

BOŻENA RANKE-RYBICKA, JOLANTA PŁACHTA, DARIUSZ ŻYCIŃSKI

WPLYW ZANIECZYSZCZENIA WÓD
SUBSTANCJAMI POWIERZCHNIOWO-CZYNNYMI
I ŚRODKAMI OCHRONY ROŚLIN NA ORGANIZMY WODNE

EFFECT OF WATER CONTAMINATION WITH SURFACE ACTIVE SUBSTANCES
AND PLANT-PROTECTING AGENST ON AQUATIC ORGANISMS

Z Zakładu Higieny Komunalnej Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
Kierownik: doc. dr hab. S. Maziarka

Przeprowadzono eksperymentalne badania łącznego oddziaływania detergentów ABS i Rokafenolu oraz herbicydów 2,4 D i prometryny na organizmy wodne. Stwierdzono, że obecność w wodzie detergentów wzmacnia działanie toksyczne herbicydów o 10-30%.

Chemizacja współczesnego życia powoduje zaniepokojenie odległymi skutkami działania różnych powszechnie stosowanych substancji. Pozostałości wielu z nich przedostają się do naszego otoczenia, skażając powietrze, wodę, glebę oraz bezpośrednio lub pośrednio żywność. Poważną pozycję wśród tych związków zajmują pestycydy i syntetyczne środki powierzchniowo-czynne.

Spośród środków ochrony roślin ilościowo najczęściej zużywa się herbicydów a wśród nich pochodnych kwasu fenoksyoctowego i pochodnych triazyn [12]. Zagrożenie zdrowia wskutek zanieczyszczenia wody tymi związkami jest marginalne w stosunku do np. żywności czy bezpośredniego kontaktu, jednak nie można tego problemu bagatelizować.

Toksyczność herbicydów, pochodnych 2,4 D dla organizmów waha się w bardzo szerokim zakresie. Np. $LC_{50}-96_h$ dla ryb według różnych autorów wynosi 70–2300 mg/l. Test NOEL wskazuje, że 2,4 D w ilości nawet 50 mg/l nie działa toksycznie na płoć, jednak dla lososiowatych poziom ten wynosi 1 mg/l [2].

Herbicydy triazynowe są bardziej toksyczne niż 2,4 D. Toksyczność ich według różnych autorów dla ryb waha się od 3 do 12 mg/l ($LC_{50}-96_h$) [1].

Detergenty traktowane są jako mało szkodliwe dla zdrowia. Toksyczność ich wyrażona jako LD_{50} dla zwierząt stałocieplnych zawiera się w granicach od kilku do kilkunastu tys. mg/kg masy ciała, niemniej jednak nawet niewielkie ilości, rzędu kilku mg/l wypijanej przez zwierzęta wody przez dłuższy czas, wykazują działalność neurotoksykzną [14]. Organizmy wodne są jednak o wiele bardziej wrażliwe i mogą ginąć, jeśli w wodzie znajdują się detergenty w ilościach nawet poniżej 1 mg/l. Właściwości organoleptyczne wody zmieniają się w niektórych przypadkach przy zawartości 0,2–0,5 mg/l [6].

Z badań wykonywanych w PZH w ubiegłych latach [9] wynikało, że detergenty anionowe w ilościach dopuszczalnych w wodach powierzchniowych były szkodliwe dla zwierzęcych organizmów wodnych.

Również detergenty niejonowe były nieobojętne dla badanych organizmów. Inne niebezpieczeństwo dla środowiska wodnego polegało na masowym rozwoju fitoplanktonu, co uniemożliwia korzystanie z kąpielisk i utrudnia procesy uzdatniania wody w stacjach wodociągowych ujmujących wody powierzchniowe.

Właściwość detergentów, polegająca na zmniejszeniu napięcia powierzchniowego, a tym samym ułatwieniu wnikania substancji toksycznych przez półprzepuszczalne błony komórkowe, może wzmacniać toksyczne działanie innych składników zanieczyszczeń.

Celem niniejszej pracy było ustalenie, w jakim stopniu herbicydy oraz mieszanki herbicydów i substancji powierzchniowo-czynnych wpływają na przeżywalność organizmów wodnych.

MATERIAŁ I METODY

Badania wykonano w warunkach laboratoryjnych, używając dwóch detergentów: anionowego – soli sodowej alkilobenzosulfonianu ABS i niejonowego – Rokafenolu N8P7 produkowanych w Nadodrzańskich Zakładach Przemysłu Organicznego w Brzegu Dolnym. Herbicydami użytymi do badań były: prometryna (99%) – pochodna triazynowa oraz sól sodowa kwasu dwuchlorofenoksyoctowego (2,4 D) produkcji S. Ehrenstorfer, Augsburg.

Organizmami testowymi były:

- rozwielitki (*Crustacea, Cladocera, Daphnia magna Straus*)
- larwy owadów (*Insecta, Diptera, Chironomidae, Chironomus plusus L.*)
- ryby (*Pisces, Poelcidae, Lebistes reticulatus L.*)

Badania wykonano używając krystalizatorów szklanych o poj. 500 ml napełnionych wodą naturalną. Po dodaniu preparatów w każdym naczyniu umieszczono po 10 osobników każdego gatunku. Kontrolę stanowiły organizmy przebywające w wodzie niezanieczyszczonej. Każdy wariant badań powtarzano trzykrotnie.

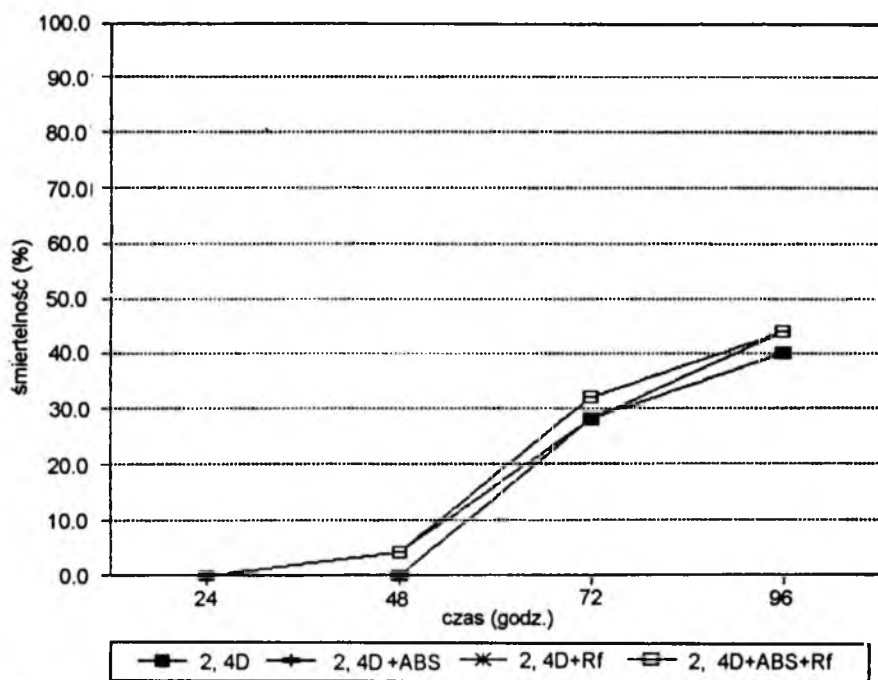
Obserwowano zachowanie się organizmów w ciągu 96 godzin. Badane organizmy poddawano działaniu substancji w zakresie niżej wymienionych stężeń: ABS 1–10, Rokafenol (Rf) 1–20, prometryna (Prom) 0,5–60, sól sodowa 2,4 D 1–320 mg/l. Organizmy poddawano działaniu pojedynczych związków oraz mieszaninie herbicydów i detergentów według schematu: 2,4 D + ABS, 2,4 D + Rf, 2,4 D + ABS + Rf, Prom + ABS, Prom + Rf, Prom + ABS + Rf.

W mieszaninach, stężenia detergentów odpowiadały wartościom dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i ściekach, tzn. ABS – 1 i 5 mg/l oraz Rokafenol – 2 i 10 mg/l.

Ze względu na to, że dopuszczalna zawartość badanych herbicydów jest w Polsce w wodach powierzchniowych nienormowana, stężenia preparatów użytych do badań ustalono na podstawie własnych testów toksyczności oraz zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia (50 mg/l) do niszczenia roślinności wodnej [2].

WYNIKI

Działanie herbicydu soli sodowej 2,4 D na rozwielitki *Daphnia magna* i larwy owadów *Chironomidae* uwidoczniło się już przy zawartości 1 mg/l w ciągu 96 godzin powodując śmierć 10% organizmów.



Ryc. 1. Wpływ łącznego działania 2,4 D i detergentów na śmiertelność *Daphnia magna*
Effect of joint action of 2,4 D and detergents on the mortality of *Daphnia magna*

Ryby *Lebistes reticulatus* reagowały na ten związek dopiero przy zawartości 160 mg/l.

Nie zaobserwowano istotnego wpływu mieszaniny 2,4 D (50 mg/l) i detergentów w stężeniach dopuszczalnych w wodach powierzchniowych w porównaniu z działaniem pojedynczych związków na skorupiaki i ryby (ryc. 1).

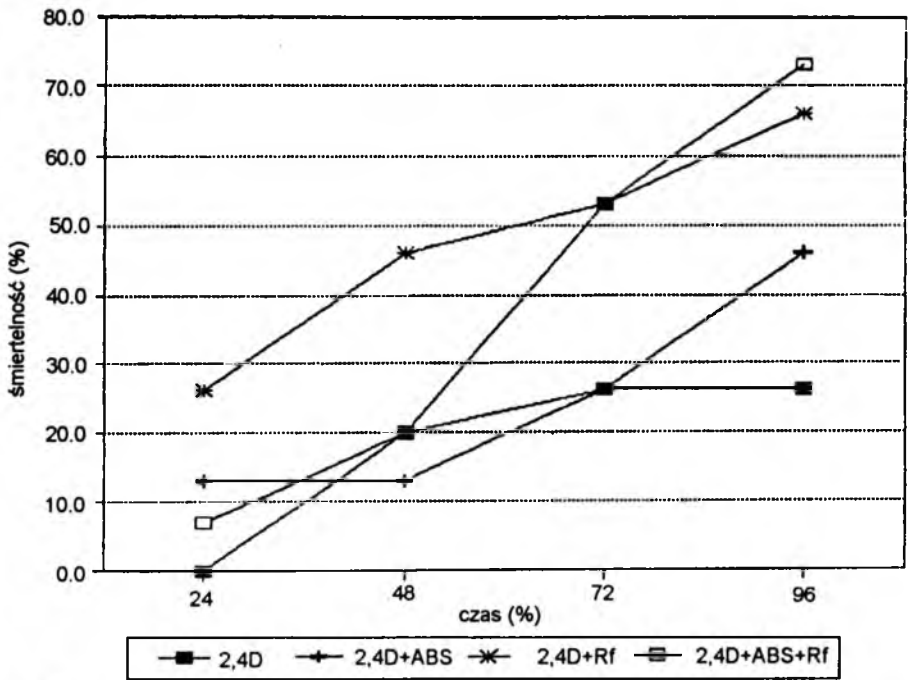
W stosunku do larw *Chironomidae* szkodliwe działanie 2,4 D wspomagali detergenty. W najmniejszym stopniu niejonowy Rokafenol – o około 18%, w największym mieszanina Rokafenolu i ABS. Śmiertelność wzrastała o ponad 40% (ryc. 2).

Prometryna w znacznie większym stopniu działała na bezkręgowce niż 2,4 D. Przy zawartości w wodzie 1 mg/l powodowała śmierć 44% rozwielitek i 46% larw owadów (ryc. 3 i 4).

Ryby nie reagowały na ten związek nawet przy jego stężeniu w wodzie wynoszącym 2 mg/l. Natomiast wszystkie badane organizmy ginęły w 100% przy stężeniu prometryny – 10 mg/l.

Prometryna w stężeniu 2 mg/l obojętna dla ryb nie była już dla nich bezpieczna, gdy w wodzie znajdowały się detergenty. Śmiertelność ryb po 96 godzinach osiągała 33%.

Obecność pojedynczych detergentów oraz ich mieszaniny w wodzie wzmagala w znacznym stopniu działanie toksyczne prometryny w stosunku do użytych w badaniach bezkręgowców.



Ryc. 2. Wpływ łącznego działania 2,4 D i detergentów na śmiertelność *Chironomus plumosus*
Effect of joint action of 2,4 D and detergents on the mortality of *Chironomus plumosus*

OMÓWIENIE WYNIKÓW

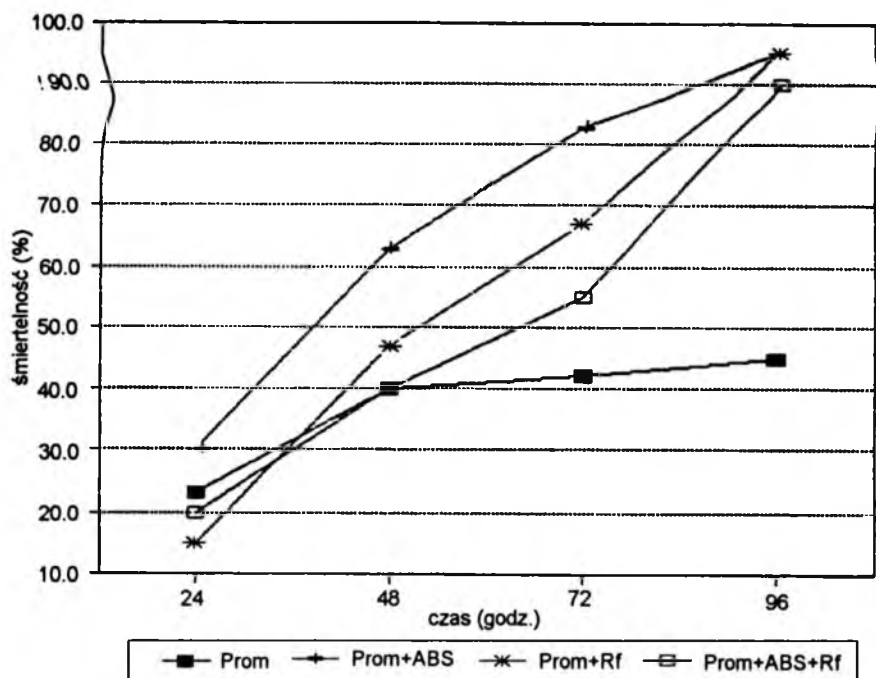
Poziom zanieczyszczenia wód powierzchniowych na terenie kraju herbicydami i detergentami jest trudny do oceny. Metody badań są niejednolite a monitoring wód w tym zakresie jest dopiero opracowywany [12]. Systematyczne badania poziomu zanieczyszczenia wód powierzchniowych użytymi do badań w niniejszej pracy herbicydami, tzn. 2,4 D i związkami triazynowymi prowadzone były przez IMGW, Oddział w Gdańsku [16].

Badania wykazały, że zawartość herbicydów triazynowych nie wskazuje na występowanie zagrożenia ekosystemów tymi związkami.

Wykrywane sporadycznie wysokie stężenia 2,4 D (10 $\mu\text{g/l}$), ze względu na stosunkowo szybki ich rozkład, nie stanowią poważnego zagrożenia dla środowiska wodnego. Nie należy jednak zapominać, że nieznaną jest w pełni wpływ na środowisko wodne ich metabolitów zwłaszcza w obecności innych substancji w tym detergentów.

O ile herbicydy nie stanowią poważnego niebezpieczeństwa zanieczyszczenia wody, problem może stanowić jej skażenie środkami powierzchniowo czynnymi. W tab. I przedstawiono najwyższe dopuszczalne stężenia detergentów i herbicydów w wodzie i ściekach.

Wykrywana w wodach powierzchniowych zawartość detergentów anionowych wahała się od 0,0 do 2,64 mg/l a jest to stężenie znacznie przekraczające dopuszczalne



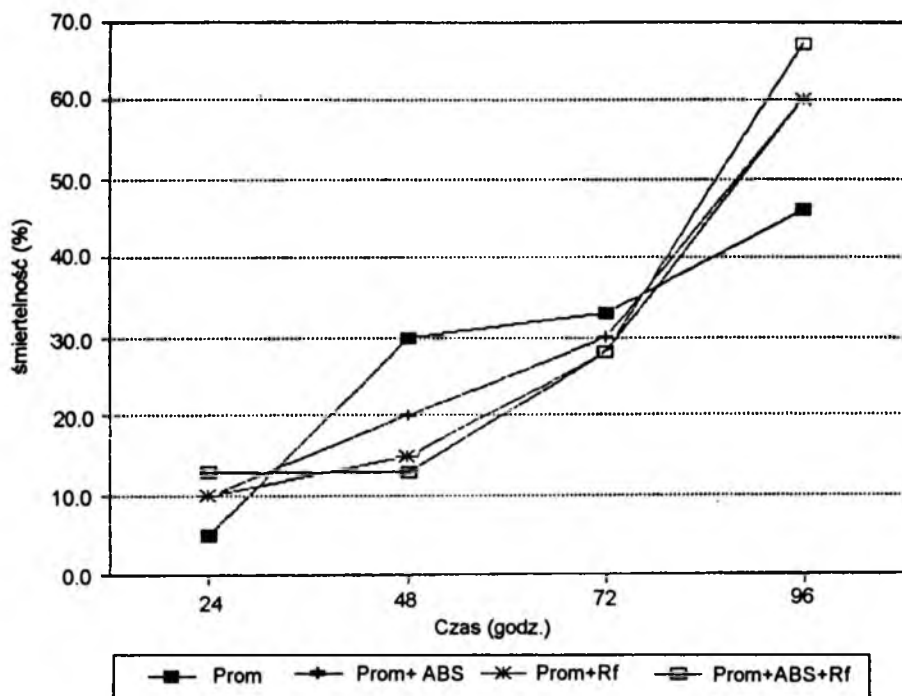
Ryc. 3. Wpływ łącznego działania prometryny i detergentów na śmiertelność *Daphnia magna*

Effect of joint action of promethrin and detergents on the mortality of *Daphnia magna*

Tabela I. Najwyższe dopuszczalne stężenia detergentów i herbicydów w ściekach, wodach powierzchniowych i w wodzie do picia w Polsce (Dz.U. Nr 116, 1991, Dz.U. Nr 35, 1990) (mg/l).
Highest permissible concentrations of detergents and herbicides in sewage waters, surface waters and in drinking water in Poland.

Rodzaj substancji	Ścieki	Woda powierzchniowa			Woda do picia
		I klasa	II klasa	III klasa	
Detergenty					
anionowe	5,0	≤0,2	≤0,5	≤1,0	0,2
niejonowe	10,0	≤0,5	≤1,0	≤2,0	0,2
kationowe	n.n.*	n.n.	n.n.	n.n.	0,1
Herbicydy					
symazyna	n.n.	n.n. 0,003*** 0,01****	n.n.	n.n.	0,002**
atrazyna	n.n.	n.n. 0,001***	n.n.	n.n.	0,002**
prometryna	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4D	n.n.	n.n. 0,004**** 0,008****	n.n.	n.n.	0,05 0,03**

* - n.n. - nienormowane; ** - Zalecenia WHO [15]; *** - Propozycja Zakładu Wód w Gdańsku [12]
**** - Zalecenia Amerykańskiej Akademii Nauk [cyt. za 12]



Ryc. 4. Wpływ łącznego działania prometryny i detergentów na śmiertelność *Chironomus plumosus*

Effect of joint action of promethrin and detergents on the mortality of *Chironomus plumosus*

normatywy [6, 8, 10, 11, 13]. Najwyższe ilości detergentów stwierdzono u ujścia Wisły [3]. Wykrywane w znacznie niższych stężeniach detergenty niejonowe [5] na ogół nie przekraczają dopuszczalnych normatywów. Jednakże ze względu na ich trwałość i powolną biodegradację mogą być przyczyną zachwiania równowagi ekosystemów wodnych.

Rozpatrując poziom zanieczyszczenia wód herbicydami i detergentami w świetle dopuszczalnych normatywów, poza nielicznymi przypadkami, można wnioskować, że nie stanowią one zagrożenia w przypadku, gdyby występowały pojedynczo. Niemniej jednak, z wykonanych w niniejszej pracy wynika, że obecność w wodzie detergentów, nawet w ilościach nieprzekraczających stężeń dopuszczalnych dla wód powierzchniowych, wzmacnia działanie herbicydów a zwłaszcza prometryny.

WNIOSKI

Przedstawiona praca pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

1. Detergenty aninowe w stężeniu dopuszczalnym dla III klasy wód powierzchniowych w znacznym stopniu wspomagają szkodliwe działanie herbicydów na organizmy wodne.

2. Anionoaktywny alkilobenzosulfonian (ABS) w większym stopniu wpływa na szkodliwe działanie prometryny niż ta toksyczność 2,4 D dla organizmów wodnych.

3. Detergenty niejonowe w mniejszym stopniu zwiększają szkodliwość herbicydów niż detergenty anionowe lub ich mieszanina.

B. Ranke-Rybicka, J. Płachta, D. Życiński

EFFECT OF WATER CONTAMINATION WITH SURFACE ACTIVE SUBSTANCES AND PLANT-PROTECTING AGENTS ON AQUATIC ORGANISMS

Summary

The purpose of the study was establishing in what degree the presence of surface-active substances affects the influence of herbicides present in surface waters on aquatic organisms.

The study was carried out under laboratory conditions using as herbicides promethrin (triazine group) and dichlorophenoxy-acetate sodium (2,4 D), and detergents – sodium alkylsulfonate ABS and non-ionic detergent Rokafenol N8P7.

The effect of these substances was studied on the test organisms from own cultures – *Daphnia magna* Straus, larvae of insects *Chironomus plumosus* L, and young fish *Lebistes reticulatus*.

The study showed that promethrin was the herbicide with stronger action on the studied organisms than 2,4 D. The presence of single detergents and their mixtures increased promethrin effects by 10–13% on the testes invertebrates even in concentrations permitted in surface waters. The toxic effect of the herbicide 2,4 D was potentiated by detergents in much higher concentrations, exceeding the permitted values. Contamination of surface waters with detergents may endanger the trophic chain of aquatic biocenoses.

PIŚMIENNICTWO

1. Bank danych Zakładu Toksykologii Środowiskowej PZH. – 2. 2,4 Dichlorophenoxyacetic (2,4 D). Environmental Aspects. Environmental Health Criteria. World Health Organization, Genewa, 1989, 1–92. – 3. *Drewa G.* i inn.: Seasonal changes in the level of detergents in the brackish water of the Dead Vistula and the Bay of Gdańsk. *Morent. Julk. Havst.*, 1975, 239, 28. – 4. *Fisher W.H., Gode P.*: Die Prüfung von Chemicalien und Toxizität gegenüber Kleinkrebsen (*Daphnia magna*). *Vom Vasser*, 1977, 48, 247. – 5. *Gancarz W.*: Oznaczanie niejonowych związków powierzchniowo-czynnych w wodzie. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, 1979. – 6. *Łuczak J.*: Informacja dotycząca zanieczyszczenia wód detergentami w latach 1976–1977. Materiały niepublikowane. – 7. *Łuczak J., Ranke-Rybicka B.*: Wpływ detergentów na jakość wody w aspekcie sanitarnym. *Roczn. PZH*, 1989, 30, 5, 491. – 8. *Płachta J., Ranke-Rybicka B.*: Zanieczyszczenie wód substancjami powierzchniowo-czynnymi. Zagadnienia medycyny środowiskowej. Zeszyt 3. Materiały z posiedzenia naukowego PZH, Warszawa, 1992, 39. – 9. *Maziarka S.*: Medycyna środowiskowa, w: *Medycyna kliniczna i środowiskowa. Cz. IV. Centrum Kształcenia Podyplomowego*, Warszawa, 1990, 90. – 10. *Stachanowicz K.*: Jakość wód ujmowanych ze zbiornika Czaniec. *GWiTS*, 1991, 1, 21.
11. Stan czystości rzek, jezior i Bałtyku. *PIOS, Biblioteka monitoringu środowiska*, Warszawa, 1992, 20–37. – 12. *Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych. PIOS, Biblioteka monitoringu środowiska*, Warszawa, 1993, 21, 35–36. – 13. *Szarejko N., Bogacka T.*: Detergenty anionowe w wodzie dolnej Wisły. *Gospodarka wodna*, 1988, 6, 136. – 14. *Szuliński S.*: Działanie neurotropowe detergentów podawanych przewlekle z wodą do picia. *Zagadnienia medycyny środowiskowej. Zeszyt 4. Materiały z posiedzenia naukowego. PZH*, Warszawa, 1993, 32. – 15. *World Health Organization. Guidelines for Drinking-Water Quality. Recommendations*, 1993, 176. – 16. *Żelechowska A., Makowski Z.*: Pestycydy w wodach rzek o zlewniach rolniczych zasilających Zatokę Gdańską. *GWiTS*, 1990, 2–3, 35.