

# APARATURA

## BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

### Ocena podatności na biodegradację oraz toksyczność wybranych roślinnych związków fenolowych i ich pochodnych

MARIOLA SAMSONOWICZ<sup>1</sup>, MONIKA KALINOWSKA<sup>1</sup>, MARZENA MATEJCZYK<sup>2</sup>,  
MARTA RAFAŁO<sup>1</sup>, WŁODZIMIERZ LEWANDOWSKI<sup>1</sup>

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA,  
<sup>1</sup>ZAKŁAD CHEMII, <sup>2</sup>ZAKŁAD BIOLOGII SANITARNEJ I BIOTECHNOLOGII

**Słowa kluczowe:** pochodne kwasu cynamonowego, toksyczność, biodegradacja, BZT

#### STRESZCZENIE

Kwasy cynamonowy, p-kumarowy oraz kawowy to występujące w roślinach związki o szeroko znanych właściwościach antyutleniających oraz antybakteryjnych. Ich sole to potencjalne nowe konserwanty, które ze względu na naturalne pochodzenie byłyby przyjazne dla człowieka i środowiska. W ramach pracy zsyntezowano sole ww. kwasów, oceniono ich skład za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR). Zbadano toksyczność ostrą w stosunku do organizmów wskaźnikowych oraz podatność na biodegradację (stosując wskaźniki: biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, BZT; chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), rozpuszczony węgiel organiczny, RWO) wybranych pochodnych kwasu cynamonowego i ich soli. Zmiany stężeń związków w trakcie pomiarów oceniono za pomocą absorpcyjnej spektroskopii elektronowej (UV/VIS).

#### Evaluation of biodegradability and toxicity of selected plant phenolic compounds and their derivatives

**Keywords:** cinnamic acid derivatives, toxicity, biodegradability, BOD

#### ABSTRACT

Cinnamic, p-coumaric and caffeic acids, naturally present in many plants, are commonly known because of their antioxidant and antimicrobial activities. Their salts are potentially new preservatives, which because of their natural origin, would be safe for human and environment. In the frame of this work selected salts of these acids were synthesized and their constitution was estimated by the use of infrared spectroscopy. The acute toxicity toward indicator organisms and susceptibility to biodegradation (by means of: biochemical oxygen demand, BOD; dissolved organic carbon, DOC) of cinnamic acid derivatives and their salts were studied. Changes in the concentration of individual compounds were determined by UV/VIS spectroscopy.

## 1. WPROWADZENIE

Podstawowym procesem samooczyszczania wód jest biodegradacja, w czasie której zachodzi biochemiczny rozkład związków organicznych (mineralizacja) w obecności rozpuszczonego tlenu. W największym uproszczeniu, biodegradacja kończy się, kiedy związki organiczne ulegną procesom rozkładu do naturalnie występujących w środowisku związków, tj. wody i dwutlenku węgla. Zanim jednak to nastąpi, w środowisku pojawiają się produkty pośrednie, które mogą wykazywać większe właściwości toksyczne w stosunku do biocenozy wodnej niż związki wyjściowe. Naturalne substancje organiczne występujące w przyrodzie są na ogół łatwo rozkładalne, natomiast substancje organiczne wytworzone przez człowieka w wielu przypadkach są trudno rozkładalne, a odprowadzane do środowiska wodnego mogą przebywać w nim bardzo długo, czasami wiele lat.

Badania biodegradacji prowadzi się w celu oceny podatności pojedynczych związków organicznych i ich mieszanin na mikrobiologiczny rozkład. Jeśli substancje organiczne są wykorzystywane przez mikroorganizmy jako substraty pokarmowe, następuje zmniejszenie ich zawartości, a wzrasta ilość biomasy. Zakres i szybkość przemian zachodzących podczas biodegradacji są uwarunkowane szeregiem czynników takich jak stężenie, właściwości i budowa związków, ich toksyczność w stosunku do mikroorganizmów, skład i aktywność flory bakteryjnej, obecność źródeł węgla i energii innych niż badana substancja, dostęp tlenu, temperatura, pH. Najczęściej w testach biodegradacji stosuje się niespecyficzne wskaźniki ubytku substratu, takie jak pomiar redukcji chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT), rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) lub ilość wytworzonego CO<sub>2</sub>. Często oznacza się również stężenie badanego związku w trakcie testu.

Obecnie w handlu istnieje wiele preparatów służących jako dezynfektanty lub konserwanty. Stosowane preparaty nie zawsze jednak spełniają stawiane im oczekiwania. Często powodują niepożądane działania uboczne w stosunku do człowieka i środowiska oraz nie zawsze działają skutecznie na szczególnie groźne szczepy mikroorganizmów, które dzięki dobrze wykształconej zdolności do modyfikacji swojego materiału genetycznego powodują narastanie odporności na środki przeciwdrobnoustrojowe, które do tej pory ha-

mowały ich rozwój. Nowe środki dezynfekujące oraz konserwujące mogą znaleźć zastosowanie między innymi w ochronie środowiska, w budownictwie (np. do impregnacji drewna i innych materiałów budowlanych), w przemyśle farmaceutycznym, papierniczym, tekstylnym, kosmetycznym czy spożywczym. Mogą również pełnić istotną funkcję w walce z chorobami roślin i zwierząt pochodzenia bakteryjnego.

Znanym środkiem o właściwościach bakteriobójczych stosowanym od wielu lat jest kwas benzoesowy. Stosowanie tego związku jest jednak ograniczone co do zakresu pH oraz gatunków drobnoustrojów, których rozwój hamuje. Z tego powodu duże zainteresowanie budzą pochodne kwasu benzoesowego, szczególnie te pochodzenia naturalnego.

Kwasy fenolowe są związkami szeroko rozpowszechnionymi w świecie roślinnym, o zróżnicowanej strukturze oraz właściwościach chemicznych i biologicznych. Kwasy fenolowe należą do roślinnych metabolitów wtórnych, występują we wszystkich częściach rośliny: korzeniach, liściach, nasionach i kwiatach. Ich zawartość zależy od gatunku rośliny, odmiany, sposobu uprawy i warunków klimatycznych. Fenolokwasy w roślinach występują przede wszystkim w formie związanej w postaci estrów oraz glikozydów. Kwas cynamonowy i jego hydroksylowe pochodne np. kwas kawowy czy p-kumarowy występują w postaci estrów, natomiast hydroksylowe pochodne kwasu benzoesowego występują w postaci glikozydów. Fenolokwasy wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną w organizmie ludzkim. Mogą przyczyniać się do deaktywacji wolnych rodników, chelatowania jonów metali, zmiany aktywności enzymów i dostępności białka [1]. Kwasy hydroksycynamonowe pełnią rolę ochronną frakcji LDL przed oksydacyjną modyfikacją, w wyniku czego hamują aterosclerogenezę (proces powstawania blaszki miażdżycowej w naczyniach wieńcowych, który może prowadzić do choroby niedokrwiennej serca). Wykazują również zdolność do hamowania powstawania mutagennych związków oraz do zmniejszenia ryzyka rozwoju choroby nowotworowej [2]. W literaturze pojawiają się doniesienia o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych różnych kwasów fenolowych. Kwas cynamonowy posiada właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze [3]. Badania Wen i współ. wykazały działanie bakteriobójcze i bakteriostatyczne pochodnych kwasu cynamonowego i ich mieszanek

przeciwko bakteriom *Listeria monocytogenes* [4]. Kwasy kawowy i p-kumarowy wykazują działanie przeciwbakteryjne w stosunku do bakterii *Xyloella fastidiosa* powodującej choroby winogron w USA [5].

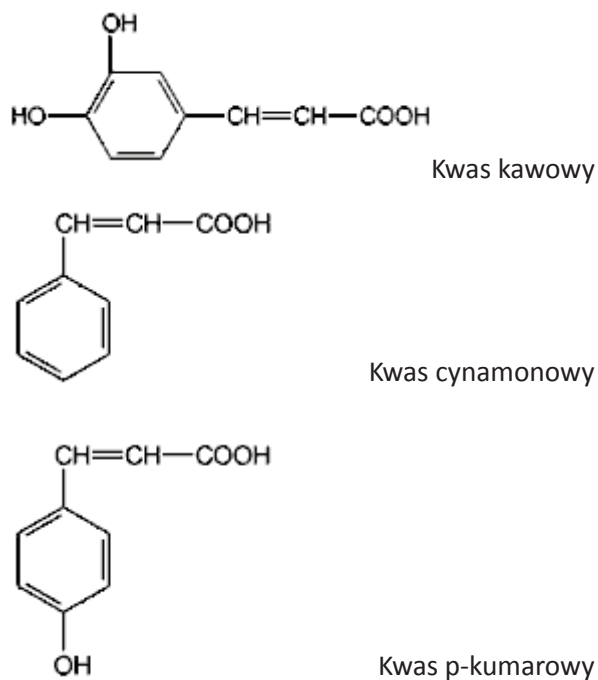
Kwas kawowy, cynamonowy i p-kumarowy obecne są w ściekach pochodzących z przemysłu spożywczego. Wiele artykułów naukowych dotyczy oceny podatności tych związków na degradację z zastosowaniem utleniania chemicznego za pomocą zaawansowanych procesów oksydacyjnych (reakcja Fentona, foto-Fentona czy fotokataliza) [6, 7]. Stwierdzono, że kwasy te podatne są na ten rodzaj degradacji, ale jej efektywność zależy od warunków reakcji (rodzaj utleniacza, czas kontaktu, siła jonowa roztworu), jak również od ilości grup hydroksylowych czy metoksyłowych w pierścieniu aromatycznym (podatność rośnie wraz ze wzrostem ilości grup hydroksylowych, maleje wraz ze wzrostem ilości grup metoksyłowych).

Wiele uwagi poświęca się również problemowi biodegradacji tych związków przy udziale różnych wyselekcjonowanych szczepów bakterii (np. *Clostridium bifermentans*, *Clostridium glycolicum*, *Pseudomonas sp.* [8], *Proteobacteria*), które rozkładają je do różnych produktów pośrednich (np. kwasów fenylopropionowych, kwasu p-hydroksybenzoesowego, hydrochinonu) Zastosowanie niektórych kwasów fenolowych, jako potencjalnych dezynfektantów czy konserwantów, jest ograniczone z powodu słabej ich rozpuszczalności w wodzie. Natomiast sole tych związków, szczególnie z metalami alkalicznymi, są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Celem prowadzonych przez nas prac jest poszukiwanie nowych, bardziej skutecznych związków o aktywności biologicznej w stosunku do wybranych szczepów bakterii i grzybów. Każdy taki preparat przed wprowadzeniem na rynek musi zostać przetestowany pod kątem oceny jego wpływu na środowisko naturalne. W prezentowanej pracy badano podatność na biodegradację soli litowych, sodowych i potasowych kwasu cynamonowego, kawowego i p-kumarowego. Na Rysunku 1 przedstawiono wzory analizowanych kwasów.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Synteza soli polegała na zmieszaniu w ilościach stechiometrycznych badanych kwasów z odpowiednim wodorotlenkiem (litu, sodu lub potasu). Otrzymane roztwory umieszczono w łaźni wod-



**Rysunek 1** Struktury wybranych kwasów.

**Figure 1** The chemical structures of the selected acids.

nej w celu rozpuszczenia kwasu i odparowania rozpuszczalnika.

W celu oceny wpływu badanych związków na wskaźniki zanieczyszczeń wody dodawano je w odpowiedniej ilości do wody powierzchniowej (zawierającej zestaw mikroorganizmów nieadaptowanych do rozkładu soli kwasu cynamonowego i jego hydroksylowych pochodnych) wraz z pożywką, tak aby ich końcowe stężenie wynosiło 10 mg/dm<sup>3</sup>. użytą do badań wodę napowietrzano przez kilka godzin. Badania były przeprowadzane w ciągu 24 dni. W stałych odstępach czasowych, co trzy dni określano, zgodnie z obowiązującymi normami, takie parametry jak: tlen rozpuszczony, biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT), rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) oraz mierzono absorbancję prób zawierających badane sole przy charakterystycznych analitycznych długościach fali w celu określenia zmian ich stężeń w czasie trwania procesu. Oznaczanie zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie wykonano za pomocą metody Winklera. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania na tlen przeprowadzono wg Polskiej Normy PN-EN 1899-2. Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen obliczano na podstawie wartości tlenu rozpuszczonego oznaczane-

go w kolejnych dniach pomiarów: BZT =  $(c_1 - c_2) \text{ mgO}_2 / \text{dm}^3$ , gdzie  $c_1$  – zawartość tlenu w próbce przed inkubacją,  $c_2$  – po inkubacji. Oznaczenie rozpuszczonego węgla organicznego przeprowadzono wg Polskiej Normy: PN-EN ISO 7827. W celu oznaczenia RWO zarejestrowano widma związków w nadfioletecie w zakresie fal 190 – 600 nm. Z otrzymanych widm odczytano absorbancję przy długości fali 254 nm, a RWO obliczano na podstawie wzoru:  $\text{RWO} = [(Ab_{254})^{b*} 5] / b \text{ mgC} / \text{dm}^3$ . Na podstawie redukcji ww. wskaźników oceniano stopień ich biodegradacji. Badanie toksyczności związków chemicznych na dafniach (rozwiłtkach), ochotkach oraz wodzieniach przeprowadzono z wykorzystaniem metody probitowej, pozwalającej określić stężenie śmiertelne dla wybranych organizmów wskaźnikowych. W tym celu wykonano dziewięć seryjnych rozcieńczeń analizowanych soli, o stężeniu wyjściowym wynoszącym 1000 mg/l (skok  $q = 2$ ) każda, w następujący sposób: po odważeniu 0,04 g poszczególnych soli kwasów, naważki przeniesiono do kolb miarowych, do których wiano po 40 ml wody destylowanej. Po przygotowaniu roztworów podstawowych badanych związków chemicznych, wykonano rozcieńczenia wodą destylowaną, w szeregu malejących stężeń. Na szalki wiano po 20 ml z każdego przygotowanego rozcieńczenia, a następnie do każdego naczynia dodano po 10 sztuk organizmów wskaźnikowych. Próbkę kontrolną stanowiła woda destylowana bez dodatku związków chemicznych. Po upływie 24 h przeprowadzono pierwszą obserwację śmiertelności organizmów wskaźnikowych, a po upływie 48 h kolejną. Do organizmów martwych zaliczono wszystkie osobniki nie poruszające się oraz wykazujące brak jakiegokolwiek reakcji w porównaniu do organizmów znajdujących się w próbce kontrolnej. W badaniach toksykologicznych odpowiednio dobrane organizmy doświadczalne, także pod względem zdrowotnym, stanowią podstawę uzyskania wiarygodnych wyników. Do przeprowadzenia badań toksykologicznych wykorzystuje się zwierzęta młode, zdrowe, dojrzałe płciowo, o zbliżonej masie ciała co wskazuje na ich podobny wiek.

**Tabela 1** Wartości stężenia tlenu rozpuszczonego dla prób wody zawierającej sole kwasów cynamonowego, kawowego i p-kumarowego uzyskane w kolejnych dobach pomiarowych

**Table 1** Values of dissolved oxygen concentration for water samples, containing salts of cinnamic, caffeic and p-coumaric acids which were obtained on subsequent days of measurements

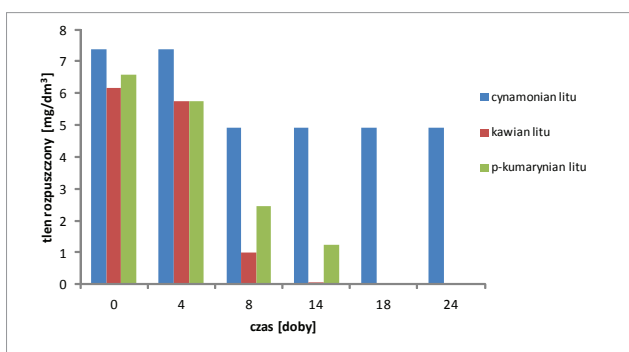
Czas [doby]	Cynamonian			Kawian			p-Kumarynian		
	litu	sodu	potasu	litu	sodu	potasu	litu	sodu	potasu
0	7,395±0,503	5,957±0,318	8,628±0,411	6,163±0,411	7,806±0,411	6,163±0,411	6,574±0,581	4,109±0,116	5,752±0,581
4	7,395±1,006	3,492±0,318	7,806±0,411	5,752±0,000	7,188±0,678	5,341±0,411	5,752±0,000	2,835±0,188	4,109±0,769
8	4,930±1,006	2,876±0,367	6,163±0,411	1,007±1,040	6,985±0,142	3,287±0,581	2,465±1,006	3,266±0,036	2,054±1,025
14	4,930±0,964	2,465±0,000	5,341±0,411	0,606±0,374	6,676±0,448	1,233±0,411	1,233±0,411	3,266±0,168	1,233±0,411
18	4,930±0,000	0,822±0,735	4,519±0,411	0,103±0,178	6,574±0,116	1,201±0,310	0,103±0,178	2,445±0,036	1,002±0,493
24	4,684±0,807	0,000±0,000	4,109±0,581	0,000±0,000	3,700±0,102	1,005±0,230	0,000±0,000	2,157±0,178	0,901±0,377

**Tabela 2** Wartości BZT dla prób wody zawierającej sole litowe kwasów cynamonowego, kawowego i p-kumarowego uzyskane w kolejnych dobach pomiarowych

Czas [doby]	Cynamonian			Kawian			p-Kumarynian		
	litu	sodu	potasu	litu	sodu	potasu	litu	sodu	potasu
0	1,233±0,503	2,466±0,356	2,465±0,411	0,325±0,322	0,618±0,411	1,388±0,361	0,864±0,507	4,375±0,116	2,876±0,581
4	1,634±0,925	4,520±0,356	2,465±0,411	0,829±0,000	0,912±0,678	2,059±0,411	1,689±0,676	5,139±0,188	3,697±0,769
8	3,808±0,928	4,930±0,411	2,876±0,581	1,424±1,156	0,970±0,145	2,498±0,583	2,478±1,044	4,519±0,036	4,109±1,481
14	4,872±0,840	5,341±0,000	4,109±0,411	1,511±1,046	1,084±0,448	2,570±0,472	3,698±1,123	4,534±0,168	4,109±0,411
18	4,929±0,000	5,778±0,822	4,519±0,681	1,956±0,222	0,825±0,116	4,498±0,224	3,981±1,512	4,888±0,036	4,517±0,507
24	4,901±0,788	6,987±0,000	4,512±0,423	2,725±0,000	3,300±0,102	4,114±0,209	4,060±1,624	4,066±0,178	4,002±0,378

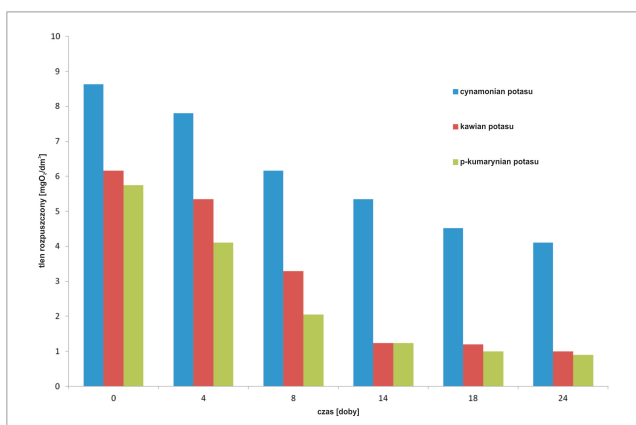
### 3. WYNIKI

Uzyskane wyniki stężenia tlenu rozpuszczonego i BZT dla kolejnych prób przedstawiono w Tabelach 1 i 2. Na podstawie zmian wartości badanych wskaźników w funkcji czasu stwierdzono, że zawartość tlenu rozpuszczonego w badanych próbkach maleje wraz z upływem kolejnych dni badań. Spowodowane jest to tym, że tlen jest intensywnie zużywany do rozkładu związków występujących w badanej wodzie. Pomiary tlenu rozpuszczonego wskazują, że najszybciej biodegradacji ulegają p-kumaryniany oraz kawiany litu, sodu i potasu. Zmiany zawartości tlenu rozpuszczonego w ciągu kolejnych dni procesu przedstawiono na przykładzie soli litowych i potasowych na Rysunkach 2 i 3.



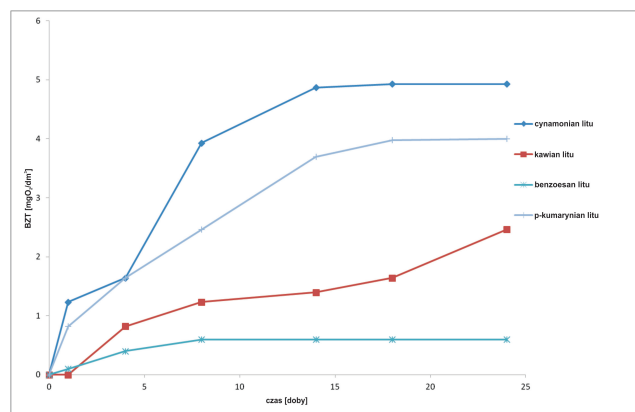
**Rysunek 2** Stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie zawierającej sole litowe kwasów cynamonowego, kawowego i p-kumarowego

**Figure 2** Dissolved oxygen concentration in water with the lithium salts of cinnamic, caffeic and p-coumaric acids



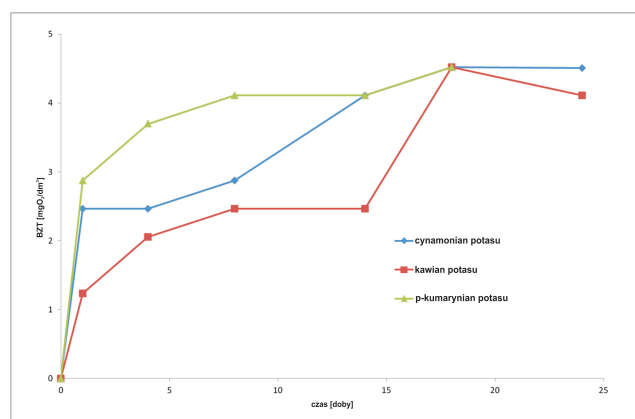
**Rysunek 3** Stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie zawierającej sole potasowe kwasów cynamonowego, kawowego i p-kumarowego

**Figure 3** Dissolved oxygen concentration in water with the potassium salts of cinnamic, caffeic and p-coumaric acids



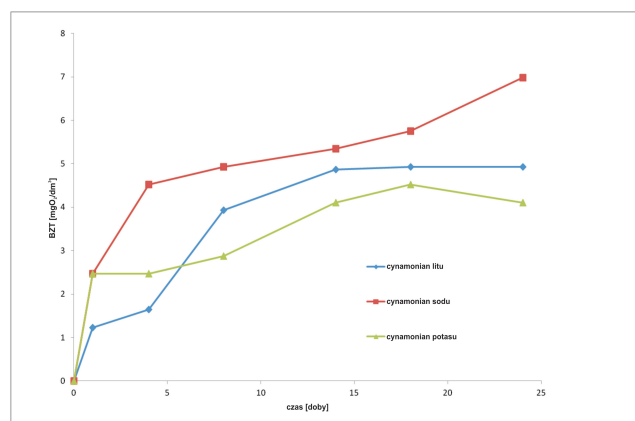
**Rysunek 4** Wykres zależności wartości BZT od czasu dla wody zawierającej sole litowe

**Figure 4** Relationship between the BOD values and time of measure for water containing lithium salts



**Rysunek 5** Wykres zależności wartości BZT od czasu pomiaru dla wody zawierającej sole potasowe

**Figure 5** Relationship between the BOD values and time of measure for water containing potassium salts



**Rysunek 6** Wykres zależności wartości BZT od czasu pomiaru dla cynamonianów litu, sodu i potasu

**Figure 6** Relationship between the BOD values and time of measure for water containing lithium, sodium and potassium cinnamates

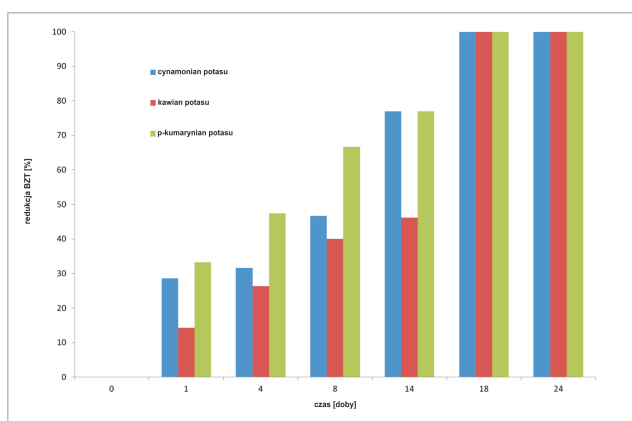
Analizując przykładowe krzywe BZT przedstawione na Rysunkach 4, 5 i 6, zaobserwowano wzrost biochemicznego zapotrzebowania na tlen w czasie. Oznacza to, że w miarę upływu czasu wzrasta biodegradacja badanych związków. Opierając się na analizie zmian wartości BZT uzyskanych w trakcie badań można wnioskować, że najszybciej biodegradacji ulegają sole sodowe kwasu cynamonowego i kawowego, a najwolniej sole litowe tych kwasów.

Stopień biodegradacji analizowanych związków został oceniony na podstawie procentu redukcji wskaźników zanieczyszczeń takich jak biochemiczne zapotrzebowanie na tlen i rozpuszczalny węgiel organiczny. Dla soli potasowych wszystkich badanych związków uzyskano 100% redukcji BZT w ciągu 18 dni trwania procesu (Rys. 7). W przypadku innych soli procent redukcji w tym samym czasie wynosił 50% dla soli litowej i sodowej kwasu kawowego oraz 60% dla p-kumarynianu sodu i 75% dla soli litowej tego kwasu.

Na Rysunku 8 przedstawiono procentową redukcję RWO w kolejnych dniach prowadzenia procesu (przykładowo dla soli potasowych wybranych kwasów). Analizując wartości redukcji rozpuszczonego węgla organicznego stwierdzono, że wśród soli potasowych największy procent usunięcia RWO uzyskano dla soli kwasów p-kumarowego i cynamonowego, a najmniejszy dla soli kwasu kawowego. Wśród soli litowych największy procent usunięcia RWO stwierdzono dla cynamonianu litu (85%), p-kumarynianu litu (70%), a najmniejszy dla kawianu litu (około 40%). Podobnie sytuacja przedstawia się dla soli sodowych – najmniejszy procent redukcji RWO otrzymano w przypadku soli kwasu kawowego (około 30%).

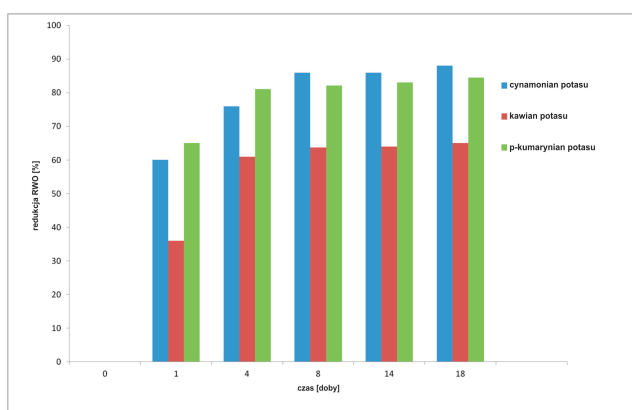
### 3.1 Toksyczność badanych związków

W celu obliczenia stężenia śmiertelnego (tj. stężenia substancji toksycznej wywołującej śmierć określonej liczby organizmów w populacji) śmierć musiało ponieść co najmniej 50% osobników danej populacji ( $LC_{50}$ ). Obliczenie takiego stężenia w przypadku larw ochotek i wodzieni było niemożliwe, gdyż uzyskano zbyt niską śmiertelność. Natomiast śmiertelność dafni była stosunkowo wysoka w przypadku kontaktu ich z cynamonianem potasu, co pozwoliło na określenie wartości stężenia  $LC_{50}$  dla tego związku,  $LC_{50} = 3,91 \text{ mg/dm}^3$ . Wyniki pomiaru toksyczności cynamonianu potasu w stosunku do dafni przedstawiono w Tabeli 3 i na Rysunku 9. Na rysunku przedstawiono



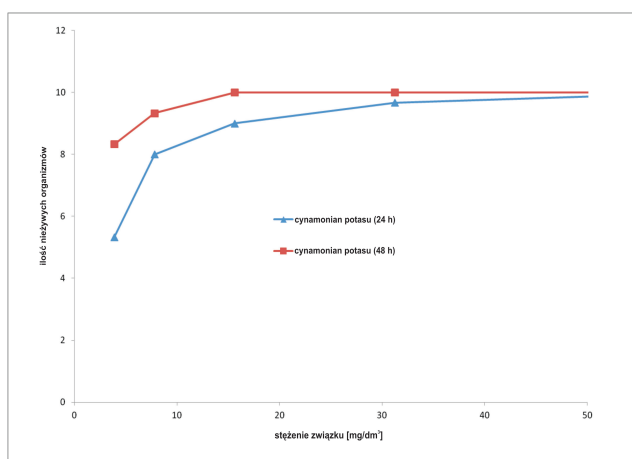
**Rysunek 7** Procent redukcji BZT w zależności od czasu pomiaru dla soli potasowych

**Figure 7** Percent of reduction of BOD in relationship of time for potassium salts



**Rysunek 8** Procent redukcji RWO w zależności od czasu pomiaru dla soli potasowych

**Figure 8** Percent of reduction of DOC in relationship of time for potassium salts



**Rysunek 9** Wykres zależności śmiertelności dafni od stężenia cynamonianu potasu

**Figure 9** Relationship between mortality of *Daphnia magna* and concentration of potassium cinnamate

zmianę w liczebności zdrowych osobników pod wpływem działania badanych związków o różnych

**Tabela 3** Wyniki pomiaru śmiertelności dafni w zależności od stężenia cynamonianu potasu uzyskane po 24 i 48 godzinach obserwacji

**Table 3** Daphnia mortality in depending on concentration of potassium cinnamate after 24 and 48 hours

Stężenie związku [mg/dm <sup>3</sup> ]	Śmiertelność dafni po 24 h obserwacji [sztuki organizmów wskaźnikowych]	Śmiertelność dafni po 48 h obserwacji [sztuki organizmów wskaźnikowych]
3,905	5,3±0,5	8,3±0,5
7,81	8,0±0,0	9,3±0,5
15,625	9,0±0,0	9,7±0,5
31,25	9,7±0,5	10,0±0,0

stężeniach. Najbardziej toksyczne w stosunku do dafni okazały się sole potasowe kwasu cynamonowego. Sole kwasu kawowego i p-kumarowego nie wykazują toksyczności w stosunku do badanych organizmów wskaźnikowych. Według klasyfikacji stosowanej przez US EPA cynamonian potasu należy zaliczyć do związków umiarkowanie toksycznych.

#### 4. WNIOSKI

Przeprowadzono badania wpływu soli kwasów: cynamonowego, kawowego i p-kumarowego z metalami alkalicznymi: litem, sodem i potasem na wybrane wskaźniki zanieczyszczeń wód powierzchniowych. Spadek zawartości tlenu rozpuszczonego i rosnące wartości biochemicznego zapotrzebowania na tlen w kolejnych dniach prowadzenia badań świadczą o tym, że w badanych próbach zachodzi proces biodegradacji. Osiągnięto wysoki procent redukcji wskaźników zanieczyszczeń (RWO i BZT) dla soli kwasu p-kumarowego i cynamonowego, co świadczy

o tym, że badane związki są podatne na rozkład biochemiczny w badanych stężeniach, a co za tym idzie, nie są związkami toksycznymi w stosunku do mikroorganizmów obecnych w środowisku wodnym w analizowanym stężeniu. Natomiast dla kawianu litu i sodu procent redukcji tych wskaźników był najniższy i wynosił – 50% dla BZT i 40% dla RWO. Stopień biodegradacji wykazuje tendencję malejącą w szeregu: sole potasowe → sole sodowe → sole litowe. Parametr LC<sub>50</sub> dla cynamonianu potasu określony w stosunku do dafni wynosi = 3,91 mg/dm<sup>3</sup>. Pozostałe sole nie wykazywały toksyczności w stosunku do dafni. Z powodu zbyt niskiej śmiertelności larw ochotek i wodzień poddanych działaniu soli kwasów cynamonowego, kawowego i p-kumarowego nie było możliwe wyznaczenie parametru LC<sub>50</sub> w stosunku do ww. organizmów.

#### 5. PODZIĘKOWANIA

Praca wykonana w ramach grantu MNiSW nr N N305 384538.

#### LITERATURA

- [1] Budryn G., Nebesny E., Fenolokwasy – ich właściwości, występowanie w surowcach roślinnych, wchłanianie i przemiany metaboliczne. Bromatol. Chem. Toksykol., 39, 2, 2006, 103-110.
- [2] Gawlik-Dziki U., Fenolokwasy jako bioaktywne składniki żywności, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 4, 41, 2004, 29-40.
- [3] Burt S., Essential oils: Their antibacterial properties and potential applications in foods – a review, Int. J. Food. Microbiol., 94, 2004, 223-253.
- [4] Wen A., Delaquis P., Stanich K., Toivonen P., Antilisterial activity of selected phenolic acids, Food Microbiol., 20, 2003, 305-311.
- [5] Maddox C. E., Laur L. M., Tian L., Antibacterial Activity of Phenolic Compounds Against the Phytopathogen *Xylella fastidiosa*, Curr. Microbiol., 60, 2010, 53-58.

- [6] Mantzavinos D., Kalogerakis N., Treatment of olive mill effluents, Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview, *Environ Int*, 31, 2005, 289-295.
- [7] Gernjak W., Maldonado M.I., Malato S., Caceres J., Krutzler T., Glaser A., et al., Degradation of polyphenolic content of olive mill wastewater (OMW) by solar photocatalysis. In: Vogelpohl A, editor. 3<sup>rd</sup> International conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment, 2003a, 879-84.
- [8] Chamkha M., Patel B. K. C, Garcia J. L., Labat M., Isolation of *Clostridium bifermentans* from Oil Mill wastewaters converting cinnamic acid to 3-phenylpropionic acid and emendation of the species, *Anaerobe*, 7, 2001, 189-197.