



Czesław Puchała

Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa,
e-mail: cz.puchala@ajd.czest.pl

ROLA ZIELONEJ CHEMII W DZIAŁANIACH NA RZECZ ZWIĘKSZENIA BEZPIECZEŃSTWA CHEMICZNEGO

Streszczenie. Postępująca, szczególnie od lat 30. ubiegłego wieku, chemizacja naszego życia stwarza poważne zagrożenia dla ludzi i środowiska naturalnego. Zagrożenia te pojawiają się na etapie produkcji, przetwarzania, transportu, magazynowania, użytkowania produktów chemicznych i powstawania odpadów. W związku z tym podejmowane są różnego rodzaju inicjatywy, mające na celu zwiększenie bezpieczeństwa chemicznego. Jedną z nich jest program zielonej chemii (ang. *Green Chemistry*), który powstał w 1991 roku. Koncepcja zielonej chemii opiera się na 12 zasadach, opracowanych przez Anastasa i Warnera. W działaniach zmierzających do zwiększenia bezpieczeństwa chemicznego ważną rolę odgrywa dziewięć z nich. Dotyczą one:

- zmniejszenia ryzyka wypadków chemicznych (zasada 12.),
- wykorzystania metod analitycznych umożliwiających ciągły monitoring produkcji (zasada 11.),
- prowadzenia mniej niebezpiecznych syntez chemicznych (zasada 3.),
- wytwarzania alternatywnych produktów chemicznych, zachowujących swoje funkcje, ale nietoksycznych (zasada 4.),
- stosowania bezpieczniejszych substancji pomocniczych (zasada 5.),
- zapobiegania tworzeniu zanieczyszczeń i odpadów (zasada 1.),
- projektowania syntez chemicznych z uwzględnieniem ekonomii atomowej (zasada 2.),
- preferowania reakcji katalitycznych (zasada 9.),
- produkcji materiałów chemicznych ulegających biodegradacji (zasada 10.).

Wykorzystanie wymienionych zasad zielonej chemii w działaniach na rzecz zwiększenia bezpieczeństwa chemicznego opisano w pracy. Aby przekonać się o stopniu znajomości zielonej chemii wśród studentów, przeprowadzono badania ankietowe. Jako narzędzie badawcze wykorzystano kwestionariusz ankiety, który zawierał pytania zamknięte i półotwarte. Uzyskane wyniki badań przeanalizowano w pracy.

Słowa kluczowe: zielona chemia, zagrożenia chemiczne, bezpieczeństwo chemiczne.

THE ROLE OF GREEN CHEMISTRY IN ACTIONS IN FAVOUR OF CHEMICAL SAFETY INCREASE

Abstract. Especially since the 1930', progressive chemicalization of our life causes serious threats for people and natural environment. Those threats appear on the level of production, processing, transport, storage, usage of chemical products and waste formation. As a consequence, different types of initiatives are undertaken to increase chemical safety. One of them is green chemistry program which was started in 1991. The concept of green chemistry is based on twelve principles developed by Anastas and Warner. In actions heading for chemical safety increase, nine of them play significant role. They refer to:

- risk reduction of chemical accidents (principle no. 12),
- usage of analytical methods enabling constant production monitoring (principle no. 11),
- conduct of less hazardous chemical synthesis (principle no. 3),
- production of alternative chemical products which will preserve their functions while being non-toxic (principle no. 4),
- usage of safer auxiliary substances (principle no. 5),
- prevention of pollution and waste formation (principle no. 1),
- designing of chemical synthesis with regard to atom economy (principle no. 2),
- prefer of catalytic reactions (principle no. 9),
- production of chemical products which undergo biodegradation (principle no. 10).

The usage of mentioned green chemistry principles in actions heading for chemical safety increase was described in the paper. In order to prove level of green chemistry knowledge, a survey among students was carried out. A questionnaire was used as a research tool. It included open and half-open questions. Obtained survey results were analysed in the paper.

Keywords: green chemistry, chemical threats, chemical safety.

Wprowadzenie

Chemia jest obecna w naszym życiu od czasów starożytnych, natomiast szerokie jej wykorzystanie obserwuje się od lat 30. XX wieku. Przez następne dekady trwała fascynacja osiągnięciami chemii i ich wdrożeniami do życia codziennego. Zwiększające się zapotrzebowanie na wyroby chemiczne stymulowało rozwój przemysłu chemicznego. Jednak produkcja i użytkowanie wyrobów chemicznych stały się przyczyną wielu zagrożeń dla ludzkiego zdrowia i środowiska naturalnego. Zagrożenia stwarza również ich transport, magazynowanie i powstałe po ich użytkowaniu odpady. W literaturze opisano przyczyny i konsekwencje licznych katastrof chemicznych. Seria tragicznych w skutkach poważnych awarii w sektorze chemicznym w latach siedemdziesiątych

i osiemdziesiątych ubiegłego wieku przyczyniła się do zmiany pozytywnego dotąd wizerunku chemii. Określenie „chemiczny” stało się odtąd synonimem niebezpieczeństwa [Emsley, 1996] i pozostało nim do dziś. Katastrofa w Seveso była inspiracją do podjęcia inicjatyw na rzecz zwiększenia bezpieczeństwa chemicznego.

Zasady zielonej chemii a bezpieczeństwo chemiczne

Szacuje się, że aktualnie liczba związków chemicznych znajdujących się w środowisku przekracza 65 mln, a zdecydowana większość z nich to związki pochodzenia antropogenicznego [Michalski, 2014]. Spośród tych związków spora część należy do niebezpiecznych. W pracy [Puchała, 2013] przybliżono działania zmierzające do zmniejszenia zagrożeń chemicznych. Jedną z takich inicjatyw jest program zielonej chemii (ang. *Green Chemistry*), który powstał ponad 20 lat temu. Zieloną chemię definiuje się jako projektowanie produktów i procesów, które zmieniają lub eliminują użycie i wytwarzanie niebezpiecznych substancji [Anastas i Warner, 1998]. Projektowanie to odbywa się na poziomie molekularnym, z uwzględnieniem faktu, że szkodliwość danego związku wynika z właściwości fizykochemicznych związanych z jego strukturą cząsteczkową (palność, wybuchowość, toksyczność, odporność na biodegradację) [Paryczak i in., 2006]. Program zielonej chemii opiera się na 12 zasadach, które sformułowali Anastas i Warner [1998]. Dziewięć z tych zasad odnosi się bezpośrednio do działań zmierzających do podniesienia stanu bezpieczeństwa chemicznego.

Zgodnie z 12. zasadą zielonej chemii reagenty oraz sposoby ich wykorzystania w procesie chemicznym powinny być tak dobrane, aby w jak największym stopniu zmniejszyć ryzyko wypadków chemicznych, w tym wycieków niebezpiecznych substancji, wybuchów i pożarów. W przeszłości miały miejsce tragiczne zdarzenia z udziałem substancji chemicznych, podczas których dochodziło do wycieku niebezpiecznych substancji (np. w 1984 roku w Bhopalu), wybuchów (np. w 2001 roku w Tuluzie) i pożarów (np. w 1986 roku w Schweizerhalle k. Bazylei). W wielu przypadkach wymienione typy zagrożeń występują jednocześnie. Katastrofę w Bhopalu (Indie) uznać należy za największą na świecie. Przez nieszczelności uwolniło się ok. 40 ton metyloizocyjanianu [Shrivastava, 1987]. W katastrofie poniosło śmierć ponad 3800 osób, a kilka kolejnych tysięcy zmarło po pewnym czasie [Kowalski, 2008]. W 2001 roku w zakładach AZF firmy Grande Paroisse w Tuluzie (Francja) doszło do wybuchu azotanu(V) amonu o sile 30 – 40 ton (w przeliczeniu na ekwiwalent TNT), który spowodował trzęsienie ziemi o sile 3,4 w skali Richtera. Zginęło 30 osób, 2242 zostało rannych, a straty sięgały 1,5 mld euro [Gajek i in., 2014]. W 1986 roku w magazynach firmy Sandoz w Schweizerhalle k. Bazylei (Szwajcaria),

w których znajdowało się ok. 680 ton pestycydów, doszło do pożaru. Użyta do gaszenia woda została zanieczyszczona pestycydami i insektycydami, a następnie przedostała się do Renu. W efekcie życie biologiczne w rzece na odcinku 400 km zostało zniszczone [Michalik, 2008].

Postęp chemii analitycznej sprawił, że stało się możliwe wykrywanie minimalnych stężeń substancji toksycznych, z obecności których wcześniej często nie zdawano sobie sprawy. O postępie tym świadczy porównanie wykrywalności substancji. W latach 60. ubiegłego wieku wykrywano substancje na poziomie miligramów, w latach 80. na poziomie mikrogramów, a obecnie wykrywa się substancje na poziomie nanogramów, a nawet pikogramów [Michalski, 2014]. Według 11. zasady zielonej chemii niezbędne jest rozwijanie analitycznych metod „w czasie rzeczywistym”, umożliwiających ciągły monitoring produkcji, w aspekcie zapobiegania powstawaniu niebezpiecznych substancji.

W procesach chemicznych stosowane są często niebezpieczne reagenty (np. cyjanowodór, fosgen, fluorowodór, chlor i związki chloroorganiczne). W myśl 3. zasady zielonej tam, gdzie to tylko możliwe, syntezy chemiczne powinny być przeprowadzane z udziałem reagentów i materiałów nietoksycznych lub o nieznacznej toksyczności dla ludzkiego zdrowia i środowiska naturalnego.

Czwarta zasada zielonej chemii głosi, że powinno się dążyć do wytwarzania produktów alternatywnych, które zachowując swoje funkcje (np. lecznicze lub owadobójcze), są nietoksyczne. Jako przykłady mogą służyć surfaktanty i biopestycydy. Niezwykle rozpowszechnione w użyciu są rozpuszczalniki organiczne (np. toluen, ksylen, formaldehyd, benzen, aceton), które stosuje się nie tylko w procesach technologicznych i laboratoriach chemicznych, ale także w życiu codziennym. Wpływają one niekorzystnie na organizmy żywe i środowisko naturalne. W myśl 5. zasady zielonej chemii substancje pomocnicze (np. rozpuszczalniki) powinny być wyeliminowane, a tam, gdzie to możliwe, należy stosować substancje nieszkodliwe. Rozpuszczalnikami spełniającymi wymogi zielonej chemii są ciecze jonowe [Pernak, 2010] i płyny nadkrytyczne [Burczyk, 2006].

Jedną z ilościowych miar zielonej chemii jest czynnik środowiskowy E (E -factor), który określa masę odpadów (w kg) przypadającą na 1 kg produktu finalnego. Odpady stanowią dziś poważny problem. O skali problemu świadczy porównanie czynnika E dla różnych gałęzi przemysłu. Otóż w procesach przeróbki ropy naftowej wartość czynnika środowiskowego zawiera się między 0,1 - 1, dla produkcji masowych chemikaliów 1 - 5, dla produkcji *fine chemicals* 5 - 50, natomiast w przemyśle farmaceutycznym waha się od 25 do 100 [Paryjczak i in., 2005]. Pierwsza i druga zasada zielonej chemii pokazują, jak można rozwiązywać problem odpadów. Zasada 1. mówi, że lepiej zapobiegać tworzeniu zanieczyszczeń i odpadów, niż je unieszkodliwiać. Według zasady 2. syntezy powinny być projektowane w taki sposób, aby do końcowego produktu wprowadzić jak najwięcej materiałów wyjściowych (ekonomia atomowa). Realizacja

syntez zgodnie z tą zasadą pozwoli na wyeliminowanie lub ograniczenie produktów ubocznych dzięki wkomponowaniu jak największej ilości atomów pochodzących z wyjściowych reagentów do produktu.

Zgodnie z 9. zasadą zielonej chemii reakcje katalityczne powinny być przedmiotem preferencji. Katalizę uważa się za „filar zielonej chemii”. T. Paryjczak i A. Lewicki [2006] dokonali przeglądu zastosowań katalizy z punktu widzenia zielonej chemii. Zakres ten jest obszerny i obejmuje:

- katalityczne oczyszczanie spalin samochodowych,
- katalityczne spalanie paliw,
- katalityczne usuwanie lotnych związków organicznych,
- katalityczne unieszkodliwianie związków chloroorganicznych,
- biokatalizę.

Postępując zgodnie z 10. zasadą zielonej chemii, należy dążyć do produkcji materiałów chemicznych ulegających biodegradacji po zużyciu do nieszkodliwych produktów. Zasady zielonej chemii ukazały się w języku polskim w wielu pracach (np. Paryjczak i in., 2005).

Badania znajomości tematyki zielonej chemii

Celem badań było określenie stopnia znajomości tematyki związanej z zieloną chemią przez studentów kierunku *biotechnologia* i porównanie ich wyników z wcześniejszymi badaniami dla kierunków: *chemia* i *ochrona środowiska* w Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie. Materiał badawczy stanowiły dane ankietowe pochodzące z badań 155 studentów. Jako technikę zastosowano ankietę, a narzędziem badawczym był kwestionariusz, który składał się z pytań zamkniętych, półotwartych i jednego otwartego. Przedstawione w tym artykule wyniki stanowią kontynuację wcześniejszych badań [Puchała, 2012]. Pierwsze pytanie ankietowe brzmiało: *Jakie ma Pan/Pani skojarzenia z chemią i jej produktami?* Najwięcej studentów odpowiedziało, że niejednoznaczne, gdyż chemia i jej produkty są potrzebne w życiu, ale mogą także szkodzić (podpunkt b w tabeli 1). Odpowiedź: *pozytywne, gdyż wykorzystanie chemii w życiu podniosło jego poziom* (a w tabeli 1) wybrało 22,0% studentów kierunku *chemia* i znacznie mniej pozostałych dwóch kierunków. Najwięcej negatywnych skojarzeń z chemią i jej produktami mieli studenci ochrony środowiska (c w tabeli 1). Ostatnia możliwość (e) pozwalała na swobodną wypowiedź na wymienione wcześniej pytane.

Tab. 1. Wyniki odpowiedzi na pytanie 1

Odpowiedź	Wyniki (%) biotechnologia	Wyniki (%) chemia	Wyniki (%) ochrona środowiska
a	9,5	22,0	5,9
b	87,3	73,1	82,3
c	1,6	4,9	11,8
d	0	0	0
e	1,6	0	0

Odpowiadając na pytanie 2., należało wskazać miejsce, które zajmuje według statystyk przemysł chemiczny w zanieczyszczeniu środowiska naturalnego. Najwięcej studentów kierunku chemii i ochrony środowiska wskazało na 2. miejsce, ale w zestawieniach statystycznych przemysł chemiczny znajduje się na 3. pozycji. Daje tu o sobie znać negatywny wizerunek chemii, który kreują m.in. środki masowej informacji. Natomiast 38,1% studentów kierunku *biotechnologia* przyznało, że tego nie wie. Na pytanie: *Czy wyobraża sobie Pan/Pani życie bez żadnych wyrobów chemicznych?* „nie” odpowiedziało 58,5% studentów chemii, 49,2% studentów biotechnologii i 37,2% studentów ochrony środowiska.

Wszyscy ankietowani studenci kierunku chemii spotkali się z terminem „zielona chemia”, 86,3% studentów ochrony środowiska i 84,1% studentów biotechnologii. Następnie studenci mieli napisać, jak rozumieją termin „zielona chemia”. Odpowiedzi były bardzo różne, a najczęściej studenci kojarzyli zieloną chemię jako bezpieczną dla środowiska. W pytaniu 5. należało zaznaczyć kiedy pojawił się termin „zielona chemia”. Prawidłowego wyboru dokonała ponad połowa studentów chemii i ochrony środowiska, a w przypadku studentów biotechnologii nieco ponad 30%. Wyniki odpowiedzi na pytanie: *Które z wymienionych określają synonimami zielonej chemii?* przedstawiono w tabeli 2. Studenci mogli wybrać: chemię barwników (podpunkt a w tabeli), chemię dla rolnictwa (b), chemię przyjazną dla środowiska (c) i czystą chemię (d). Dwie ostatnie odpowiedzi były poprawne. Suma odpowiedzi w każdej kolumnie tabeli 2 przekracza 100%, gdyż możliwy był wybór więcej niż 1 odpowiedzi.

Tab. 2. Wyniki odpowiedzi na pytanie 6

Odpowiedź	Wyniki (%) biotechnologia	Wyniki (%) chemia	Wyniki (%) ochrona środowiska
a	6,3	4,9	2,0
b	38,1	14,6	17,6
c	84,1	82,9	94,1
d	60,3	63,4	56,9

W pytaniu 7 należało wskazać, na czym polega idea zielonej chemii, a możliwości były następujące:

- na stosowaniu jedynie naturalnie pozyskiwanych barwników i ograniczeniu stosowania barwników syntetycznych,
- na projektowaniu produktów i procesów chemicznych minimalizujących użycie i wytwarzanie niebezpiecznych substancji,
- na genetycznej modyfikacji roślin w celu ulepszenia ich właściwości,
- na propagowaniu żywności pozbawionej syntetycznych dodatków chemicznych.

Wyniki zamieszczono w tabeli 3.

Tab. 3. Wyniki odpowiedzi na pytanie 7

Odpowiedź	Wyniki (%) biotechnologia	Wyniki (%) chemia	Wyniki (%) ochrona środowiska
a	17,5	0	15,7
b	82,5	87,8	80,4
c	0	2,4	0
d	0	9,8	3,9

Odpowiadając na następne pytanie, 52,9% studentów kierunku *ochrona środowiska* stwierdziło, że zielona chemia zdecydowanie może przyczynić się do ochrony środowiska. W przypadku studentów chemii opinię taką wyraziło 48,8%, a w przypadku studentów biotechnologii 42,3%. Ponad 95% studentów kierunku *biotechnologia* jest zdania, że zielona chemia może być wykorzystywana w biotechnologii.

Ostatnie pytanie dotyczyło sposobów propagowania zielonej chemii. Studenci mogli wybrać więcej niż 1 odpowiedź spośród poniższych (wyniki w tabeli 4):

- a) należy rozpowszechniać wiedzę o zielonej chemii wśród pracowników przemysłu chemicznego,
- b) zielona chemia powinna być przedmiotem nauczania na studiach chemicznych,
- c) informacje o zielonej chemii powinny być obecne w massmediach,
- d) nie ma takiej potrzeby,
- e) inne.

Tab. 4. Wyniki odpowiedzi na pytanie 10

Odpowiedź	Wyniki (%) biotechnologia	Wyniki (%) chemia	Wyniki (%) ochrona środowiska
a	76,2	80,5	56,9
b	61,9	65,9	51,0
c	85,7	85,4	76,5
d	0	4,9	2,0
e	0	0	2,0

Suma odpowiedzi w każdej kolumnie tabeli 4 przekracza 100%, gdyż można było wybrać więcej niż 1 odpowiedź.

Podsumowanie

Zastosowanie zasad zielonej chemii zwiększa bezpieczeństwo chemiczne, o czym świadczą przytoczone w pracy przykłady. Pierwszym krokiem w tym kierunku jest znajomość programu zielonej chemii. Dotyczy to nie tylko decydentów, pracowników nauki, inżynierów, studentów, ale także szerokich kręgów społeczeństwa. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących znajomości tematyki zielonej chemii wśród studentów. Poziom tej znajomości należy ocenić jako zadowalający.

Literatura

- [1] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York 1998.
- [2] Burczyk B., *Zielona chemia. Zarys*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- [3] Emsley J.E., *Przewodnik po chemii życia codziennego*, Wyd. Prószyński i S-ka, Warszawa 1996.
- [4] Gajek A., Gałkowska O., Zatorski W., *Poważne awarie przemysłowe w przemyśle nawozowym – na przykładzie awarii w Tuluzie*, *Chemik*, 68, 3, 2014, s. 235 – 240.
- [5] Kowalski M., *Katastrofy antropogeniczne [w:] Batura W. (red.) Katastrofy i zagrożenia we współczesnym świecie*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2008, s.84-97.
- [6] Michalik J.S., *Poważne awarie przemysłowe [w:] Koradecka D. (red.) Bezpieczeństwo i higiena pracy*, CIOP-PIB, Warszawa 2008, s.527-551.
- [7] Michalski R., *Nowe wyzwania w analityce chemicznej*, *Laborant*, nr 2, 2014, s.46 – 50.
- [8] Paryczak T., Lewicki A., Zaborski M., *Zielona chemia*, Oddział PAN w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2005.
- [9] Paryczak T., Lewicki A., *Kataliza w zielonej chemii*, *Przemysł Chemiczny*, 85/2, 2006, s. 85-95.
- [10] Pernak J., *Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne*, *Przemysł Chemiczny*, t.89, nr 11, 2010, s.1499-1503.
- [11] Puchała Cz., *International action on chemical threats reduction [w:] Cieśla P., Nodzyńska M., Stawoska I. (red.) Chemistry Education in the Light of the Research*, Pedagogical University: Kraków; 2012, 111-113.
- [12] Puchała Cz., *Przegląd działań zmierzających do zmniejszenia zagrożeń chemicznych*, *Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie - Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa*, t. I, 2013, s. 171-181.
- [13] Shrivastava P., *Preventing industrial crises: the challenges of Bhopal*, *International Journal of Mass Emergencies and Disasters*, vol. 5, nr 3, 1987, s. 199 -221.