkali problem chemiczny – uzyskiwania wodoru bądź innych gazów nośnych. Budowa szarlierów była operacją w jakiejś mierze chemiczną. Wodór uzyskiwano w reakcji cynku lub żelaza z kwasem siarkowym. Produkcja kwasu siarkowego, i to w znacznych ilościach, była więc warunkiem prowadzenia prób balonowych. Trzeba było również obmyślić sposoby operowania gazem, napełniania nim, bez strat, balonu, pojawiły się zatem nowe problemy technologiczne. Francuskie próby balonowe uważnie śledziła prasa polska. W niedługim okresie trzech miesięcy 1783 roku, w „Gazecie Warszawskiej” ukazało się aż 12 różnej objętości doniesień na ten temat.

Świadkiem doświadczenia Charlesa był przebywający w Paryżu na studiach z chemii metalurgicznej zaufany współpracownik króla Stanisława Augusta, późniejszy rektor Szkoły Głównej Koronnej, Feliks Oraczewski. Swoje wrażenia przedstawił w listach do króla, a ten kazał je wydrukować w warszawskim „Pamiętniku Politycznym i Historycznym”. Oraczewski informował monarchę, że balon napełniono „*de l'air inflammable*” (gazem palnym), otrzymanym w reakcji żelaza metalicznego z „kwasem witioliocznym” (tj. siarkowym), oraz „*de l'air fixe*” („powietrzem zestalonym”, ditlenkiem węgla), uzyskiwanym z kredy i tegoż kwasu witioliocznego. Po co go dodawano do gazu nośnego, doprawdy trudno odgadnąć. Pokaz lotu balonu Charlesa odbył się 23 sierpnia 1783 roku. „Waga jest cała – pisał Oraczewski – 40 funtów, to jest 25 funtów kitajki i robota, a 15 funtów *de l'air inflammable*.”

A że machina napełniona zwyczajnym powietrzem ważyła 80 funtów, zostaje się kolumna powietrza 40 funtów ważącego, która staje się mocą podnoszącą w górę” [4].



Rysunek 1. Balon Pilâtre de Roziera i markiza d'Arlandes z 1783 roku

Charles osobiście zapewniał Oraczewskiego, że balon utrzyma się w powietrzu przez cztery dni. Spadł jednak po trzech kwadransach. Inny paryski fizyk, Pilâtre de Rozier, powiedział mu, iż w następnym tygodniu osobiście poleci balonem w przestworza. I rzeczywiście, jako pierwszy wzbił się balonem w powietrze, ale dopiero 21 listopada 1783 roku. Do tego lotu użył montgolfiery. Tydzień później podobny lot, tym razem w szarlierze, uskutečnił Charles.

Doświadczenia balonowe szybko rozprzestrzeniły się w Europie, choć na przykład Towarzystwo Królewskie w Londynie zachowało krytyczną powściągliwość. W wydanej w Krakowie, w 1784 roku, książeczce o doświadczeniach balonowych [5] opisanych zostało 12 takich prób, wykonanych w przeciągu krótkiego okresu czasu: między 5 czerwca a 1 grudnia 1783 roku. Autorstwo tej publikacji przypisują niektórzy profesorowi Szkoły Głównej Koronnej, Janowi Jaśkiewiczowi. Mógł on być raczej tłumaczem niezidentyfikowanego francuskiego tekstu, jako że dziełko jest zaopatrzone w okolicznościowe wiersze napisane po francusku. Trudno przypuścić, aby Jaśkiewicz układał je przy tej okazji. Co ciekawe, w dziełku tym nie różni się wodoru od metanu (gazu błotnego). Obydwa widnieją obok siebie jako *l'air inflammable*. Czytamy tam, że „gaz palny” „wychodzi przez parowanie z ziemi”

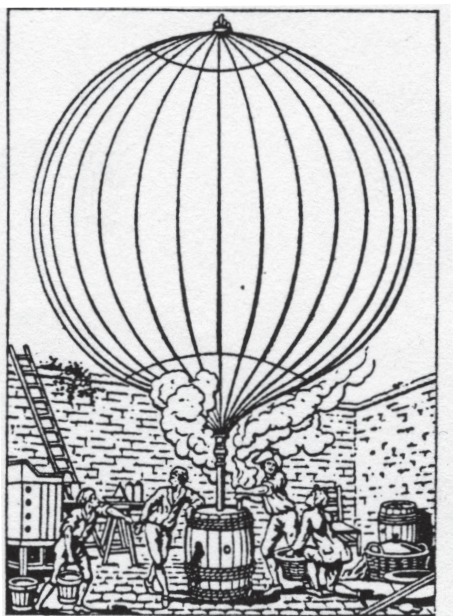
i że „wszystkie składy materii sposobnych do zgniłości i zakwaszenia zarówno go wydają” oraz, że „wypływa w obfitości z niektórych substancji metalicznych, jak żelazo, w samym czasie ich dyssolucji przez kwas koperwasowy”. Nierozróżnianie wodoru i metanu było częstym błędem tamtych lat.

Wśród wczesnych prób balonowych warto zwrócić uwagę na próbę wykonaną w Lyonie, w styczniu 1784 roku. Jej świadkiem był przebywający tam wtedy marszałek litewski i znany polski działacz oświatowy, Ignacy Potocki. Lot zaplanowano bardzo ambitnie. Balonem miało się udać do Paryża sześciu aeronautów, a wśród nich J. Montgolfier i J.F. Pilâtre de Rozier. Pojazd był więc znacznych rozmiarów. Liczył 100 stóp średnicy i 130 stóp wysokości. Licząc na stopę paryską 32,5 cm, daje to 42 m wysokości i 32,5 m średnicy balonu. Dłuższy czas czekano na sprzyjające warunki pogodowe. W końcu, 10 stycznia, balon uniósł się w powietrze, ale do Paryża nie doleciał. Potocki napisał pod wpływem tego wydarzenia ody o balonie, którą wysłał w liście do Joachima Chreptowicza. Tekst ody zdradza niezłą znajomość spraw balonowych. Potocki wyraźnie orientuje się w ówczesnych sądach o balonach. Wie, że Londyńczycy są przeciwnikami takich prób. Wie, że Włosi już podjęli wrzawę i kwestionują pierwszeństwo Francuzów. Zna rozmaite mniemania współczesnych o ewentualnych pożytkach z balonów.

Polska była do prób balonowych nastawiona entuzjastycznie. Próby takie odbyły się w Warszawie, Krakowie, Lwowie, Kamieńcu Podolskim, ba – nawet w Pińczowie. Próba krakowska zwraca uwagę swoją naukową gruntownością. Doświadczenie to przygotowali profesorowie krakowskiej Wszechnicy, Jan Śniadecki, Jan Jaśkiewicz, Jan Szaster i Franciszek Scheidt. Odbyło się na prima aprilis, 1 kwietnia 1784 roku. Zostało opisane w oddzielnym druku zamieszczonym też w stołecznym czasopiśmie „Magazyn Warszawski” [6]. Poprzedziło je kilka wcześniejszych prób. Jego autorzy przeprowadzili między innymi całe studia, by ustalić, jakie paliwo będzie najlepsze dla ich montgolifiery. Była złożona z dwóch ostrosłupów połączonych podstawami. Jej wysokość liczyła około 10 metrów. Wysokość zaś, na jaką wzniósł się balon, mierzono za pomocą astronomicznego kwadrantu. Wyniosła ona około 4 tys. metrów, a balon utrzymał się w powietrzu przez 30 minut. Na początku lipca przeprowadzono w Krakowie jeszcze jedną próbę balonową, tym razem nieudaną. Doświadczenia sfinansowała Szkoła Główna Koronna. Wydano na nie niemałą sumę 2433 złote i 14 groszy.

Doświadczeniem krakowskim zainteresował się przyjaciel króla, znany uczyony-amator, stolnik August Moszyński. Nadesłał do Śniadeckiego list z gratulacjami. List ten był przed ostatnią wojną przechowywany w Bibliotece PAU w Krakowie, ale w czasie wojny zaginął. Nie udało się nam go odnaleźć, a szkoda, bo Moszyński, sam jak się wydaje, zażarty „balonista”, dyskutował tam ze Śniadeckim interesujące go kwestie balonowe. Pewne o nich pojęcie możemy mieć z odpowiedzi Śniadeckiego na ten list [7]. Moszyński chciał ze Śniadeckim przedyskutować sprawy bezpieczeństwa lotów balonowych, konkretnie stawiał pytanie, czy bezpieczniejsze są montgolifiery, czy też szarliery. Śniadecki zdecydowanie opowiadał się za montgolifierami. Proponował też Moszyński, aby do napełniania balonów używać nie

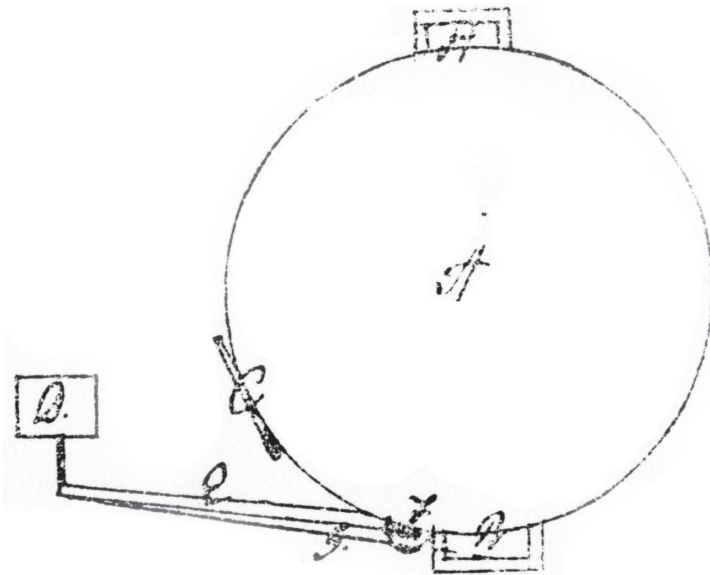
wodoru, a gazu powstającego podczas suchej destylacji drewna, to jest metanu. Za takim rozwiązaniem opowiadał się wtedy znany angielski chemik J. Priestley. Nie wiemy jednak, czy Moszyński samodzielnie wpadł na taki pomysł, czy też poszedł za propozycją Anglika. Śniadecki uważał, że takie rozwiązanie nie ma jednak szans powodzenia. Przyszłość pokazała, że się w tym względzie mylił. W roku 1810 angielski aeronauta, Charles Green (1785–1870) wprowadził ten projekt w życie. Swoimi „grynierami” (bo tak nazwano balony wypełnione metanem) odbył około 1400 lotów [8].



Rysunek 2. Napełnianie balonu Charlesa wodorem

Poszukiwania innego niż wodór gazu do napełniania balonów było spowodowane wysoką ceną wodoru. Inny nasz uczonej tamtych czasów, Michał Hube, (1737–1807), dyrektor nauk w warszawskim Korpusie Kadetów proponował, aby do uzyskiwania wodoru wykorzystać reakcję rozkładu pary wodnej, przepuszczanej przez rozżarzone rury żelazne [9]. Była to reakcja niedawno odkryta przez Lavoisiera. Moszyński był tym problemem bardzo zainteresowany. Liczne dowody jego balonowej pasji zawiera dziennik podróży, którą w latach 1784–1785 odbył po Francji i Włoszech. Między innymi odwiedził w Montpellier fizyka, księdza Bartholon, by uczestniczyć w dyskusji nad aerostatami. „Chciałbym – zanotował w dzienniku – zaproponować jako temat (na konkurs naukowy, I.S.) określenie sposobów, jak wyrabiać gaz mniej kosztowny, mniej niebezpieczny i łatwiejszy niż te, których dotąd używano, ponieważ jestem przekonany, że można by osiągnąć znacznie większy pożytek z aerostatów na gaz, niż z tych, co są unoszone w górę dzięki powietrzu rozrzedzonemu przez gorąco i które – prócz tego, że niepewne, są narażone na liczne wypadki” [10].

Obok doświadczenia krakowskiego, jako jedno z poważniejszych trzeba wymienić doświadczenie lwowskie. Przygotowali je doktor medycyny (mający zresztą tytuł konsyliarza króla Stanisława Augusta) N.A. Hermann i profesor fizyki lwowskiego uniwersytetu, chemik I.J. Martinovics (1755–1795). Próba lwowska odbyła się nawet wcześniej niż krakowska, bo 4 marca 1784 roku. Doktor Hermann pisząc o balonowych eksperymentach we lwowskiej gazecie wyraził myśl, zadreęczającą wtedy konstruktorów balonów. Balony – pisał – „zostaną bańką mydlaną, jak długo powodowania im nie dostawać będzie” [11]. Powodowania – czyli możliwości sterowania balonem. W cytowanym wyżej dzienniku podróży Moszyńskiego napotkać można szereg przykładów projektowania urządzeń sterowniczych do balonów. Problem był bardzo aktualny. Oryginalny pomysł zgłosił w 1795 roku ulubiony poeta króla, Stanisław Trembecki. Proponował on, aby wykorzystać w tym celu magnes. Do powierzchni balonu miała być przymocowana płyta żelazna, która nadawałaby wybrany kierunek lotu, powodowana orientacją znajdującego się na wysięgniku magnesu. Króla do tego stopnia zafrapował ten projekt, że przesłał go do zaopiniowania akademiom w Berlinie i w Petersburgu. Opinie były, jak łatwo zgadnąć, negatywne, ale w biurku króla zachował się rysunek ilustrujący projekt. Zamieszczam go tutaj, reprodukując z nie tak dawnej publikacji [12].

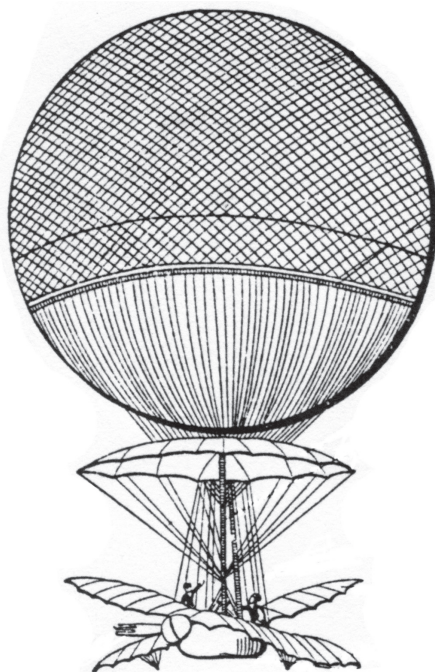


Rysunek 3. Projekt balonu sterowanego magnesem S. Trembeckiego

Pisząc o próbach balonowych w Polsce, nie sposób pominąć doświadczenia puławskiego. Przygotowała je przebywająca na dworze Czartoryskich grupa młodzieży, która do tego celu zawiązała nawet Towarzystwo Balonowe. Działania te miały wprowadzić charakter zabawy młodzieżowej, ale kierowali nimi ludzie poważni: uczonego matematyk szwajcarski, przebywający w Puławach, Szymon L'Hullier

i nadworny chemik, Czartoryskich, Wawrzyniec Schnuk. Przebieg przygotowań i samo doświadczenie opisał szczegółowo w natchnionym poemacie Franciszek Książnin [13]. Lot puławskiej montgolifiery był o tyle ważny, że był to pierwszy polski lot załogowy. Załogę balonu stanowił domowy kot, który zresztą poniósł śmierć w czasie eksperymentu.

Zwraca uwagę liczny udział w polskich próbach balonowych żyjących podówczas w Polsce chemików. W próbie lwowskiej uczestniczył Martinovics, w puławskiej Schunk, warszawskim patronował chemik króla, Stanisław Okraszewski, a krakowskim Franciszek Scheidt i Jan Jaśkiewicz. Próby w Pińczowie, o których tu szerzej nie mówimy, przeprowadzał chemik margrabiostwa Wielkopolskich, Bernard.



Rysunek 4. Balon Blancharda i Jaffriesa, 1785

Tymczasem na świecie trwały w najlepsze loty balonowe przy udziale ludzi. W roku 1785 odbyły się dwa takie loty przez Kanał La Manche: udany z Dover od Calais i tragicznie zakończony, z Boulogne do Anglii. O obydwu tak pisał „Kalendarz Grodzieński” na rok 1786:

„Powietrzni, w balonie wynalezionym od Pana Montgolfier w roku 1783, odważni latawcy, nie przestają dla sławy i nowych wynalazków żeglować za pomocą gazu, czyli materii palnej. Pan Blanchard Francuz z panem Jefferies pierwsi dnia 7 stycznia przez morze z Dover w Anglii do Calais, miasta francuskiego, przylecieli i spuścili się w miejscu zwanym Camp de Drap, na którym niegdyś zjechali się Franciszek I, król francuski, i Henryk VIII, król angielski, dla rozmowy z sobą.

Miasto Calais poczwórną kareteę po nich wysłało i przy okrzykach „Niech żyje król” strzelano z armat oraz przy odgłosie wszystkich dzwonów są powitani. Burmistrz oddał panu Blanchard imieniem całego miasta złoty medal, na którym wyryty był balon. Ten, którym przylecieli, zawieszony jest w kościele katedralnym, a na owym miejscu, gdzie wysiedli, marmurowa kolumna ma być postawiona. Nie zawsze najodważniejszym udaje się. Dnia 15 czerwca pan Pilâtre de Rozier, który najpierwszy ze wszystkich roku 1783 dnia 21 novembra z markizem d'Arlandes puścił się w balonie na powietrze z królewskiego zamku de la Muette, przez Paryż przeleciał w 25 minutach spuścił się na dół, tenże sam pan Pilâtre de Rozier, chcąc teraz przez morze do Anglii zalecieć, na mongolfierze, czyli baciku, wypuścił się z Boulogne, ale w 15 minutach spłonął balon a oni spadli z wysokości 600 sążni na królikarnię królewską i zgruchotani, życia postradali” [14].

Dla porządku dopowiedzmy, że balon Pilâtre de Roziera składał się z połączonych ze sobą szarliery i montgolfiery, co też było istotną przyczyną wypadku. Autor zaś udanego lotu, J.B.F. Blanchard (1753–1809), przewędrował całą Europę, dokonując w licznych miastach kolejnych lotów balonowych. Przy końcu roku 1788 przybył do Warszawy. Tutaj, 10 maja 1789 roku, odbył się pierwszy w Polsce balonowy lot załogowy człowieka. Oto jak o nim donosiła ówczesna prasa warszawska:

„Sławny z Powietrznego Żeglowania JP. Blanchard, rodem Francuz z Miasta Calais, pensyonowany od Króla Imci Francuskiego, wielu Akademii Towarzysz, uczynił stolicy tutejszej Dziwny Widok, odprawując swą trzydziestą czwartą Podróż Powietrzną. Po ogłoszeniu rano biciem z harmat nastąpić mającego tego Widowska, potem o kwadransie po pierwszej z południa w Ogrodzie tutejszym na Nowym Świecie, który Foxhsalem zowią, pożegnawszy przytomnego tamże w przygotowanej łoży Najjaśniejszego Pana i wszystkich Senatorów, wsiadł do swej łodzi w kompanii z tąż samą Francuską damą, która z nim podobne po powietrzu Żeglowanie dawniej już w Metz odprawowała, a teraz się w Warszawie znajdowała. Podnieśli się w górę przy wielkich Aplauzach naprzód zwolna (bo jak najpogodniejszy i najspokojniejszy od wiatrów był czas) a potem coraz wyżej, i wzniesli się w górę od Ziemi (jak z Obserwatorium Królewskiego postrzegano i kalkulowano) aż do łokci 5975. Lecieli przez całą Warszawę i przeleciawszy Wisłę w Lesie Białołęckim więcej jak o milę od miejsca puszczenia się na powietrze, w przeciągu minut 49 na Ziemię spuścili się. Była tam przygotowana dla nich Łoża na której stało wyobrażenie niby Balonu Powietrznego, który za ich przybyciem w górę sznurami zamknięte zostało i stamtąd sypać się zaczęły na Spektatorów Wiersze drukowane francuskie, na pochwałę tychże Żeglarzów napisane”. Blanchard użył do swego lotu szarliery [15]. Potrzebny do napełnienia balonu wodór otrzymano w reakcji cynku i żelaza z kwasem siarkowym. Jak zanotował kronikarz Warszawy, Antoni Magier [16], sześć tysięcy funtów białego koperwasu (siarczanu cynku) i dwa tysiące funtów koperwasu zielonego (siarczan żelaza) pozostało z tego eksperymentu. Nawiasem mówiąc, obliczenie na tej podstawie objętości balonu (przy założeniu procentu nieuniknionych strat wodoru podczas napełniania balonu) mogłoby być niezłym zadaniem do ćwiczeń początkowych z chemii ogólnej.

Warszawski lot Blancharda wywołał prawdziwą lawinę wypowiedzi literackich: wierszy, epigramów, ód. Warto tu wspomnieć o odzie A. Naruszewicza, pt. „Balon”. Wspominałem już o niej w tych notatkach, pisząc o dawnym języku chemii [16]. Oda ta stała się dla Naruszewicza okazją do wyrażenia myśli bardziej ogólnych. O tym, że z wysokości lotu zrównane zostają stany społeczne, bo stamtąd wszyscy wyglądają „jak drobnych robaczków plemię”. O tym, że lot wzmaga w człowieku poczucie wolności. O potężze rozumu ludzkiego. Kończyła się zaś ta oda wyraźnym odniesieniem do ówczesnej sytuacji politycznej kraju:

„Wszystko zwyciężysz, łódka szlachetna,
Na czasy przeciwne twarda.
Statek twój sława wieczni świetna,
Chlubniej, niż podróż Blancharda.

Z Warszawy ruszył Blanchard do Wrocławia i tutaj odbył (25 maja) następny swój lot. Po roku znów był w Warszawie. Tam przygotował wspólny lot załogowy z polskim uczonym i podróżnikiem, Janem Potockim. Trzecim aeronautą był Turek, służący Potockiego. Tak więc, lot warszawski był pierwszym lotem napowietrznym przedstawicieli dwóch narodów: Polaka i Turka. Lot odbył się 14 maja 1790 roku. Trwał około pół godziny. Do tej próby balonowej użyto montgolfiery. W pałacu Potockiego szło ją 18 krawców. Zużyto 13 tys. łokci jedwabiu. Jan Potocki opisał ten lot w specjalnej publikacji, która, niestety, zaginęła, nie wiadomo czy bezpowrotnie. Blanchard też wydał rozprawę o warszawskim locie. Nosi ona tytuł: „*Analyse de la nouvelle machine aérostatique que j'ai inventé à Varsovie pendant l'année 1789 et 1790*”.

20 października 1790 roku Blanchard wykonał kolejny swój lot, tym razem we Frankfurcie nad Menem. Warto o tym wspomnieć, bo był to pierwszy lot balonowy przeprowadzony w krajach niemieckich. Latem zaś roku 1791 lot Blancharda oglądał w Wiedniu Stanisław Staszic. „Oglądałem – zapisał w swoim dzienniku podróży pod datą 16 lipca – balon Blancharda, którym on latał. Widziałem kłody i wszystkie narzędzia, których on użył do napełnienia go powietrzem zapalnym” [17].

Tak więc, jeśli chodzi o próby balonowe, Polska była w czołówce Europy. Mówiłem już wyżej o wczesnych krakowskich wydawnictwach balonowych. W Warszawie, w roku 1784, ukazało się dziełko profesora fizyki w pijarskim Collegium Nobilium, księdza Józefa Osińskiego, pt. „Robota maszyny powietrznej Pana Montgolfiera”. W tym samym roku jego kolega – profesor w Collegium Nobilium, Michał Dymitr Krajeński, wykorzystał motyw podróży balonowej w powieści „Podolanka wychowana w stanie natury”. Niedługo potem wydał inną powieść pt. „Wojciech Zdarzyński życie i przypadki swoje opisujący”. Bohater tej powieści podróżuje balonem na księżyc, gdzie ma liczne przygody. Można przypuszczać, że pisarz mógł pozostawać pod wpływem kolegi – fizyka, znawcy problematyki balonowej. Dodajmy, że w swoim dziełku Osiński wypowiadał się za używaniem do napełniania balonów gazu palnego, ale to gaz wyzwalający się podczas suchej destylacji, takich materiałów jak drwa, skóry, sierść i słoma. Podzielał więc w tej sprawie stanowisko Moszyńskiego.

Sięgając dziś do tych odległych wydarzeń nie bez satysfakcji możemy stwierdzić, że nasz upadający kraj był w awangardzie prac balonowych. Zupełnie, jakby podejmował próbę wzniesienia się w górę, od tak niesprzyjających okoliczności politycznych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Klimowicz, I.Z. Siemion, *Echa krakowskie w Cudzie mniemanym Bogusławskiego. Bardos i machina elektryczne*. Rocznik Tow. Literackiego Literackiego. A. Mickiewicza, XXXII, 73–88, (1997).
- [2] R. Kaleta, *Sensacje z dawnych lat*, Wrocław 1977, s. 85–109.
- [3] I. Stasiewiczówna, B. Ormowski, *Balony polskie w XVIII wieku*, Studia i Materiały z Dziejów Nauki Polskiej, Seria D, Z. 2, Warszawa 1960, s. 3–40.
- [4] F. Oraczewski, *Listy dwa z Paryża względem jednego osobliwego wynalazku*, Pamiętnik Historyczny i Polityczny, T. 2, Warszawa 1783, s. 322.
- [5] *Kuli aerostatycznej różnych aż dotąd doświadczeń opis dostateczny*, Kraków 1784.
- [6] *Opisanie znakomitego doświadczenia z Banią powietrzną, czynionego w Krakowie, 1 kwietnia 1784*. Magazyn Warszawski, Rok I, Cz. 2, 392–412, (1784).
- [7] Patrz: *Korespondencja Jana Śniadeckiego*. Listy z Krakowa, T. 1, 1780–1787, Kraków 1932, s. 365–370.
- [8] S. Kramsztyk, *Balony po stuletnim rozwoju*, [w:] *Studia przyrodnicze z dziedziny fizyki, geofizyki i astronomii*, Warszawa 1899, s. 297.
- [9] Patrz: M. Hube, *Vollständiger und fasslicher Unterricht in der Naturlehre in einer Reihe von Briefen an einen jungen Herrn vom Stande*, Wien u. Prag 1796, Bd. 2, s. 354.
- [10] *Dziennik podróży do Francji i Włoch Augusta Moszyńskiego, architekta JKM Stanisława Augusta Poniatowskiego, 1784–1786*. Wybór i tłumaczenie B. Zboińska-Daszyńska, Kraków 1979, s. 72–73.
- [11] Cytują za: I. Stasiewiczówna, B. Orłowski, dz. cyt., s. 20.
- [12] M. Żywirska, *Ostatnie lata życia króla Stanisława Augusta*, Warszawa 1975, s. 75.
- [13] *Balony, czyli wieczory puławskie. Poema w X pieśniach*, [w:] *Poezje Franciszka Kniaźnina*, Edycja zupełna podług wydania 1787 i 1788, Wilno 1820, s. 55–145.
- [14] Patrz: *Kalendarz Półstuletni*, wyd. B. Baczo i H. Hiz, Warszawa 1975, s. 129.
- [15] Patrz: *Gazeta Warszawska*, Nr, 38, z maja 13, 1789.
- [16] I.Z. Siemion, *O języku chemii*, [w:] *Lutum, sapientiae, czyli Notatek chotycznych część pierwsza*, Wrocław 2002, s. 193–194.
- [17] *Dziennik podróży Stanisława Staszica, 1780–1805*, Kraków 1931, s. 285.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 lipca 2009

KRONIKA



SPRAWOZDANIE KOMITETU GŁÓWNEGO OLIMPIADY CHEMICZNEJ Z LV OLIMPIADY CHEMICZNEJ ROK SZKOLNY 2008/09

W roku szkolnym 2008/09 odbyła się LV Olimpiada Chemiczna.

Zawody, tak jak w latach poprzednich, rozpoczęły się etapem wstępnym, w trakcie którego uczniowie indywidualnie, w dowolnym miejscu i czasie rozwiązyali zadania z folderu (korzystając z potrzebnych im materiałów). Na podstawie rozwiązanych zadań, nauczyciele do etapu pierwszego zakwalifikowali 939 uczniów (Tab. 1).

Etap I odbył się 22.11.2008 r. w kilkunastu większych miastach Polski pod nadzorem komisji powołanych przez Komitety Okręgowe. Zawodnicy rozwiązyali 5 zadań teoretycznych. Na podstawie uzyskanych wyników, Komitet Główny zakwalifikował do następnego etapu 385 zawodników (51 zawodników więcej niż w ubiegłym roku), którzy uzyskali co najmniej $\frac{2}{3}$ średniej arytmetycznej łącznych wyników trzech najlepszych prac w tych zawodach.

Etap II odbył się 30 i 31 stycznia 2009 r. Zawody, jak zwykle, odbyły się w 13 punktach, będących siedzibami Komitetów Okręgowych; uczniowie mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych oraz jedno zadanie laboratoryjne obejmujące analizę wybranych tlenków metali i związków organicznych. Wzięło w nich udział 385 zawodników, do finału (III etapu) Komitet Główny zakwalifikował 97 uczniów.

27 marca br. w trzech pracowniach Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej odbyły się finałowe zawody laboratoryjne. Zawodnicy mieli do rozwiązania dwa zadania – jedno jakościowe oraz drugie ilościowe. Podczas oznaczenia próbek musieli nie tylko miareczkować, ale również zinterpretować widmo. Następnego dnia, w sobotę, w salach Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego odbyły się zawody teoretyczne – zawodnicy mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych. Treść wszystkich zadań wraz z modelowymi rozwiązaniami zamieszczona jest na stronie Olimpiady

w Internecie. Po dwukrotnym sprawdzeniu każdego zadania Komitet Główny wyłonił 38 laureatów oraz 4 reprezentantów Polski na Olimpiadę Międzynarodową.

Tabela 1. Uczestnictwo w LV Olimpiadzie Chemicznej

Okręg	I etap	II etap	III etap	Laureaci
Białostocki	45	11	2	1
Gdański	84	45	4	2
Katowicki	77	30	10	5
Kielecki	44	15	5	–
Krakowski	110	46	7	2
Lubelski	52	16	5	–
Łódzki	78	48	17	7
Poznański	54	17	2	2
Rzeszowski	48	20	1	–
Szczeciński	84	27	12	5
Toruński	75	25	4	3
Warszawski	114	55	18	7
Wrocławski	74	30	10	4
RAZEM	939	385	97	38

Zadania finałowe LV Olimpiady Chemicznej nie były łatwe. Zwycięzca – Marcin Warmiński z Warszawy – uzyskał łącznie 130,0 pkt., wyprzedzając następnego laureata, którym został drugoklasista Marcin Malinowski, o 3 pkt. Najlepszym eksperymentatorem okazał się Dawid Boczek z Radomia, który z części laboratoryjnej uzyskał 51 pkt. (zwycięzca tylko 44 pkt.) i w łącznej klasyfikacji zajął 6. miejsce. Laureatem można było zostać dopiero po uzyskaniu 84 punktów.

Lista Laureatów została zamieszczona w Tabeli 2. Po raz pierwszy trzy pierwsze (medalowe) miejsca zajęli uczniowie jednej szkoły, V LO im. Księcia Józefa Poniatowskiego w Warszawie. Wśród laureatów jest aż 6 wychowanków tego liceum, czterech jest z XIV LO we Wrocławiu, po trzech z I LO w Łodzi i VI LO w Radomiu; 22 laureatów to uczniowie 19 innych szkół.

Na XLI Olimpiadzie Międzynarodowej w Cambridge Polskę będą reprezentowali: Maciej Warmiński i Maciej Malinowski z V LO im. Księcia Józefa Poniatowskiego w Warszawie, Artur Stachowiak z XIV LO im. Polonii Belgijskiej we Wrocławiu i Maciej Sienkiewicz z I LO im. Mikołaja Kopernika w Łodzi. Zawodnikiem rezerwowym jest Michał Kutylowski z V LO w Warszawie.

Tabela 2. Laureaci LV Olimpiady Chemicznej

Nazwisko	Imię	Miejscowość	Szkoła	Opiekunowie naukowci zawodnika	Okreg
1	Warمیński	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk; prof. dr hab. Michał Fedoryński	warszawski
2	Malinowski	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk; prof. dr hab. Michał Fedoryński	warszawski
3	Kutyłowski	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr K. Kuśmierczyk; prof. dr hab. M. Fedoryński; mgr Joanna Bąk; lek. med. Dariusz Kutylowski	warszawski
4	Stachowiak	Wrocław	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	dr Ludmiła Szterenber	wrocławski
5	Stenkiewicz	Łódź	I LO im. M. Kopernika	dr Justyna Staluszka; mgr Stanisława Hejwowska	łódzki
6	Boczek	Radom	ZSO nr 6 im. J. Kochanowskiego	mgr Ewa Serafin; dr Stanisław Banaszkiwicz	łódzki
7	Ocytko	Zielona Góra	I LO im. E. Dembowskiego	mgr Edmund Kremer; mgr Barbara Jakubska; mgr Bożena Bem; mgr Grażyna Murawska	poznański
8	Kaczorowski	Wrocław	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	dr Ludmiła Szterenber	wrocławski
9	Kacperek	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk; prof. dr hab. Michał Fedoryński	warszawski
10	Danowski	Białystok	III LO im. K.K. Baczyńskiego	dr Justyna Ostrowska	białostocki
11	Kwiatkowski	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kologrecka-Bajek	szczeciński
12	Kowalczuk	Gdynia	III LO im. Marynarki Wojennej RP	mgr Justyna Raulin	gdański
13	Gęgotek	Olkusz	I LO im. Króla Kazimierza Wielkiego	mgr Janina Lasota; Dawid Lichosyt	krakowski
14	Hoffmann	Poznań	VIII LO im. A. Mickiewicza	mgr Katarzyna Chraplewska	poznański
15	Gabor	Toruń	ZS UMK, Liceum Akademickie	mgr Małgorzata Augustynowicz; dr Tadeusza Buszewska	toruński
16	Cegielka	Rybnik	ZSO II LO im. Andrzeja Frycza Modrzewskiego	mgr Ewelina Maj	katowicki

Tabela 2. Ciąg dalszy

17	Musioł	Szymon	Katowice	ZSO nr 1 I LO im. Mikołaja Kopernika	mgr Zofia Lenart-Pawłowska; mgr Adam Lasek	katowicki
18	Snamina	Mateusz	Kraków	V LO im. A. Witkowskiego	dr Wojciech Przybylski; dr hab. Wacław Makowski; dr Jarosław Wilamowski; dr hab. Jacek Snamina	krakowski
19	Łyżwa	Piotr	Radom	ZSO nr 6 im. J. Kochanowskiego	mgr Ewa Serafin; dr Stanisław Banaszekiewicz	łódzki
20	Drelich	Piotr	Łódź	XXI LO im. B. Prusa	mgr Elżbieta Żeberkiewicz; mgr Emilia Objiaska	łódzki
21	Wronka	Karolina	Radom	ZSO nr 6 im. J. Kochanowskiego	mgr Ewa Serafin; dr Stanisław Banaszekiewicz	łódzki
22	Włodarczyk	Paweł	Głiwice	LO "Filomata"	mgr inż.. Dominika Garcorz; mgr Bożena Brożyna	katowicki
23	Mączak	Magdalena	Łódź	I LO im. M. Kopernika	dr Justyna Staluszka; mgr Stanisława Hejwowska	łódzki
24	Sadowski	Radosław	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk; prof. dr hab. Michał Fedoryński	warszawski
25	Borissow	Arseni	Wrocław	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	dr Ludmiła Szterenber	wrocławski
26	Potaczek	Marta	Świdwin	Zespół Szkół Ponadgimnazjalnych im. Wł. Broniewskiego	mgr Bożena Violetta Kapral	szczeciński
27	Skorupa	Dawid	Łódź	I LO im. M. Kopernika	dr Justyna Staluszka; mgr Stanisława Hejwowska	łódzki
28	Franczuk	Paweł	Wrocław	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	dr Ludmiła Szterenber	wrocławski
29	Budnik	Maria	Toruń	ZS UMK, Liceum Akademickie	mgr Małgorzata Augustynowicz	toruński
30	Nowicki	Igor	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk; prof. dr hab. Michał Fedoryński; Tomasz Biczal	warszawski
31	Budniak	Adam	Szczecin	XIII LO	dr Małgorzata Kepińska-Żerko	szczeciński
32	Krymer	Jakub	Bydgoszcz	VI LO im. J.J. Śniadeckich	mgr Alojzy Markwitan; mgr Agnieszka Lysio	toruński
33	Gryszel	Maciej	Kołobrzeg	I LO im. Mikołaja Kopernika	mgr inż.. Elżbieta Zarzycka	szczeciński

Tabela 2. Ciąg dalszy

34	Makiela	Damian	Zawiercie	II LO im. Heleny Malczewskiej	mgr Sylwia Pniakowska	katowicki
35	Kozieński	Mateusz	Katowice	III LO im. Adama Mickiewicza	mgr Grażyna Żak	katowicki
36	Kulboka	Paweł	Szczecin	XIII LO	dr Małgorzata Kępińska-Żerko	szczeciński
37	Szarmach	Arkadiusz	Gdynia	III LO im. Marynarki Wojennej RP	mgr Justyna Raulin	gdański
38	Koczara	Paweł	Warszawa	VIII LO im. Władysława IV	mgr Małgorzata Chmurska; Tomasz Boński	warszawski

Laureaci i ich opiekunowie zostali zaproszeni na zakończenie Olimpiady, w sobotę 6 czerwca, do Auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

W tym uroczystym dniu odwiedzili nas goście, którzy wspierali Komitet Główny zarówno w pracy, jak i finansowo w nagradzaniu laureatów. Obecni byli: pani **Bożena Honiarczyk** (główny wizytator w Departamencie Kształcenia i Wychowania MEN), prof. dr hab. **Janusz Jurczak** (przewodniczący Wydziału III PAN), prof. dr hab. **Janusz Lipkowski** (przewodniczący Komitetu Chemii PAN), prof. dr hab. **Paweł Kafarski** (prezes PTCH), prof. dr hab. **Marek Chmielewski** (dyrektor ICHO PAN), prof. dr hab. **Robert Hołysz** (wicedyrektor ICHF PAN), dr hab. **Marcin Pałysz** (prorektor UW), prof. dr hab. **Zbigniew Brzózka** (dziekan Wydziału Chemicznego PW), prof. dr hab. **Paweł Kulesza** (dziekan Wydziału Chemii UW), dr hab. **Andrzej Kudelski** (prodziekan Wydziału Chemii UW), prof. dr hab. **Grzegorz Chałasiński** i dr hab. **Aleksandra Misicka-Kęsik** (dziekan i prodziekan poprzedniej kadencji), p. **Krystyna Kościanek** (specjalista w biurze komunikacji CIECH), p. **Maciej Walczak** (dyrektor ds. produkcji POLFA Warszawa) i p. **Igor Piwowarczyk** (dyrektor departamentu marketingu POLFA Tarchomin).



Foto 1. Goście podczas uroczystości (w pierwszym rzędzie od lewej siedzą):

prof. dr hab. Paweł Kafarski – prezes PTCH, prof. dr hab. Janusz Lipkowski – Przewodniczący Komitetu Chemii PAN, prof. dr hab. Janusz Jurczak – Przewodniczący III Oddziału PAN, Pani Krystyna Kościanek – specjalista w Biurze Komunikacji CIECH, Pani Bożena Honiarczyk – Gł. Wizytator w D.K.O.i W. MEN, prof. dr hab. Marek Chmielewski – dyrektor ICHO PAN, prof. dr hab. Robert Hołysz – Wicedyrektor ICHF PAN i prof. dr hab. Paweł Kulesza – Dziekan Wydziału Chemii UW

Na podkreślenie zasługuje obecność p. Krystyny Kościanek, reprezentantki Grupy Chemicznej CIECH S.A., która w ramach sponsoringu objęła patronatem II etap LV Olimpiady Chemicznej. Dzięki temu wszyscy zawodnicy już w pierwszym i drugim etapie zostali obdarowani drobnymi upominkami, a Komitet Główny

otrzymał wsparcie finansowe, co pozwoliło przeprowadzić II etap LV Olimpiady Chemicznej w czasie, gdy zawiodła dotacja z MEN.

Prof. dr hab. Jerzy Szydłowski wręczył Laureatom oraz ich Nauczycielom dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej; były to komputery przenośne dla dwóch pierwszych zawodników, netbuki dla pięciu następnych, dwadzieścia kamer cyfrowych i 11 odtwarzaczy dla pozostałych laureatów. Laureaci ponadto dostali książki подарowane przez PWN i WNT, teczki na przenośne komputery lub pióra подарowane przez POLFĘ -Warszawa, koszulki polo подарowane przez POLFĘ-Tarchomin.

Nauczyciele otrzymali skromne nagrody pieniężne od Komitetu Głównego oraz teczki do noszenia klasówek od CIECH.

Jak zwykle od kilku lat, były też nagrody specjalne:

Zwycięzca LV Olimpiady Chemicznej, Marcin Warmiński, otrzymał nagrodę pieniężną ufundowaną przez Komitet Chemii PAN, Marcin Malinowski od Dziekana Wydziału Chemicznego P.W., a Michał Kutylowski od Dziekana Wydziału Chemii U.W. – kamery cyfrowe.

Nagrody za najlepiej rozwiązane zadania z chemii organicznej w II i III etapie, od Dyrektora Instytutu Chemii Organicznej PAN, otrzymali Marcin Warmiński i Marcin Malinowski.

Nagrody za najlepiej rozwiązane zadania z chemii fizycznej, od Dyrektora Instytutu Chemii Fizycznej PAN, otrzymali Kamil Kowalczyk i Paweł Kulboka.

Tradycyjnie Prezes spółki ADAMED ufundował nagrody w postaci złotych bransoletek 7 laureatom. Najmłodszy laureaci, uczniowie I klasy, zostali obdarowani przez Dyrektora POLFY Tarchomin – Paweł Włodarczyk otrzymał zegarek, a Maria Budnik – złoty łańcuszek.

Wszyscy Finaliści otrzymali zaświadczenia, które wystawia Komitet Główny, są one podstawą przyznania odpowiednich uprawnień przy przyjmowaniu na I rok studiów wyższych oraz zwalniają z notą najwyższą z egzaminu maturalnego.

W tym roku, dzięki sponsorom, wszystkich przyjeżdżających poczęstowaliśmy kanapkami przed uroczystością, a po części oficjalnej był indyk z warzywami, kanapki, ciasta, owoce i oczywiście napoje. Pozwoliło to na dłuższą przyjacielską rozmowę wszystkich gości.

Zakończenie jednej Olimpiady to zwykle czas przygotowań do następnej. W tym roku jest inaczej, MEN rozpiął konkurs na organizację Olimpiad w roku szkolnym 2009/2010, PTCH złożyło swoją ofertę. Trudno jednak przewidzieć jaka będzie decyzja komisji.

Obecne Prezydium Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej postanowiło, mimo wszystko, przygotować folder na kolejną LVI Olimpiadę Chemiczną i udostępnić go chętnym. Zadania wstępne są u Sekretarzy Okręgowych i zostaną w najbliższym czasie udostępnione w Internecie. Jeżeli dla PTCH decyzja będzie pozytywna, to kolejna (LVI) Olimpiada Chemiczna odbędzie się w następujących terminach:

- 31.10.2009 r.** – ostateczny termin przesyłania zgłoszeń i prac etapu wstępnego do Komitetów Okręgowych.
- 21.11.2009 r.** – I etap zawodów
- 29 i 30.01. 2010 r.** – II etap zawodów
- 26 i 27.03.2010 r.** – III etap zawodów.

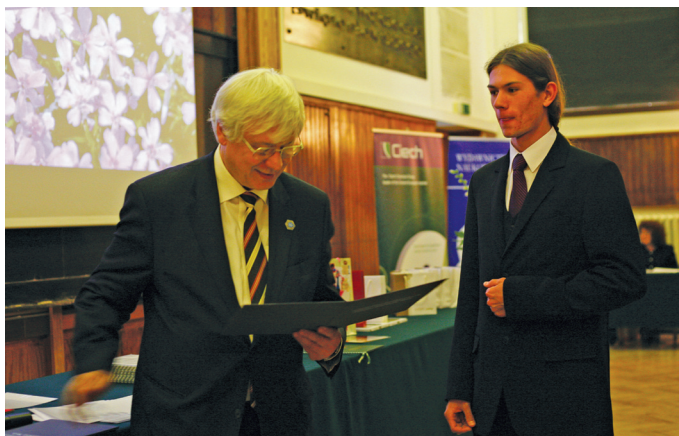


Foto 2. Profesor Marek Chmielewski wręcza nagrodę specjalną za najlepiej rozwiązane zadania z chemii organicznej zwycięzcy LV Olimpiady Chemicznej Marcinowi Warmińskiemu uczniowi III klasy V LO im. Księcia Józefa Poniatowskiego w Warszawie



Foto 3. Prof. dr hab. Zbigniew Brzózka – dziekan Wydziału Chemicznego PW wręcza nagrodę specjalną, za zajęcie II miejsca w LV Olimpiadzie Chemicznej, Marcinowi Malinowskiemu, uczniowi II klasy V LO im. Księcia Józefa Poniatowskiego w Warszawie



Foto 4. Prof. dr hab. Paweł Kulesza – dziekan Wydziału Chemii UW wręcza nagrodę specjalną, za zajęcie III miejsca w LV Olimpiadzie Chemicznej, Michałowi Kutylowskiemu, uczniowi III klasy V LO im. Księcia Józefa Poniatowskiego w Warszawie

Sponsorzy LV Olimpiady Chemicznej:

1. Ministerstwo Edukacji Narodowej i Sportu
2. Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego
3. Komitet Chemii Polskiej Akademii Nauk
4. Dyrektor Instytutu Chemii Organicznej PAN
5. Dyrektor Instytutu Chemii Fizycznej PAN
6. Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej
7. Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
8. Prezes Grupy Chemicznej CIECH S.A.
9. Prezes „ADAMED” Sp. z o.o.
10. Prezes Zarządu Tarchomińskich Z.F. „POLFA”
11. Prezes Zarządu Warszawskich Z.F. „POLFA”
12. Prezes Zarządu Spółki CEMEX
13. Dyrektor Wydawnictw Naukowo-Technicznych
14. Redaktor Działu Matematyki i Nauk Przyrodniczych PWN
15. Prezes SIGMA–ALDRICH Sp. z o.o.

Patroni Medialni: Chemia w Szkole, Przemysł Chemiczny, Rynek Chemiczny, Laboratorium i Wiadomości Chemiczne.

Wanda Szelągowska

INFORMACJE

INFORMACJA REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

1. Redakcja „Wiadomości Chemiczne” w porozumieniu z Radą Redakcyjną kontynuuje inicjatywę podjętą na konferencji Dziekanów Wydziałów Chemicznych, która odbyła się w czerwcu 2009 roku w Krakowie.
Zgodnie z tą inicjatywą poszczególne ośrodki chemiczne (przede wszystkim uczelniane) w Polsce mogą publikować w zeszytach „Wiadomości Chemiczne” informacje o swojej działalności.

Redakcja bardzo dziękuje za dotychczasowe wsparcie i jednocześnie informuje, że w 2008 roku pozytywnie na apel Redakcji odpowiedziały niżej wymienione ośrodki chemiczne:

1.	Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach
2.	Wydział Inż. i Techn. Chem. Politechniki Krakowskiej w Krakowie
3.	Wydział Chemii Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu
4.	Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
5.	Instytut Niskich Temp. i Badań Strukturalnych, PAN Wrocław
6.	Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański
7.	Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
8.	Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu
9.	Zakład Działalności Pomocniczej PAN, Wrocław
10.	Rektor Politechniki Rzeszowskiej

Szczególne podziękowanie składamy p. Dziekanowi Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego za udostępnienie lokalu dla Redakcji.

2.

UWAGA!!**ZMIANA CENY PRENUMERATY NA ROK 2009***

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2009 r. wynosi **150 zł** dla instytucji i niezrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz **60 zł** dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank PEKAO SA
Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 50-950 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemiczne”
NRB 48 1240 6670 1111 0000 5649 8781

Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTCh, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2009 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi **70 zł** (składka – 50 zł, prenumerata – 20 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą **35 zł** (składka – 15 zł, prenumerata – 20 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą **40 zł** (składka – 20 zł, prenumerata – 20 zł).

Członkowie PTCh, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
Millennium BIG BG SA
NRB 57 1160 2202 0000 0000 2720 2458

* Prenumeratorzy, którzy wpłacili kwotę niższą od obowiązującej w 2009 roku, proszeni są o dopłatę



**The Fifth International Symposium on
Two-Dimensional Correlation Spectroscopy**

5-7 August 2009, Wrocław, Poland

www.2dcos5.stud.wchuwr.pl

The symposium will cover all aspects of two-dimensional correlation spectroscopy ranging from theory to applications in various fields.

The scientific program will consist of invited lectures and contributed papers presented as posters.

A short course given by Profs. Y. Ozaki and I. Noda will be offered in conjunction with the symposium on 4th of August 2009.

The symposium venue will be the Faculty of Chemistry, University of Wrocław (F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław).

Contact:

Miroslaw Czarnecki

mcza@wchuwr.pl

phone: +48 71 3757238

Bogusława Czarnik-Matusiewicz

bc@wchuwr.pl

phone: +48 71 3757293

fax: +48 71 3282348



European Conference on Molecular Magnetism ECMM Wroclaw 4-7 October 2009

<http://ecmm.stud.wchuwr.pl>

Topic

This Conference on Molecular Magnetism is planned as the main European forum for presentation and discussion of research results in all aspects related to molecular magnetism. It is an initiative created in the framework of the European Network of Excellence MAGMANet and now is being continued by European Institute of Molecular Magnetism EIMM involving leading laboratories from 10 countries, but open to any researchers active in this field and particularly to those wishing to join this Institute. All aspects of molecular magnetism, from the materials preparation, physical characterisation and theory, will be considered and among them the following main topics:

- Molecular nanomagnets
- Switchable magnetic materials and optical magnets
- Photo-induced magnetism
- Conducting magnets
- Molecular routes to nanostructured magnets
- Modelling and theory
- Materials processing
- Devices and applications
- New Materials
- Instrumentation

Organizing Committee

International Advisory Committee

Dante Gatteschi (Chairman, INSTM)
Marco Affronte (INFN)
Manuel Almeida (ITN)
Markus Andruh (IUB)
Jean-Pierre Bucher (CNRS Est)
Peter Day (RIGB)
Silvio Decurtins (UNIBERN)
Tajal Mallah (CNRS)
Fernando Palacio (ZA)
Annie Powell (UNIKARL)
Jan Reedijk (LEIDENUNIV)
Jaume Veciana (CSIC)

International Scientific Committee

Eugenio Coronado Miralles (Chairman, UVEG)
Azzedine Bousseksou (CNRS Est)
Fernando Luis (ZA)
Angel Millan (ZA)
Roberto Sessoli (INSTM)
Richard Wippeny (MAN)

Local Organizing Committee

Jerzy Mrozinski (Chairman, UNIWROC)
Alina Bieńko (UNIWROC)
Bożena Kalinska (UNIWROC)
Grzegorz Kamieniarz (UAM)
Julia Ktok (UNIWROC)
Monika Nahorska (UNIWROC)
Barbara Szełucka (IJAG)
Katarzyna Surocka (UNIWROC)
Mirosław Wrzeźcion (UNIWROC)

Deadlines

- Early registration: **Until June 30, 2009**
- Late registration: After June 30, 2009 and **until July 20, 2009**
- Abstract submission to be considered as an oral presentation: **June 30, 2009**
- Late abstract submission: **July 25, 2009**

Contact

Prof.dr hab. Jerzy Mrozinski
Faculty of Chemistry, University of Wrocław
F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland
e-mail: jmroz@wchuwr.pl



XII Regional Seminar of PhD-Students
on Organometallic and Coordination Chemistry

<http://www.seminar.edu.pl/>

The Seminar will be held from **3rd till 7th October 2009**, in **Szklarska Poręba**, a small town, beautifully located in Sudeten Mountains about 150 km west of Wrocław. Szklarska Poręba is one of the most recognized tourist centers and health resorts.

The aim of the Seminar is to give young chemists an opportunity to learn how to present their results in a foreign language as oral communication, what is very difficult to achieve on big international conferences.

The program of the Seminar consists of three plenary lectures, three invited lectures delivered by outstanding young chemists and 15-minutes communications given by PhD-Students.

The poster session will not be organized.

The role of group leaders attending the seminar will be to stimulate discussions, but we expect that the main activity will be on students' side. Evenings in a bar and other social events will be, as usual, important parts of the Seminar.

Organizers

University of Wrocław
Faculty of Chemistry
14 F. Joliot-Curie Str.
50-383 Wrocław, Poland



Warsaw University of Technology
Faculty of Chemistry
3 Noakowskiego Str.
00-664 Warsaw, Poland



Organizing Committee:

Piotr Sobota (University of Wrocław) – co-chairman
Antoni Pietrzykowski (Warsaw University of Technology) – co-chairman
Barbara Latko (University of Wrocław)
Andrzej Koziół (Warsaw University of Technology)
Daniel Prochowicz (Warsaw University of Technology)
Paweł Żuk (Warsaw University of Technology)

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” informuje, że są u nas do nabycia następujące pozycje „Biblioteki Wiadomości Chemicznych”:

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25 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

K. Maruszewski, *Fizykochemia molekuł zamkniętych w zeolitach i zol-żelach*, cena 18 zł

Praca zbiorowa, *Uporządkowane materiały mezoporowate*, red. B. Burczyk, cena 18 zł

Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywidualności chemicznych. Zalecenia 1993, red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 15 zł

I.Z. Siemion, *Lutum sapientiae, czyli Notatek chaotycznych część pierwsza*, cena 18 zł

M. Zabłocka-Malicka, *Ruchliwość jonów w podwójnych układach stopionych soli*, cena 8 zł.

Praca zbiorowa, *Nanomateriały*, red. D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręk, M. Suszyńska, cena 25 zł.

Praca zbiorowa, *Ogniwa paliwowe – nowe kierunki rozwoju*, red. H. Drulis, J. Hanuza, D. Hreniak, M. Miller, G. Paściak, W. Stręk, cena 20 zł

Glosariusz nazw klas związków organicznych i reaktywnych produktów pośrednich oparty na strukturze (Zalecenia IUPAC 1994), red. i tłum. F. Kaźmierczak i J. Gawroński, cena 16 zł.

Od substancji prostych do życia. Świat RNA – początki życia na Ziemi, Zdzisław Chilmonczyk, cena 18 zł.

Profesor Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska. 1908–1991 w setną rocznicę urodzin, cena 12,00 zł.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część I, cena 17,50 zł.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część II, cena 17,50 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: Bank PEKAO SA O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, NRB 48 1240 6670 1111 0000 5649 8781.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły przeglądowe, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i wcześniej niedrukowane w innych czasopismach. Prace raz opublikowane w „Wiadomościach Chemicznych”, bez zgody Redakcji, nie mogą być wydane gdzie indziej.

Treść artykułów powinna odpowiadać aktualnemu stanowi wiedzy i uwzględniać najnowsze osiągnięcia z dziedziny, której artykuł dotyczy.

„Wiadomości Chemiczne” nie przyjmują do druku oryginalnych prac własnych. W wyjątkowych przypadkach mogą zostać wydane prace przeglądowe dotyczące dorobku własnego autora (np. nowo mianowanego profesora lub laureata ważnej nagrody) albo prace podsumujące dorobek Instytutu, Wydziału itp. Zamiar złożenia takiego artykułu do druku powinien być jednak wcześniej uzgodniony z Redakcją.

Ponadto w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych” publikowane są prace, będące z założenia dłuższymi artykułami przeglądowymi lub monografiami poświęconymi ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby dla „Wiadomości Chemicznych” taki artykuł napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją i przesłać pocztą elektroniczną (**e-mail: wchem@wchuwr.pl**) lub zwykłą informację zawierającą tytuł przygotowywanej publikacji oraz przybliżoną liczbę stron, tabel i rysunków itp.

W ramach nowej serii wydawniczej „WCh” pod nazwą „Habilitatione” mogą być publikowane prace habilitacyjne z szeroko pojmowanego obszaru chemii. Zważywszy, że zgodnie z ustawą, dopuszczalne jest przedstawianie rozpraw habilitacyjnych albo w formie monografii, albo w formie pliku bliskotematycznych publikacji, poprzedzonych omówieniem w języku polskim (tzw. autoreferatem), Redakcja przewiduje drukowanie (również w kolorach) obydwu tych wariantów. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa lub w przypadku specjalnych wymagań Autorów, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z Autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

Prace należy przysyłać do Redakcji pocztą elektroniczną (**e-mail: wchem@wchuwr.pl**) oraz **równoległe** – pocztą zwykłą (na adres: Redaktor Naczelny/Sekretarz Redakcji „Wiadomości Chemicznych”; ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław), dwa egzemplarze jednostronnego wydruku komputerowego publikacji z dołączoną płytą CD, zawierającą tekst, tabele i ilustracje.

Tekst powinien być przygotowany w edytorze **Word** lub innym kompatybilnym z MS Office. Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać nadmiaru szczegółów, odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które powinno uwzględniać najnowsze prace z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron, wliczając wykaz piśmiennictwa w przypadku krótkiego przeglądu, lub 100 stron, w przypadku monografii przeznaczonej do druku w Bibliotece „Wiadomości Chemicznych”. Strona powinna zawierać **1800** znaków (razem ze spacjami), co przy interlinii 1,5 oznacza 30 wierszy po 60 znaków oraz margines z prawej strony ok. 5 cm.

Na pierwszej stronie, pod tytułem polskim, należy umieścić tytuł w języku angielskim, nazwisko(a) i adres autora(ów) oraz spis rozdziałów. Dalej powinno się znaleźć obszerne streszczenie pracy w języku angielskim (do 2700 znaków, z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście) oraz wykaz słów kluczowych, osobno w języku polskim i osobno w angielskim. Redakcja prosi o przysyłanie tekstów angielskich adjustowanych.

Na oddzielnej kartce prosimy dołączyć krótką (do 150 wyrazów) **notkę biograficzną**, zawierającą tytuły naukowe i miejsca pracy oraz inne informacje wg uznania Autora/Autorów, w tym aktualne zdjęcie. Nadesłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Rysunki (mogą być kolorowe, ale trzeba się liczyć z dopłatą do druku) w formie wydruku należy przysłać w dwóch egzemplarzach. Muszą mieć odpowiednią formę graficzną, by w razie potrzeby nadawały się do reprodukcji. Na odwrocie należy wpisać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku – ten sam, który w odpowiednim miejscu został wpisany w manuskrypcie. Na osobnej stronie dołączyć podpisy pod rysunki w języku polskim i angielskim. Osobno należy dołą-

czyć ponadto jeden komplet wzorów i schematów, narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji. W wersji elektronicznej rysunki czarno-białe należy zapisać w formacie .doc, .cdr, .jpg, .tif, .pdf, natomiast rysunki kolorowe – w formacie .jpg lub .tif. Rozdzielczość rysunków ≥ 300 dpi. Każdy z rysunków zapisać w oddzielnym pliku.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi, a ich tytuły w języku polskim i angielskim zapisać nad tabelami.

Piśmiennictwo należy zestawić 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, przykład: J. Kowalski, Wiad.Chem., 2007, **61**, 473. 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. Przed podjęciem decyzji wszystkie prace są przesyłane recenzentom. Artykuły niezakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu.

Autorzy zobowiązani są do wykonania jednej korekty tekstu.

Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 odbitek.

Redakcja
„Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Leonard BOSZKE: Kierunki badań i możliwości analityczne w technice fluorescencyjnej spektroskopii atomowej dla oznaczeń rtęci w próbkach środowiskowych . .	537
Monika CIESZYŃSKA, Marek WESOŁOWSKI: Metody eksploracji danych, analiza skupień i analiza głównych składowych w badaniach monitoringowych wód powierzchniowych	575
Anna SZCZEPANIK, Andrzej SOBKOWIAK: Utlenianie limonenu tlenem cząsteczkowym i nadtlenkiem wodoru	601
Roman BŁASZCZYK, Tadeusz GAJDA: Asymetryczna synteza α, β -diaminokwasów . . .	635
Jan SOLECKI: Migracja ^{90}Sr w układach glebowych	685
Jubileusze – Sylwetki uczonych – Prezentacje placówek naukowych	
Jubileusz 70-lecia urodzin Profesora Jerzego Mrozińskiego	701
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Okruchy. XII. O polskich osiemnastowiecznych próbach balonowych	707
Kronika	719
Informacje	729

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

Bogdan BURCZYK: Biorafinerie: ile w nich chemii?	
Robert PAZIK, Wiesław STREK, Karol NITCZ: Synteza, właściwości optyczne i elektryczne nanokrystalicznych materiałów BaTiO_3 domieszkowanych jonami ziem rzadkich	
Andrzej STAŃCZAK, Marta SZUMILAK: Bisinterkalatory jako potencjalne leki przeciwnowotworowe	
Wioletta OCHĘDZAN-SIODŁAK: Ciecze jonowe w oligomeryzacji i polimeryzacji olefin	
Zbigniew SZTUBA: Prawidłowości występujące w diagramach fazowych układów potrójnych: Ti-Te-M	
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Okruchy. XIII.	