

Marta GMUREK, Magdalena OLAK-KUCHARCZYK, Jacek S. MILLER, Stanisław LEDAKOWICZ

e-mail: marta.gmurek@gazeta.pl

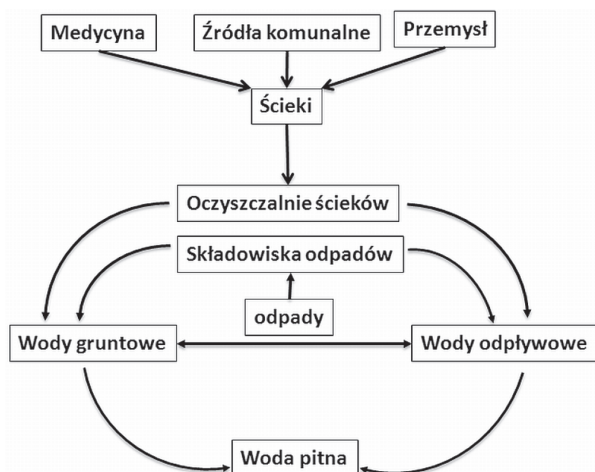
Katedra Inżynierii Bioprocusowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

## Analiza skuteczności fotodegradacji biocydu orto-fenylofenolu w środowisku wodnym

### Wstęp

Pierwsze badania potwierdzające estrogenne działanie związków fenolowych opublikowano w 1936 roku [Dodds i Lawson, 1936], natomiast pierwsze negatywne skutki ich działania zostały odkryte już w latach 50. poprzedniego wieku [Taylor i Harrison, 1999]. Jednak dopiero w ostatniej dekadzie niekorzystny wpływ na organizmy żywe zanieczyszczeń wód związkami endokrynnymi EDCs (*Endocrine Disrupting Compounds*), spowodował wzrost zainteresowania metodami ich unieszkodliwiania. Związki EDCs różnią się od siebie aktywnością, przy czym wiele z nich może być czynnych hormonalnie przy bardzo niskich stężeniach rzędu ppt ( $10^{-12}$ ) i ppb ( $10^{-9}$ ) [Campbell i in., 2006]. Poziom EDCs wykryty w surowych i oczyszczonych ściekach wynosi od 1,0 ng /L do 1,0 µg/L [Esplugas i in., 2007]. Izomery fenylofenolu wykazują właściwości endokryne, przejawiające się w aktywności estrogennej i antyandrogennej [Krüger i in., 2008; Paris i in., 2002], dodatkowo orto-fenylofenol (*o*-PP) jest również kancerogeny i genotoksyczny [Nunoshiba T. i in., 2007; Sasaki Y.F., I in., 1997]. Krótką charakterystykę i właściwości fizykochemiczne *o*-PP przedstawiono w tab. 1.

*o*-PP jest powszechnie wykorzystywany jako środek grzybobójczy i bakteriobójczy w przemyśle kosmetycznym, tekstylnym, papierniczym, garbarskim oraz spożywczym podczas przechowywania owoców cytrusowych i warzyw. Znajduje on również zastosowanie jako dezynfektant w gospodarstwach domowych i szpitalach [Coelhan i in., 2009]. Śladowe ilości orto-fenylofenolu wykryto również w puszkowanym piwie oraz puszkowanych napojach bezalkoholowych, może to świadczyć o tym że związek ten zanieczyszczał wodę użytą w produkcji tych napojów lub był stosowany jako środek biobójczy [Coelhan i in., 2009]. Szerokie spektrum zastosowania tego związku powoduje, że jest on obecny w wielu elementach środowiska (Rys. 1). *o*-PP wykryto w wodach powierzchniowych, osadach ściekowych i rzecznych [Bolz i in., 2001]. Ekotoksyczność *o*-PP została przebadana i potwierdzona dla wielu organizmów wodnych jak i bakterii, dane literaturowe przedstawiono w tab. 1.

Rys. 1. Drogi przedostawania się *o*-PP do środowiska i do wody pitnej

Wykazane przez wielu badaczy szkodliwe działanie ksenoestrogenów, a także ich powszechne występowanie skłania do zastanowienia

Tab. 1. Właściwości fizykochemiczne *o*-PP

C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	Masa molowa [g/mol]	<i>pK<sub>a</sub></i>	log <i>P<sub>ow</sub></i>	Rozpuszczalność w wodzie w 20°C [g/dm <sup>3</sup> ]
		170,0	10,0 <sup>2</sup>	3,09 <sup>1</sup>
DDS [mg /kg]	Stężenie [ng/dm <sup>3</sup> ]			
	w rzece	w ściekach przed oczyszczaniem	w ściekach po oczyszczaniu	
0,02 <sup>3</sup>	6,9 <sup>4</sup>	254 <sup>4</sup>	15 <sup>4</sup>	
Toksyczność				
Gatunek	Czas testu	Parametr docelowy	EC/LC <sub>50</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	Źródło
<i>Vibrio fischeri</i>	5 min.	inhibicja	2,0	Curtis i in., 1982
<i>Tetrahymena pyriformis</i>	48 h	inhibicja	13,7	Schultz, 1987
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	72 h	inhibicja	5,0	Ramos i in., 1999
<i>Daphnia magna</i>	24 h	immobilizacja	2,9	Ramosi in., 1998
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	96 h	śmiertelność	2,7	Office of Pesticide Programs, 2000
<i>Pimephales promelas</i>	96 h	śmiertelność	3,4	Broderius i in., 1995
<i>Poecilia reticulata</i>	96 h	śmiertelność	2,9	Ramos i in., 1998
<i>Lepomis macrochirus</i>	96 h	śmiertelność	2,7	Office of Pesticide Programs, 2000

<sup>1</sup> Lin D. i Xing, 2008; <sup>2</sup> Vega i in., 2007; <sup>3</sup> Blasco i in., 2002; <sup>4</sup> Jonkers i in., 2009

nad efektywną metodą ich usuwania. Badania prowadzone nad degradacją estrogenów metodami biologicznymi wskazały na ich małą efektywność [Liu i in., 2009]. Wśród zbadanych metod biodegradacji *o*-PP wyróżnić można rozkład przy zastosowaniu enzymów [Bratkovskaja i in., 2004; Bratkovskaja i in., 2006] i osadu czynnego [Yu i in., 2006]. Degradacja enzymatyczna fenylofenolu przebiega relatywnie szybko, jednakże wyekstrahowanie enzymów jest jak wiadomo operacją żmudną i bardzo kosztowną. Zastosowanie metody osadu czynnego wymaga zdecydowanie niższych nakładów finansowych, jednakże proces degradacji trwa zdecydowanie dłużej i nie jest wystarczająco efektywny. Uzyskuje się ok. 80% redukcji początkowego stężenia w czasie 20 dni. Po zastosowaniu tej metody w strumieniu oczyszczanych ścieków pozostaje nadal wystarczająca ilość związku, która może wywołać zaburzenia w układzie dokrewnym.

Izomery fenylofenolu są produktami pośrednimi rozkładu bifenyli przy zastosowaniu bakterii metanotroficznych [Lindner i in., 2005] i bakterii z gatunku *Mycobacterium* [Moody i in., 2002] oraz grzybów z gatunku *Cyclothyrium* [da Silva i in., 2004]. W zależności od zastosowanego mikroorganizmu mogą one ulegać dalszemu przekształceniu odpowiednio do dihydroksylowanych bifenyli lub kwasu hydroksybenzoowego. Związki te powstają również podczas odsiarczania dibenzotiofenu, przy czym ich rosnące stężenie inhibuje dalszy wzrost bakterii i reakcję odsiarczania [Maxwell i in., 2000]. W wyniku utleniania bifenyli w wodzie nadkrytycznej powstają izomery fenylofenolu, które ulegają dalszemu przekształceniu do dibenzofuranu, acetofenu i innych związków [Anitescu i Tavlardes, 2005].

[Sarakha i in., 1996] zbadali fotosensybilizowane utlenianie *meta*- i *para*-fenylofenolu. Jako produkt końcowy otrzymali oligomery tych związków. Fotoliza fenylofenoli w obecności jonów azotanowych prowadzi do powstania mutagennych fotoproduktów nitrowych [Suzuki i in., 1990, Sarakha i in., 1993].

Fotokatalityczny rozkład *o*-PP za pomocą ZnO i TiO<sub>2</sub> również został zbadany. W obu przypadkach głównymi fotoproduktami okazały się hydrochinon, *p*-benzochinon, fenylohydrochinon, fenylobenzochinon i dihydroksybenzofuran w wyniku fotocyklizacji *p*-benzochinonu [Khodja i in., 2001].

Celem niniejszej pracy jest porównanie efektywności degradacji *o*-PP przy zastosowaniu metod fotochemicznych takich jak: fotoliza z wykorzystaniem niskociśnieniowej lampy rtęciowej (UVC) i łukowej lampy ksenonowej (XBO); zaawansowane utlenianie w układzie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV i fotosensybilizowane utlenianie.

### Materiały i metodyka

*o*-PP (czystość ≥ 98,0%) i meso-tetra(sulfofenilo)-porfiryne (TPPS<sub>4</sub>) zakupiono w firmie Fluka.

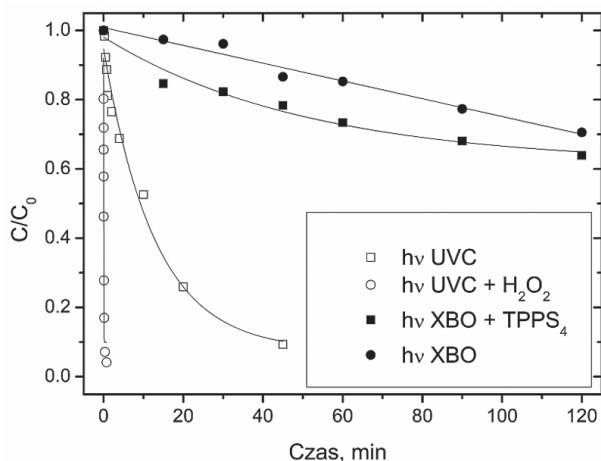
33% roztwór nadtlenuku wodoru oraz odczynniki wykorzystane do sporządzenia buforów (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> cz.d.a.) nabyto w firmie POCH.

Roztwory wyjściowe *o*-PP naświetlano przy użyciu lamp LP w probówkach kwarcowych (v = 10 ml) umieszczonych w urządzeniu karuzelowym oraz w układzie półprzepływowym w pięciu reaktorach (0,01 dm<sup>3</sup>) płytowych umieszczonych wokół lampy (100 W, XBO OFR, Osram).

Zanik substancji obserwowano przy zastosowaniu analizy chromatograficznej HPLC (Waters, kolumna NovaPack C18; 3,9 mm × 15 mm). Szczegóły prowadzonych doświadczeń przedstawiono w pracach [Olak i Miller, 2011; Gmurek i Miller, 2012].

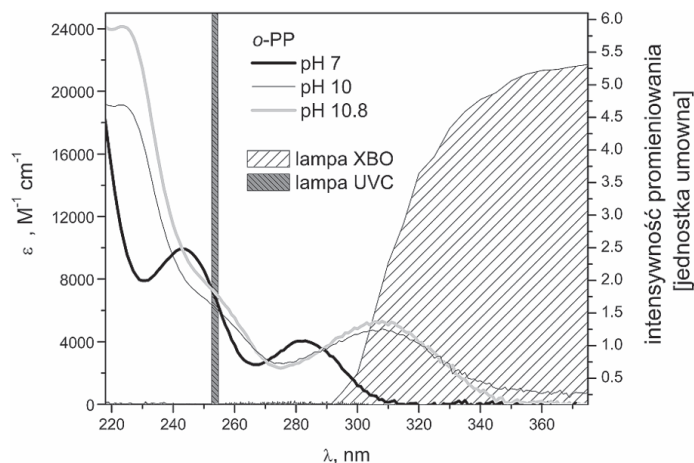
### Dyskusja wyników

Absorpcja promieniowania przez cząsteczki *o*-fenylofenolu prowadzi do jego zaniku (Rys 2). Rozkład ten zachodził zdecydowanie szybciej gdy jako źródło promieniowania zastosowano lampy UVC, emitujące promieniowanie o długości fali 254 nm. 50% zanik stężenia początkowego badanego związku w tym przypadku osiągnięto już w czasie 9 min (Rys. 2), podczas gdy taki sam czas ekspozycji roztworu reakcyjnego na działanie promieniowania widzialnego spowodował zaledwie 1,5% redukcję stężenia początkowego *o*-PP. Przyczyną tak znacznej różnicy efektywności zastosowanych źródeł światła w degradacji obiektu badań jest jego zakres absorpcji promieniowania.

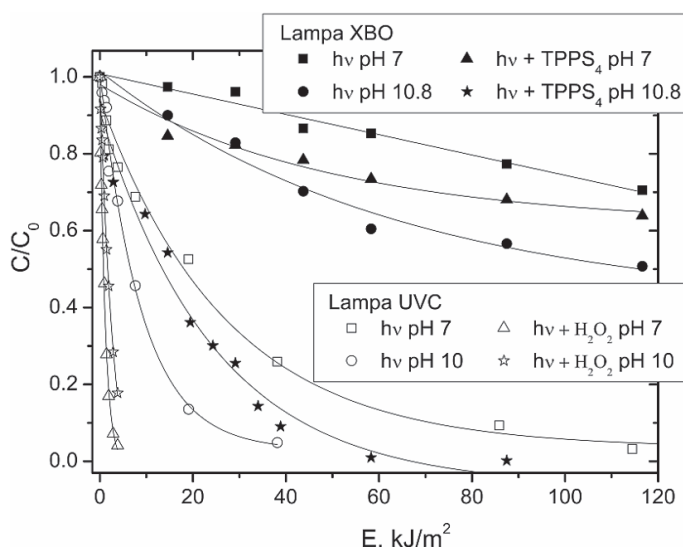


Rys. 2. Zmiana stężenia względnego *o*-PP w czasie naświetlania roztworów reakcyjnych z dodatkiem bądź bez dodatku odpowiednio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (C<sub>PPO</sub> = 1 · 10<sup>-4</sup> M, C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,03 M, pH 7, E<sub>0</sub> = 10,6 · 10<sup>-6</sup> einstein · dm<sup>-3</sup> · s<sup>-1</sup>) i TPPS<sub>4</sub> (C<sub>PPO</sub> = 1 · 10<sup>-4</sup> M, C<sub>TPPS<sub>4</sub></sub> = 2 · 10<sup>-5</sup> M, pH 7, E<sub>0</sub> = 3,24 · 10<sup>-4</sup> einstein · s<sup>-1</sup> · dm<sup>-3</sup>)

Widma absorpcyjne *o*-PP na tle widm emisyjnych lamp zastosowanych w eksperymentach przedstawiono na rys. 3. *o*-PP w roztworze wodnym o pH 7 absorbuje promieniowanie UV z maksimum przy długości fali 243 nm i 282 nm. Zakres absorpcji promieniowania pokrywa się wtedy zdecydowanie lepiej z widmem emisyjny lampy UVC a niżeli z widmem lampy XBO. Widmo absorpcyjne ulega zmianie wraz ze zmianą odczynu środowiska reakcyjnego (zakres absorpcji przesuwają się w kierunku fal dłuższych), uzyskuje się wówczas zdecydowane przyspieszenie procesu fotolizy z zastosowaniem lampy XBO (Rys. 3). Wzrost szybkości fotolizy w roztworze reakcyjnym o odczynie zasadowym zaobserwowano również podczas naświetlania promieniowaniem UVC (Rys. 4).



Rys. 3. Widmo absorpcji *o*-PP na tle widm emisyjnych lamp



Rys. 4. Zmiana stężenia względnego *o*-PP w funkcji dawki promieniowania w roztworach reakcyjnych zawierających H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (C<sub>PPO</sub> = 1 · 10<sup>-4</sup> M, C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,03 M, E<sub>0</sub> = 10,6 · 10<sup>-6</sup> einstein · dm<sup>-3</sup> · s<sup>-1</sup>) i TPPS<sub>4</sub> (C<sub>PPO</sub> = 1 · 10<sup>-4</sup> M, C<sub>TPPS<sub>4</sub></sub> = 2 · 10<sup>-5</sup> M, E<sub>0</sub> = 3,24 · 10<sup>-4</sup> einstein · s<sup>-1</sup> · dm<sup>-3</sup>)

Dodatek do naświetlanych roztworów reakcyjnych utleniacza lub sensybilizatora spowodował znaczną intensyfikację procesu rozkładu *o*-PP (Rys. 2). W przypadku zastosowania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uzyskano ok. 20-krotne przyspieszenie rozkładu, natomiast dodatek TPPS<sub>4</sub> spowodował 6-krotny wzrost szybkości reakcji.

Za pomocą kryterium porównawczego, jakim jest czas prowadzenia procesu, nie można jednoznacznie ocenić wydajności degradacji badanych związków. Postanowiono więc dodatkowo przeprowadzić porównanie uwzględniające energię zużyta w poszczególnych procesach. Parametrem, który pozwala uniezależnić rezultaty prowadzonych eksperymentów od rodzaju zastosowanego źródła światła, jest dawka

promieniowania podawana w  $J/m^2$ . Wartości tego parametru wyznaczone przy wykorzystaniu badań aktywnościometrycznych. Zależność stężenia względnego w funkcji zastosowanej dawki promieniowania przedstawiono na rys.4.

Jak wynika z wykresu (Rys. 4) najbardziej wydajną metodą degradacji *o*-PP pod względem energetycznym jest rozkład w układzie  $H_2O_2/UV$ . W wyższym *pH* niezbędne jest zastosowanie nieznacznie większej dawki promieniowania, co jest spowodowane głównie dysocjacją nadtlenu wodoru, a co za tym idzie obniżeniem ilości promieniowania absorbowanego przez ten związek.

Uzyskanie prawie 100% usunięcia *o*-PP ze środowiska reakcyjnego podczas naświetlania promieniowaniem UVC, dla warunków przedstawionych na rys. 4, wymaga zastosowania dawki promieniowania UV równej 114,5 i 38,2  $kJ/m^2$ , odpowiednio dla *pH* 7 i *pH* 10. Oznacza to, że *o*-PP nie jest usuwany podczas dezynfekcji wody promieniowaniem UV, gdyż typowa dawka promieniowania jaką się stosuje w tym procesie wynosi 0,4  $kJ/m^2$  [Canonica, 2008].

Zastosowanie promieniowania emitowanego przez lampę XBO, bądź naświetlanie tą lampą roztworu reakcyjnego zawierającego sensybilizator wymaga użycia stosunkowo dużej dawki promieniowania w celu osiągnięcia zadowalających efektów. Zdecydowanie mniejsza dawka promieniowania podczas sensybilizowanego utleniania wymagana jest, gdy proces prowadzony jest w wyższych *pH*. 30% zanik stężenia początkowego *o*-PP podczas fotosensybilizowanego utleniania uzyskano stosując dawki promieniowania równe 68,3 i 6,2  $kJ/m^2$ , odpowiednio dla *pH* 7 i 10,8.

## Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zanik *o*-PP zachodzi we wszystkich zbadanych metodach. Jednakże wydajności zastosowanych procesów degradacji różnią się znacznie od siebie, na co wpływa rodzaj zastosowanego źródła światła i użytego dodatku.

Najlepsze efekty rozkładu *o*-PP uzyskano dla procesu łączącego w sobie działanie promieniowania UVC i nadtlenu wodoru.

Fotosensybilizowane utlenianie przy wykorzystaniu lampy ksenonowej okazało się procesem najbardziej energochłonnym, przy jednoczesnym niewielkim stopniu redukcji stężenia obiektu badań. Jednakże w przypadku tej metody należy zwrócić uwagę na to, że istnieje możliwość zmniejszenia kosztów prowadzenia tego procesu w wyniku zastosowanie promieniowania słonecznego jako źródła światła, tlenu z powietrza i sensybilizatorów występujących w naturalnych zbiornikach wodnych.

Jednym z istotniejszych parametrów, który ma wpływ na przebieg fotodegradacji *o*-PP jest odczyn środowiska reakcyjnego. W przypadku fotolizy z użyciem lamp UVC i XBO, jak również podczas fotosensybilizowanego utleniania zaobserwowano wzrost szybkości reakcji wraz ze wzrostem *pH*. Natomiast wzrost zasadowości spowodował niewielkie spowolnienie zaawansowanego utleniania *o*-PP w układzie  $H_2O_2/UV$ .

## LITERATURA

Anitescu G. and Tavlarides L. L., 2005. Oxidation of Biphenyl in Supercritical Water: Reaction Kinetics, Key Pathways, and Main Products. *Ind. Eng. Chem. Res.*, nr 44, 1226-1232. DOI: 10.1021/ie049566c

Blasco C., Pico Y., Man'es J., Font G., 2002. Determination of fungicide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, nr 947, 227-235. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00009-2

Bolz U., Hagenmaier H., Körner W., 2001. Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany. *Environ. Pollut.*, nr 115(2), 291-301. DOI: 10.1016/S0269-7491(01)00100-2

Bratkovskaja I., Ivanec R. and Kulys J., 2006. Mediator-Assisted Laccase Catalyzed Oxidation of 4-Hydroxybiphenyl. *Biochemistry (Mosc.)*, nr 5, 550-554. DOI: 10.1134/S0006297906050130

Bratkovskaja I., Vidziunaite R., and Kulys J., 2004. Oxidation of Phenolic Compounds by Peroxidase in the Presence of Soluble Polymers *Biochemistry (Mosc.)*, nr 9, 985 - 992. DOI: 10.1023/B:BIRY.0000043540.87287.80

Broderius, S.J., Kahl, M.D., Høglund, M.D., 1995. Use of joint toxic response to define the primary mode of toxic action for diverse industrial organic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, nr 14 (9), 1591-1605. DOI: 10.1002/etc.5620140920

Campbell C.G., Borglin S.E., Bailey Green F., Grayson A., Wozel E., Stringfellow W.T., 2006. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. *Chemosphere*, 65 1265-1280. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.08.003

Canonica S., Meunier L., von Gunten U., 2008. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res.* 42, 121-128. DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.026

Coelhan M., Yu J.T., Roberts A. L., 2009. Presence of the biocide ortho-phenylphenol in canned soft drinks in the United States and Germany. *Food Chemistry*, nr 112(2), 515-519. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.05.107

Curtis, C., Lima, A., Lozano, S.J., Veith, G.D., 1982. Evaluation of a bacterial bioassay as a method for predicting acute toxicity of organic chemicals to fish. In: Pearson, J.G., Foster, R.B., Bishop, W.E. (Eds.), *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Fifth Conference*, ASTM STP 766. American Society for Testing and Materials, Philadelphia., 170-178.

da Silva M., Esposito E., Moody J. D., Canhos V. P., Cerniglia C. E., 2004. Metabolism of aromatic hydrocarbons by the filamentous fungus *Cyclothyrium* sp. *Chemosphere*, nr 57, 943-952. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.07.051

Dodds E.C., Lawson W.; 1936. Synthetic estrogenic agents without the phenanthrene nucleus, *Nature*, nr 137, (3476), 996. DOI: 10.1038/137996a0.

Esplugas S., Bila D.M., Gustavo L., Krause T., Dezotti M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J Hazard Mater.*, nr 149 (3), 631-642. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.073

Gmurek M., Miller J.S., 2012. Photosensitized oxidation of a water pollutant using sulphonated porphyrin. *Chemical Papers*, 66 (2), 120-128. DOI: 10.2478/s11696-011-0103-5

Jonkers N., Kohler H.P.E., Dammshäuser A., Giger W., 2009. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. *Environ. Poll.*, nr 157, 714-723. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.11.029,

Khodja A.A., Sehilja T., Pilichowski J.F., Boule P., 2001. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, nr 141, 231-239. DOI: 10.1016/S1010-6030(01)00423-3

Krüger T., Long M., Bonefeld-Jørgensen E.C., 2008. Plastic components affect the activation of the aryl hydrocarbon and the androgen receptor. *Toxicology* nr 246, 112-123. DOI: 10.1016/j.tox.2007.12.028

Lin D., Xing B., 2008. Adsorption of Phenolic Compounds by Carbon Nanotubes: Role of Aromaticity and Substitution of Hydroxyl Groups. *Environ. Sci. Technol.* nr 42, 7254-7259. DOI: 10.1021/es801297u

Lindner A. S., Semrau J.D., Adriaens P., 2005. Substituent effects on the oxidation of substituted biphenyl congeners by type II methanotroph strain CSC1. *Arch Microbiol.* nr 183, 266-276. DOI: 10.1007/s00203-005-0769-6

Maxwell S., Yu J., 2000. Selective desulphurisation of dibenzothiophene by a soil bacterium: microbial DBT desulphurization. *Process Biochemistry*, nr 35 551-556. DOI: 10.1016/S0032-9592(99)00102-8

Moody J.D., Doerge D.R., Freeman J.P., Cerniglia C.E., 2002. Degradation of biphenyl by *Mycobacterium* sp. strain PYR-1. *Appl Microbiol Biotechnol.*, nr 58, 364-369. DOI: 10.1007/s00253-001-0878-3

Nunoshiba T., Watanabe E., Takahashi T., Daigaku Y., Ishikawa S., Mochizuki M., Ui A., Enomoto T., Yamamoto K., 2007. Ames test-negative carcinogen, ortho-phenyl phenol, binds tubulin and causes aneuploidy in budding yeast. *Mutat Res.*, nr 617, 90-97. DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2007.01.002

Office of Pesticide Programs, 2000. Pesticide Ecotoxicity Database (formerly: Environmental Effects Database (EEDB)). *Environmental Fate and Effects Division*, USEPA, Washington, DC.

Olak M., Miller J.S., 2011. Zastosowanie pogłębianego utleniania do degradacji 2-fenyllofenolu w środowisku wodnym, w *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska I*, pod red. Teodory M. Traczewskiej, Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2011, 303-316.

Paris F., Balaguer P., Térouanne B., Servant N., Lacoste C., Cravedi J.-P., Nicolas J.-C., Sultan Ch., 2002. Phenylphenols, biphenols, bisphenol-A and 4-tert-octylphenol exhibit  $\alpha$  and  $\beta$  estrogen activities and antiandrogen activ-

- ity in reporter cell lines. *Mol. Cell. Endocrinol.*, nr 193, 43–49. DOI: 10.1016/S0303-7207(02)00094-1
- Ramos, E.U., Vaes, W.H.J., Mayer, P., Hermans, J.L.M., 1999. Algal growth inhibition of *Chlorella pyrenoidosa* by polar narcotic pollutants: toxic cell concentrations and QSAR modeling. *Aquat. Toxicol.*, nr 46, 1–10. DOI: 10.1016/S0166-445X(98)00111-8
- Ramos, E.U., Vermeer, C., Vaes, W.H.J., Hermans, J.L.M., 1998. Acute toxicity of polar narcotics to three aquatic species (*Daphnia magna*, *Poecilia reticulata* and *Lymnaea stagnalis*) and its relation to hydrophobicity. *Chemosphere*, nr 633–650. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00078-2
- Sarakha M, Boule P, Lenoir D.J., 1993. Phototransformation of 2-phenylphenol induced in aqueous solution by excitation of nitrate ions. *Photochem. Photobiol. A*, nr 75, 61-65. DOI: 10.1016/1010-6030(93)80160-B
- Sarakha M., Burrows H., Bolte M., 1996. Selective oxidation of meta- and para-phenylphenol photosensitized by  $[Co(NH_3)_5N_3]^{2+}$  in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, nr 97, 81-86. DOI: 10.1016/1010-6030(96)04313-4
- Sasaki Y.F, Saga A., Akasaka M., Yoshida K., Nishidate E., Quan Su Y., Mztzsusaka N., Tsuda S., 1997. In vivo genotoxicity of ortho-phenylphenol, biphenyl, and thiabenzodazole detected in multiple mouse organs by alkaline single cell gel electroforesis assay. *Mutat Res.*, nr 395, 198-198. DOI: 10.1016/S1383-5718(97)00168-X
- Schultz, T.W., 1987. The use of ionisation constant (pKa) in selecting models of toxicity in phenols. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, nr 14, 178–183. DOI: 10.1016/0147-6513(87)90060-1
- Suzuki J., Sato T., Ito A., Suzuki S., 1990. Mutagen Formation and Nitration by Exposure of Phenylphenols to Sunlight in Water Containing Nitrate or Nitrite Ion Bull. *Environ. Contain. Toxicol.*, nr 45, 516-522. DOI: 10.1007/BF01700623
- Taylor M.R, Harrison P.T.C., 1999. Ecological effects of endocrine disruption: current evidence and research priorities. *Chemosphere*, nr 39, 1237–1248. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00191-5
- Vega D., Agüí L., González-Cortés A., Yáñez-Sedeño P., Pingarrón J.M., 2007. Electrochemical detection of phenolic estrogenic compounds at carbon nanotube-modified electrodes. *Talanta*, nr 71, 1031–1038. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.05.071
- Yu J.T., Bouwer E. J., Coelhan M., 2006. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural Water Management*, nr 86 72-80. DOI: 10.1016/j.agwat.2006.06.015

**Badania przeprowadzono dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu N N523 748540.**

**M. Olak-Kucharczyk i M. Gmurek dziękują za wsparcie finansowe z Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego poprzez projekt „Stypendia wspierające innowacyjne badania doktorantów”.**

## RZETELNOŚĆ W NAUCE

(wg Polskiej Bibliografii Naukowej – portalu gromadzącego informacje dotyczące czasopism naukowych oraz publikacji autorstwa polskich naukowców. Portal ten jest częścią Systemu Informacji o Szkolnictwie Wyższym)

<https://pbn.nauka.gov.pl/>

Rzetelność w nauce stanowi jeden z jej jakościowych fundamentów. Czytelnicy powinni mieć pewność, iż autorzy publikacji w sposób przejrzysty, rzetelny i uczciwy prezentują rezultaty swojej pracy, niezależnie od tego, czy są jej bezpośrednimi autorami, czy też korzystali z pomocy wyspecjalizowanego podmiotu (osoby fizycznej lub prawnej). Dowodem etycznej postawy pracownika naukowego oraz najwyższych standardów redakcyjnych powinna być jawność informacji o podmiotach przyczyniających się do powstania publikacji (wkład merytoryczny, rzeczowy, finansowy etc.), co jest przejawem nie tylko dobrych obyczajów, ale także społecznej odpowiedzialności.

Przykładami przeciwnymi są „ghostwriting” i „guest authorship”. Z „ghostwriting” mamy do czynienia wówczas, gdy ktoś wniósł istotny wkład w powstanie publikacji, bez ujawnienia swojego udziału jako jeden z autorów lub bez wymienienia jego roli w podziękowaniach zamieszczonych w publikacji. Z „guest authorship” („honorary authorship”) mamy do czynienia wówczas, gdy udział autora jest znikomy lub w ogóle nie miał miejsca, a pomimo to jest autorem/współautorem publikacji.

Redakcja czasopisma „INŻYNIERIA I APARATURA CHEMICZNA” informuje, że czyni starania, aby wdrożyć procedurę zabezpieczającą przed zjawiskami nierzetelności w nauce, a wszelkie wykryte przypadki łamania i naruszania zasad etyki obowiązujących w nauce zgodnie z zaleceniami będą demaskowane, włącznie z powiadomieniem odpowiednich podmiotów (jak instytucje zatrudniające autorów, towarzystwa naukowe, stowarzyszenia edytorów naukowych itp.).