

TERESA BOGACKA, ZBIGNIEW MAKOWSKI, ROMUALD CEGLARSKI

## ROZKŁAD CHLOROFENOLI W ŚRODOWISKU WODNYM

### DISTRIBUTION OF CHLOROPHENOLS IN WATER ENVIRONMENT

Zakład Ochrony Wód Przymorza  
Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Gdańsku  
80-252 Gdańsk – Wrzeszcz, ul. Jaśkowa Dolina 29  
Kierownik: doc. dr inż. T. Bogacka

*Wyznaczono dynamikę i kinetykę rozkładu chlorofenoli (2,4-DCF; 2,6-DCF; 2,4,5-TCF; 2,3,6-TCF, 2,4,6-TCF; 2,3,4,6-TeCF i PCF) w warunkach modelowych, symulujących środowisko wody rzecznej i destylowanej oraz ekosystemu wodnego. Szybkość rozkładu badano w zależności od stężenia początkowego chlorofenoli, temperatury, zdolności adaptacyjnych mikroflory do środowiska tych związków oraz właściwości kumulacyjnych.*

Chlorofenole dostają się do środowiska w tym do wód powierzchniowych w trakcie procesów chlorowania, produkcji i stosowania pestycydów oraz spalania materiałów zawierających chlor.

W aspekcie ochrony środowiska ważne są chlorofenole: 2-chlorofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,5-trichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol, tetrachlorofenole i pentachlorofenol. Ten ostatni jest najbardziej toksyczny spośród ww. substancji. W wyniku jego działania następują śnięcia ryb i zasadnicze straty w biocenozie. Wpływa on toksycznie na zwierzęta domowe i ludzi. Ponadto dochodzi do bioakumulacji jego w organizmach wodnych. Stosowanie pentachlorofenolu (PCF) do konserwacji drewna jest źródłem zagrożenia dla człowieka. PCF jest wszędzie obecny w środowisku. Stwierdzono jego obecność w wodach rzecznych, przemysłowych, żywności, w krwi, moczu i tłuszczu ludzi nie mających kontaktu profesjonalnie z tym związkiem. Chroniczna toksyczność dla człowieka nie została w pełni udokumentowana [12]. Stwierdzono wpływ małych dawek PCF na przebieg funkcji organizmu ludzkiego i przemiany biochemiczne [16]. Stopień toksyczności jest zależny od lipofilności i pH środowiska [11].

Toksyczność ostra chlorofenoli w stosunku do organizmów wodnych wahała się od 0,04 do 11,8 mg/l [1,13].

Według danych ośrodków amerykańskich biodegradacja chlorofenoli w warunkach aerobowych przebiegała różnie dla poszczególnych związków.

Szybkość rozkładu fotolitycznego pentachlorofenolu w podpowierzchniowej warstwie wodnej wynosiła  $0,46d^{-1}$  [14]. Pstrąg tęczy eksponowany w  $0,02\mu g/l$  wodnego roztworu pentachlorofenolu szybko pobierał ten związek i kumulował po 24 godzinach ekspozycji w wątrobie, krwi, tłuszczu i mięśniach w ilościach odpowiednio 16; 6,5; 6,0 i  $1,0 \mu g/g$  [9]. Inne badania wykazały ujemny wpływ pentachlorofenolu na faunę

Tabela I. Biodegradacja chlorofenoli w warunkach aerobowych wg danych amerykańskich (14).  
Chlorophenol biodegradation under aerobic condition (according to the USA data).

Związek	Stała szybkości procesu rozkładu zgodnie z reakcją kinetyczną I stopnia [ $d^{-1}$ ]	Czas półrozkładu [d]	Środowisko
2,4-dichlorofenol	0,5	1,4	osad czynny
pentachlorofenol	0,1	7	woda jeziorna
4-chlorofenol	0,011–0,016	43–63	woda rzeczna
2-chlorofenol	1; 0,3	0,7	osad czynny

[17–18] oraz ryby [22]. Biodegradację PCF badano w wodach gruntowych w aspekcie ich usuwania z wody za pomocą różnych mikroorganizmów gleby. Związek ten nie był usuwany przez badane mikroorganizmy [15]. W przeciwieństwie do środowiska osadu czynnego chlorofenole trudno ulegają rozkładowi mikrobiologicznemu w warunkach wód naturalnych [14] i są wykrywane po długim czasie [10, 21]. Zawartość chlorofenoli w wodach powierzchniowych i w wodach do picia jest rzędu 0,1–2  $\mu\text{g/l}$ . Według informacji toksykologicznych WHO poziom chlorofenoli 5–10  $\mu\text{g/l}$  może być niebezpieczny z uwagi na właściwości kancerogenne niektórych chlorofenoli. Według danych tej organizacji próg zapachowy 2,4,6 – trichlorofenolu jest niski i wynosi 2  $\mu\text{g/l}$  [21], zaś dopuszczalne stężenia dla wód pitnych kształtują się następująco: pentachlorofenol – 10  $\mu\text{g/l}$  [19,20] oraz 2,4,6 – trichlorofenol – 30  $\mu\text{g/l}$  [23] i 0,1  $\mu\text{g/l}$  [19] przy czym pierwszy związek (stężenie 10  $\mu\text{g/l}$ ) jest uwzględniony także w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej określającym warunki jakim powinna odpowiadać woda do picia w kraju [2]. Pentachlorofenol jest umieszczony na tzw. „czerwonych listach” substancji szkodliwych dla środowiska.

Niniejsza praca jest kontynuacją badań rozkładu zanieczyszczeń w środowisku wodnym wykonywanych w Zakładzie od 1976 roku [2–8]. Celem jej było wyznaczenie dynamiki i kinetyki rozkładu wybranych chlorofenoli w warunkach wody rzecznej i destylowanej oraz ekosystemu wodnego. Przedmiotem badań były dwie grupy chlorofenoli:

- pochodzenia punktowego: 2,4-dichlorofenol, 2,6-dichlorofenol, 2,4,5-trichlorofenol i 2,3,6-trichlorofenol,
- pochodzenia obszarowego: 2,4,6-trichlorofenol, 2,3,4,6-tetrachlorofenol i pentachlorofenol.

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badane związki:

- 2,4-dichlorofenol –  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  – 2,4 DCF
  - 2,6-dichlorofenol –  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  – 2,6 DCF
  - 2,4,5-trichlorofenol –  $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  – 2,4,5 TCF
  - 2,3,6-trichlorofenol –  $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  – 2,3,6 TCF
  - 2,4,6-trichlorofenol –  $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  – 2,4,6 TCF
  - 2,3,4,5-trichlorofenol –  $\text{Cl}_4\text{C}_6\text{HOH}$  – 2,3,4,5 TeCF
  - pentachlorofenol –  $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OH}$  – PCF
- Systemy modelowe stosowane w badaniach:

„Model rzeki” – woda rzeczna średnio zanieczyszczona, BZT<sub>5</sub> około 2 mg O<sub>2</sub>/l, pobrana w lecie i przechowywana w akwarium oświetlonym, ze stałym mieszanym, uzupełnianym po każdorazowym poborze.

Laboratoryjny model ekosystemu wodnego w warunkach dynamicznych – woda uzdatniona na filtrze węglowym. Wprowadzono następujące organizmy wodne: rzęsa (*Lemna minor*), moczarka kanadyjska (*Eloдея canadensis*), rozwielitka (*Daphnia magna*), ślimaki (*Physa fontinalis*), gupiki (*Lebistes reticulatus*).

### Metodyka

#### Model rzeki

Wodę rzeczną umieszczano w butlach o pojemności 11 l, mieszano ją mieszađłami wolnobrotowymi zapewniając turbulencję zbliżoną do występującej w rzekach. Butle oświetlano światłem jarzeniowym o natężeniu 2000 luksów z cyklem świetlnym 8/16 h. Do wody dodawano chlorofenoli o wybranych stężeniach 10 i 50 µg/l. Jedna butla stanowiła kontrolę. Po obniżeniu się zawartości badanej substancji do poziomu około 10% stężenia początkowego ponownie dodawano chlorofenol do pozostałej wody w butli i kontynuowano test biodegradacji przez mikroflorę zaadaptowaną. Oznaczanie chlorofenoli prowadzono w określonych odstępach czasowych metodą chromatografii gazowej [13]. Badania prowadzono w temperaturze około 20°C i 7°C oraz na wodzie destylowanej. Wykonano po 1 – 2 serii badań dla każdego stężenia.

#### Laboratoryjny model ekosystemu wodnego w warunkach dynamicznych.

Do każdego akwarium o pojemności 7,0 l wprowadzono organizmy wodne wyszczególnione powyżej. Do badań stosowano 5 akwariów przeznaczając jedno z nich na próbę kontrolną, zaś pozostałych wprowadzono badaną substancję w stężeniach 10 i 50mg/l. Codziennie przygotowywano świeże roztwory badanych związków, dokonując wymiany raz na dobę objętości akwarium (7,0l) za pomocą pompki dozującej. Każdego dnia sprawdzano zachowanie się ryb, rozwielitek i ślimaków oraz oznaczano zawartość chlorofenoli w wodach dopływających i odpływających z akwariów.

Po 20 dniach doświadczeń przeprowadzono badania:

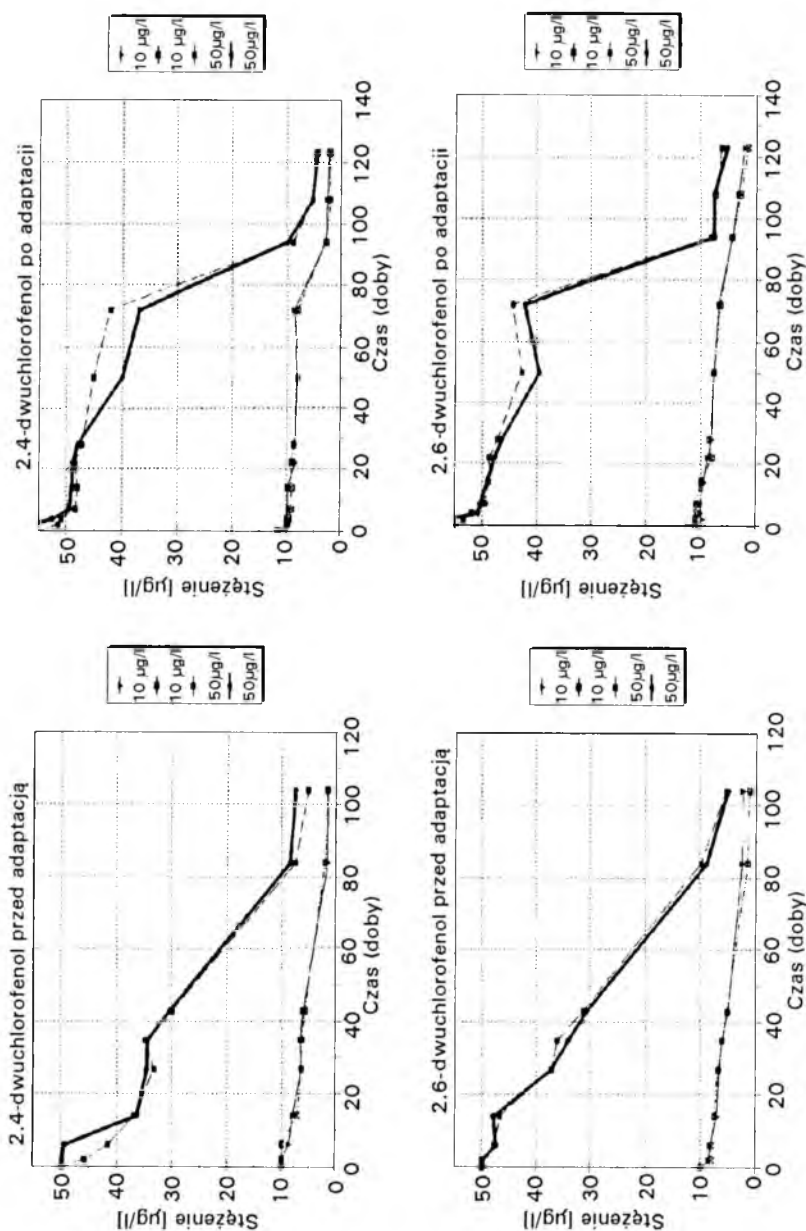
- stanu fizjologicznego roślin (mikroskopowe oględziny, pomiary przyrostu masy i zawartości chlorofilu),
- stanu fizjologicznego zwierząt (przeżywalność, biomasa i mikroskopowa ocena kondycji osobników),
- zawartości chlorofenoli w poszczególnych elementach ekosystemu (piasek, rośliny, zwierzęta).

Chlorofenole oznaczano w powyższym materiale metodą chromatografii gazowej [13].

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki rozkładu chlorofenoli w wodzie rzecznej w temperaturze około 20°C podobnie jak w wodzie destylowanej wskazują na znaczną trwałość tych związków. W doświadczeniach przed adaptacją w wodzie rzecznej po 104 dniach utrzymywało się jeszcze 13–23% substancji czynnej, zaś w wodzie destylowanej po 75 dobach 7–15%. Po adaptacji mikroflory rzecznej do środowiska chlorofenoli rozkład zachodził z reguły szybciej (Ryc. 1–2), zaś obniżenie temperatury do około 6°C wpływało na zmniejszenie szybkości procesu degradacji tych związków, po 119 dniach wykrywano pozostałości chlorofenoli na poziomie 11–19% stężenia początkowego.

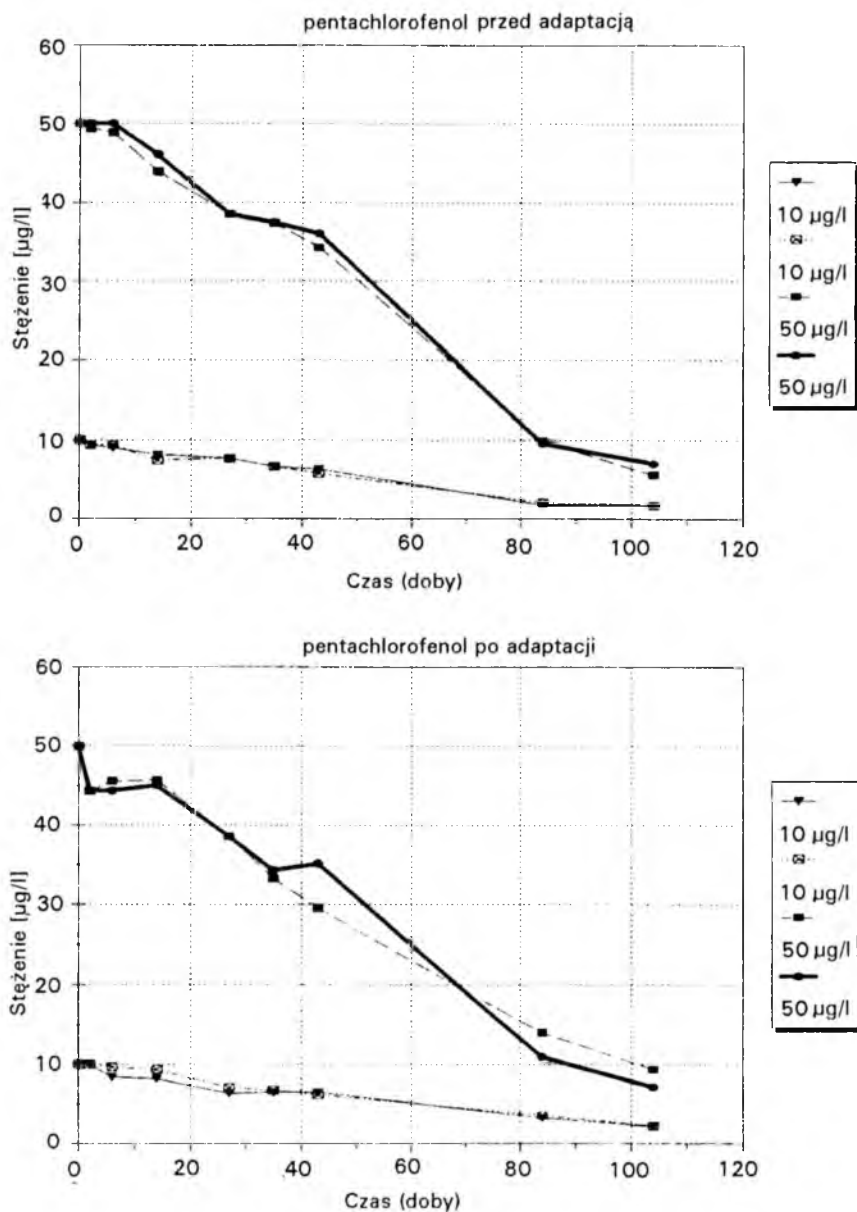
Dynamik zanikania chlorofenoli przedstawiona przykładowo na ryc. 1 potwierdza wykładniczy przebieg procesu rozkładu.



Ryc. 1 Dynamika zanikania 2,4- i 2,6-dichlorofenoli w wodzie rzecznej. Model rzeki, średnia temperatura  $\sim 20^{\circ}$ .

Dynamics of decay of 2,4- and 2,6-dichlorophenols in river water. River model, average temperature  $\sim 20^{\circ}$

W celu wyznaczenia kinetyki procesu rozkładu wynik badań poddano analizie statystycznej wyznaczając współzależność między stężeniem badanego związku i czasem trwania doświadczenia. Obliczono dla badanych stężeń współczynniki korelacji oraz



Ryc 2. Dynamika zanikania pentachlorofenolu w wodzie rzecznej. Model rzeki, średnia temperatura  $\sim 20^\circ$ .

Dynamics of decay of pentachlorophenol in river water. River model, average temperature  $\sim 20^\circ$ .

sprawdzono jej istotność. Statystycznie znamiennej korelacji ( $R = 0,93 \div 0,99$ ) przy prawdopodobieństwie  $t_0 > t_1$  powyżej 99% upoważniała do obliczenia czasów półrozkładu z równania kinetycznego I rzędu.

Tabela II. Współczynniki korelacji oraz parametry kinetyczne reakcji zanikania chlorofenoli w wodzie destylowanej, Model rzeki, średnia temperatura ~ 20°C,  
Correlation coefficients and kinetic parameters of the degradation process of chlorophenols in distilled waters, River model, average temperature ~20°C,

Stężenie [mg/l]	Ilość pomiarów	Współczynnik korelacji	$P(T_d > t_t)$	$k_{sr}$ [1/d]	K [1/d]	$t_{50}$ d
<b>2,4 dichlorofenol</b>						
10	24	-0,9842	>99,99	0,00638	0,01467	47,25
50	24	-0,9533	>99,99	0,00825	0,01897	36,53
<b>2,6 dichlorofenol</b>						
10	24	-0,9795	>99,99	0,00705	0,01621	42,76
50	24	-0,9667	>99,99	0,00823	0,01894	36,60
<b>2,4,5 trichlorofenol</b>						
10	24	-0,9794	>99,99	0,00727	0,01671	41,41
50	24	-0,9623	>99,99	0,00776	0,01784	38,86
<b>2,3,6 trichlorofenol</b>						
10	24	-0,9658	>99,99	0,00663	0,01524	45,48
50	24	-0,9673	>99,99	0,00701	0,01613	42,96
<b>2,4,6 trichlorofenol</b>						
10	24	-0,9833	>99,99	0,00665	0,01529	45,34
50	24	-0,9599	>99,99	0,00747	0,01719	40,32
<b>2,3,4,6 tetrachlorofenol</b>						
10	24	-0,9628	>99,99	0,00717	0,01649	42,03
50	24	-0,9603	>99,99	0,00712	0,01638	42,32
<b>pentachlorofenol</b>						
10	24	-0,9688	>99,99	0,00738	0,01697	40,85
50	24	-0,9531	>99,99	0,00731	0,01681	41,22

P – prawdopodobieństwo

$t_d$  – wartość doświadczalna

$t_t$  – wartość graniczna odczytana z tablic *t-Studenta*

$k_{sr}$  – średnie nachylenie prostej

K – stała szybkości rozkładu

$t_{50}$  – czas półrozkładu

probability

experimental value

boundary value from *t-Student* tables

average slope of a curve

reaction rate constant degradation

half-time degradation

Uśrednione czasy półrozkładu (doby) w zależności od stężenia początkowego i modelu podano w tabeli V.

Tabela III. Współczynniki korelacji oraz parametry kinetyczne reakcji. Model rzeki, średnia temperatura  $\sim 20^{\circ}\text{C}$ .  
Correlation coefficients and kinetic parameters of degradation process in river water. River model, average temperature  $\sim 20^{\circ}\text{C}$ .

Stężenie [mg/l]	Ilość pomiarów	Współczynnik korelacji	$P(t_d > t_i)$	$k_{sr}$ [1/d]	K [1/d]	$t_{50}$ d
<b>2,4 dichlorofenol przed adaptacją</b>						
10	18	-0,9783	>99,99	0,00600	0,01380	50,24
50	18	-0,9784	>99,99	0,00753	0,01731	40,05
<b>po adaptacji</b>						
11,50	24	-0,9424	>99,99	0,00910	0,02092	33,13
56,25	24	-0,9538	>99,99	0,00613	0,01411	49,14
<b>2,6 dichlorofenol przed adaptacją</b>						
10	18	-0,9723	>99,99	0,01278	0,02940	23,58
50	18	-0,9745	>99,99	0,00472	0,01085	63,87
<b>po adaptacji</b>						
11,63	24	-0,9729	>99,99	0,00651	0,01498	46,26
55,08	24	-0,9425	>99,99	0,00470	0,01082	64,08
<b>2,4,5-trichlorofenol przed adaptacją</b>						
10	18	-0,9819	>99,99	0,00759	0,01746	39,70
50	18	-0,9787	>99,99	0,00395	0,00909	76,27
<b>po adaptacji</b>						
11,84	24	-0,9648	>99,99	0,01211	0,02784	24,89
57,58	24	-0,9545	>99,99	0,00654	0,01503	46,11
<b>2,3,6-trichlorofenol przed adaptacją</b>						
10	18	-0,9809	>99,99	0,00496	0,01141	60,76
50	18	-0,9830	>99,99	0,00569	0,01308	76,27
<b>po adaptacji</b>						
11,52	24	-0,9828	>99,99	0,00579	0,01332	52,03
60,49	24	-0,9429	>99,99	0,00975	0,02243	30,09
<b>2,4,6-trichlorofenol przed adaptacją</b>						
10	18	-0,9759	>99,99	0,00392	0,00901	76,92
50	18	-0,9848	>99,99	0,00576	0,01326	52,29
<b>po adaptacji</b>						
12,28	24	-0,9776	>99,99	0,00633	0,01456	47,59
58,04	24	-0,9556	>99,99	0,00822	0,01891	36,65
<b>2,3,4,6-tetrachlorofenol przed adaptacją</b>						
10	18	-0,9796	>99,99	0,00498	0,01145	60,56
50	18	-0,9876	>99,99	0,00818	0,01880	36,86

<b>po adaptacji</b>						
12,21	24	-0,9787	>99,99	0,00676	0,01554	44,60
58,22	24	-0,9644	>99,99	0,00836	0,01923	36,05
<b>pentachlorofenol przed adaptacją</b>						
10	18	-0,9868	>99,99	0,00715	0,01643	42,18
50	18	-0,9916	>99,99	0,00422	0,00972	71,33
<b>po adaptacji</b>						
11,73	24	-0,9718	>99,99	0,00964	0,02216	31,28
56,30	24	-0,9285	>99,99	0,00705	0,01621	42,75

P – prawdopodobieństwo

$t_d$  – wartość doświadczalna

$t_t$  – wartość graniczna odczytana z tablic *t-Studenta*

$k_{sr}$  – średnie nachylenie prostej

K – stała szybkości rozkładu

$t_{50}$  – czas półrozkładu

probability

experimental value

boundary value from *t-Student* tables

average slope of a curve

reaction rate constant degradation

half-time degradation

Tabela IV. Współczynniki korelacji oraz parametry kinetyczne reakcji zanikania chlorofenyli w wodzie rzecznej. Model rzeki, średnia temperatura  $\sim 7^\circ\text{C}$ .  
Correlation coefficients and kinetic parameters of the degradation of chlorophenols in river water. River model, average temperature  $\sim 7^\circ\text{C}$ .

Stężenie [mg/l]	Ilość pomiarów	Współczynnik korelacji	P( $t_d > t_t$ )	$k_{sr}$ , [1/d]	K [1/d]	$t_{50}$ d
<b>2,4-dichlorofenol przed adaptacją</b>						
10	10	-0,9810	>99,99	0,00248	0,00653	106,19
50	20	-0,9798	>99,99	0,00383	0,00882	78,61
<b>po adaptacji</b>						
11,98	11	-0,9701	>99,99	0,01195	0,02748	25,22
57,37	21	-0,9807	>99,99	0,00590	0,01357	51,06
<b>2,6-dichlorofenol przed adaptacją</b>						
10	10	-0,9875	>99,99	0,00493	0,01135	61,08
50	20	-0,9800	>99,99	0,00287	0,00660	104,97
<b>po adaptacji</b>						
11,1	11	-0,9508	>99,99	0,00390	0,00896	77,36
58,38	21	-0,9817	>99,99	0,00755	0,01737	39,91
<b>2,4,5-trichlorofenol przed adaptacją</b>						
10	10	-0,9810	>99,99	0,00323	0,00743	93,28
50	20	-0,9874	>99,99	0,00356	0,00819	84,68
<b>po adaptacji</b>						
11,39	11	-0,9543	>99,99	0,00981	0,02257	30,71
56,68	21	-0,9912	>99,99	0,00731	0,01680	41,25



<b>2,3,6-trichlorofenol przed adaptacją</b>						
10	10	-0,9801	>99,99	0,00313	0,00720	96,28
50	20	-0,9838	>99,99	0,00293	0,00674	102,84
<b>po adaptacji</b>						
11,94	11	-0,9563	>99,99	0,00997	0,02292	30,24
58	21	-0,9928	>99,99	0,00763	0,01756	39,48
<b>2,4,6-trichlorofenol przed adaptacją</b>						
10	10	-0,9681	>99,99	0,00266	0,00611	113,47
50	20	-0,9842	>99,99	0,00304	0,00699	99,16
<b>po adaptacji</b>						
11,86	11	-0,9486	>99,99	0,00578	0,01329	52,15
57,795	21	-0,9862	>99,99	0,00708	0,01628	42,58
<b>2,3,4,6-tetrachlorofenol przed adaptacją</b>						
10	10	-0,9582	>99,99	0,00392	0,00902	76,83
50	20	-0,9907	>99,99	0,00347	0,00798	86,88
<b>po adaptacji</b>						
11,67	11	-0,9559	>99,99	0,00776	0,01784	38,86
56,245	21	0,9925	>99,99	0,00600	0,01381	50,20
<b>pentachlorofenol przed adaptacją</b>						
10	10	-0,9668	>99,99	0,00339	0,00780	88,85
50	20	-0,9846	>99,99	0,00341	0,00784	88,45
<b>po adaptacji</b>						
11,34	11	-0,9599	>99,99	0,00908	0,02088	33,19
58,49	21	-0,9878	>99,99	0,00754	0,01735	39,96

P, – prawdopodobieństwo

$t_d$  – wartość doświadczalna

$t_t$  – wartość graniczna odczytana z tablic *t-Studenta*

$k_{sr}$  – średnie nachylenia prostej

K – stała szybkości rozkładu

$t_{50}$  – czas półrozkładu

probability

experimental value

boundary value from *t-Student* tables

average slope of a curve

reaction rate constant of degradation

half-time of degradation

Z powyższego zestawienia widać, że brak jest wyraźnej zależności pomiędzy badanym związkami, a jego budową chemiczną, stężeniem początkowym oraz rodzajem modelu. W ostatnim przypadku nie zauważono wpływu mikroflory wody rzecznej na szybkość rozkładu chlorofenoli (tab. II). Natomiast widoczne jest wyraźne hamowanie procesu rozkładu przez obniżenie temperatury; czasy półrozkładu większości chlorofenoli wzrosły nawet ponad dwukrotnie (tab. III). Rozrzut wyników w poszczególnych seriach badań był na poziomie błędów metody i wahał się od 0,3% do 20%, z wyjątkiem dwóch przypadków.

Stwierdzona szybkość badanych chlorofenoli w wodzie rzecznej (czasy półrozkładu: 44 – 77 doby) jest na podobnym poziomie jak w badaniach ośrodków amerykańskich

Tabela V. Średnie czasy półrozkładu chlorofenoli w badanych warunkach.  
Average half-time of chlorophenols degradation in investigated condition.

Związek	Woda destylowana		Woda rzeczna t~20°C		Woda rzeczna~7°C	
	Stężenie µg/l					
	10	50	10	50	10	50
2,4-DCF	47,25	36,53	50,24	40,05	106,19	78,61
2,6-DCF	42,76	36,60	23,58	63,87	61,08	104,97
2,4,5-TCF	41,47	38,86	39,70	76,27	93,28	84,68
2,3,6-TCF	45,48	42,96	60,76	52,99	96,28	102,84
2,4,6-TCF	45,34	40,32	76,92	52,29	113,47	99,16
2,3,4,6-TeCF	42,03	42,32	60,56	36,86	76,83	86,88
PCF	40,85	41,22	42,18	71,33	88,55	88,45

dla 4-chlorofenolu; czas półrozkładu dla tego związku mieścił się w zakresie 43 – 63 doby [14].

Zmienność zawartości chlorofenoli w wodach odpływających z ekosystemu wodnego w czasie 20 dniowej ekspozycji była nieduża; współczynniki zmienności mieściły się w granicach 3,10 – 12,87%. Wahania w seriach również nie przekraczały błędów stosowanej metody analitycznej i sięgały – 3,03%. Pozostałości chlorofenoli w osadach i organizmach ekosystemu wodnego podano w tabeli VI.

Tabela VI. Pozostałości chlorofenoli w osadach i organizmach ekosystemu wodnego.  
Chlorophenols residues in the sediments and aquatic organisms of the aquatic ecosystem.

Związek	Zakres stężeń [µg/kg]			
	Osad	Moczarka kanadyjska	Ślimaki	Gupiki
2,4-DCF	7,79 – 22,15	11,57 – 52,33	10,30 – 35,90	52,00 – 236,90
2,6-DCF	16,00 – 46,23	6,22 – 146,77	15,80 – 50,83	188,00 – 377,00
2,4,5-TCF	7,76 – 29,49	20,40 – 169,67	27,10 – 54,40	165,10 – 424,50
2,3,6-TCF	4,71 – 22,05	10,37 – 45,79	42,50 – 88,00	255,70 – 515,80
2,4,6-TCF	6,79 – 36,62	7,89 – 25,71	9,21 – 76,82	160,27 – 198,37
2,3,4,6-TeCF	<0,05	22,00 – 28,68	34,28 – 67,10	163,10 – 349,60
PCF	<0,05	21,00 – 30,76	40,62 – 70,90	147,50 – 319,70

Z powyższego zestawienia wynika, że największe zawartości chlorofenoli wykryto w gupikach; sięgały one 515,80 µg/kg i wystąpiły w przypadku 2,3,6-trichlorofenolu. Potwierdzają to współczynniki zagęszczania w organizmach ekosystemu wahające się od 0,42 do 30,27. Wskazują one, że chlorofenole były tylko pobierane przez gupiki (tab. VII).

Tabela VII. Biologiczne zagęszczanie chlorofenoli przez organizmy wodne.  
Biological cumulation of chlorophenols by aquatic organisms.

Chlorofenol	Stężenie początkowe w wodzie [ $\mu\text{g/l}$ ]	Organizm	Pozostałość w organizmach Wartość średnia [ $\mu\text{g/kg}$ ]	Współczynnik biologicznego zagęszczenia
2,4-DCF	10	Moczarka kanadyjska	17,09	1,71
	50	kanadyjska	47,68	0,95
	10	Ślimaki	27,39	2,74
	50	Ślimaki	35,75	0,72
	10	Gupiki	89,00	8,90
	50	Gupiki	144,00	2,88
2,6-DCF	10	Moczarka kanadyjska	10,20	1,02
	50	kanadyjska	101,42	2,03
	10	Ślimaki	43,77	4,38
	50	Ślimaki	26,50	0,53
	10	Gupiki	282,50	28,25
	50	Gupiki	260,20	5,20
2,4,5-TCF	10	Moczarka kanadyjska	32,66	3,27
	50	kanadyjska	95,04	1,91
	10	Ślimaki	38,91	3,89
	50	Ślimaki	53,90	1,08
	10	Gupiki	253,345	25,35
	50	Gupiki	405,85	8,12
2,3,6-TCF	10	Moczarka kanadyjska	13,07	1,31
	50	kanadyjska	34,15	0,68
	10	Ślimaki	55,00	5,50
	50	Ślimaki	70,70	1,41
	10	Gupiki	302,65	30,27
	50	Gupiki	395,95	7,92
2,4,6-TCF	10	Moczarka kanadyjska	8,99	0,90
	50	kanadyjska	21,71	0,43
	10	Ślimaki	43,02	4,30
	50	Ślimaki	63,31	1,27
	10	Gupiki	190,37	19,04
	50	Gupiki	176,12	3,53

2,3,4,6-TeCF	10	Moczarka	25,48	2,55
	50	kanadyjska	22,30	0,45
	10	Ślimaki	50,66	5,07
	50		57,55	1,15
	10	Gupiki	223,95	22,40
	50		319,05	6,39
PCF	10	Moczarka	25,38	2,54
	50	kanadyjska	21,05	0,42
	10	Ślimaki	55,76	5,58
	50		56,00	1,12
	10	Gupiki	249,10	24,91
	50		214,25	4,29

Pozostałości w osadach ekosystemu były nieduże i wynosiły  $<0,05 - 46,23 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Nie oznaczono w nich zawartości tetrachlorofenolu i pentachlorofenolu. W przypadku osadów ekosystemu stwierdzono zależność pozostałości chlorofenoli od stężenia, natomiast zawartości tych związków w organizmach nie wykazywały tej korelacji w większości analizowanych próbek. Uśrednione wartości pozostałości 2,4-DCF, 2,4,5-TCF i 2,3,6-TCF wskazywały na powyższy związek we wszystkich badanych organizmach, zaś dla pozostałych chlorofenoli ta zależność występowała dla niektórych organizmów. Stężenia 10 i  $50 \mu\text{g}/\text{l}$  badanej mieszaniny chlorofenoli ekspozowane w ciągu 20 dni w ekosystemie wodnym w warunkach dynamicznych oddziaływały na gupiki powodując zmniejszenie ich liczebności do 47% (tab. VII). Natomiast w przypadku moczarki kanadyjskiej i ślimaków nie zauważono ujemnego wpływu mieszaniny badanych chlorofenoli.

#### WNIOSKI

1. Badane chlorofenole 2,4-DCF, 2,5-DCF, 2,4,5-TCF, 2,3,6-TCF, 2,4,6-TCF, 2,3,4,6-TeCF i PCF są trwałe w środowisku wodnym; czasy półrozkładu tych związków w wodzie rzecznej w temperaturze około  $20^\circ\text{C}$  wyznaczone wg równania kinetycznego I rzędu wynosiły 23,58 – 76,92 doby. Nie stwierdzono przy tym wyraźnej zależności od budowy chemicznej chlorofenoli oraz stężenia początkowego.

2. Z porównania wyników rozkładu chlorofenoli w wodzie destylowanej ( $t_{50} = 36,53 - 47,25$  doby) i rzecznej nie stwierdzono wpływu mikroflory wody rzecznej na szybkość rozkładu badanych chlorofenoli.

3. Proces rozkładu chlorofenoli po adaptacji mikroorganizmów wody rzecznej do środowiska tych związków przebiegał z reguły szybciej dla obu badanych temperatur ( $20^\circ\text{C}$  i  $7^\circ\text{C}$ ).

4. Obniżenie temperatury procesu rozkładu do około  $7^\circ\text{C}$  wpływało na hamowanie degradacji chlorofenoli w wodzie rzecznej.

5. Stężenia mieszaniny chlorofenoli  $10 \mu\text{g}/\text{l}$  i  $50 \mu\text{g}/\text{l}$  ekspozowane w ekosystemie wodnym w warunkach dynamicznych w ciągu 20 dni zmniejszyły się do 13%.

Tabela VIII. Wynik badań wpływu mieszaniny chlorofenoli\* na wybrane organizmy wodne ekosystemu dynamicznego.  
Results of studies on the effect of chlorophenols on selected aquatic organisms of the aquatic dynamic ecosystem.

Numer akwarium	Stężenie początkowe w wodzie [ $\mu\text{g/l}$ ]	Moczarka kanadyjska [g]		Ślimaki [g]		Gupiki			
						Liczba [szt.]		Masa [g]	
		Początkowa	Końcowa	Początkowa	Końcowa	Początkowa	Końcowa	Całkowita	Średnia osobnika
1	kontrola – 0	9,338	24,489	3,426	8,715	14	14	5,201	0,371
2	10	11,986	26,663	3,621	8,978	15	9	3,858	0,429
3	10	10,216	14,859	3,894	9,501	14	9	3,314	0,368
4	50	11,746	23,802	4,227	10,457	15	10	4,038	0,404
5	50	11,097	23,865	4,168	10,667	15	8	3,332	0,416

\* 2,4-DCF; 2,6-DCF; 2,4,5-TCF; 2,3,6-TCF; 2,4,6-TCF; 2,3,4,6-TeCF i PCF.

6. Chlorofenole były nieznacznie pobierane przez moczarkę kanadyjską i ślimaki oraz w tkankach gupika współczynnik kumulacji wynosił od 3 do 30. W przypadku osadów ekosystemu stwierdzono brak kumulacji dla tetra – i pentachlorofenoli, natomiast dla pozostałych di – i trichlorofenoli sięgała 46,23  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

7. Stężenia 10  $\mu\text{g}/\text{l}$  i 50  $\mu\text{g}/\text{l}$  mieszaniny chlorofenoli eksponowane w ciągu 20 dni w ekosystemie wodnym w warunkach dynamicznych nie wywierały ujemnego wpływu na moczarkę kanadyjską i ślimaki, jedynie w przypadku gupików zasiedlających doświadczalny ekosystem zanotowano zmniejszenie ich liczebności.

T. Bogacka, Z. Makowski, R. Ceglarski

## DISTRIBUTION OF CHLOROPHENOLS IN WATER ENVIRONMENT

### Summary

The purpose of this study was to establish the distribution of the selected chlorophenols of point (2,4-DCF, 2,6-DCF, 2,4,5-TCF and 2,3,6-TCF) and nonpoint origin (2,4,6-TCF, 2,3,4,6-TeCF and PCF) under conditions simulating the environment of river and distilled water and laboratory water ecosystem. The distribution process developed in accordance with the kinetic equation of 1st order, the average degradation half-time at 20°C amounted: model of river – 23, 58, 76, 92 days, and model of distilled water – 36, 53–47, 25 days.

The rate degradation in river and distilled water indicates that the river water microorganisms have no influence on the degradation of determined compounds. When the microflora had been adapted to the presence of chlorophenols the process of degradation was as rule more rapid both investigated temperatures (20°C and 7°C). This process was slowed down by temperature fall to about 7°C. The mixture of chlorophenols at concentration of 10 and 50  $\mu\text{g}/\text{l}$  when exposed for 20 days to water ecosystem under dynamic conditions, was found to be reduced up 13%. Chlorophenols were not absorbed by *Elodea canadensis* and *Physa fortinalis* and weakly by *Lebistes reticulatus* (cumulation coefficients – 0,42–30,27). In the case residual DCP and TCP – weakly (4,71 – 46,23  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). The investigated concentrations of chlorophenols didn't exert positive effect on the aquatic biocenosis (except *Lebistes reticulatus*), settled in the ecosystem.

### PIŚMIENNICTWO

1. *Afghan B.K., Chau A.S.Y.*: Analysis of trace organics in the aquatic environment. C.R.S Press, 1989, Inc. 336 s. ISBN 0 – 8493 – 4626 – 6. – 2. *Bogacka T., Groba J.*: Toksyczność i biodegradacja chlorfenwinfosu oraz propoksuru w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1980, 12, 2, 155. – 3. *Bogacka T.*: Kinytyka rozkładu wybranych herbicydów w środowisku wodnym. *Roczn. PZH*, 1982, 30, 4, 281. – 4. *Bogacka T., Wiktor J., Groba J.*: Toksyczność i biodegradacja wybranych pestycydów w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1983, 16, 2, 145. – 5. *Bogacka T., Trzcińska B., Groenwald M.*: Toksyczność i biodegradacja atrazyny i symazyny w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1990, 20, 1 – 2, 27. – 6. *Bogacka T., Trzcińska B., Groenwald M.*: Toksyczność i biodegradacja wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1991, 24, 2, 149. – 7. *Bogacka T., Trzcińska B., Grawiński E., Ceglarski R.*: Toksyczność i biodegradacja chlorowcowych pochodnych metanu w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1992,

25, 1, 37. – 8. *Bogacka T.*: Kinetyka rozkładu specyficznych zanieczyszczeń w środowisku wodnym. *Roczn. PZH*, 1993, 45, 2 – 3, 213. – 9. *Glickman A.H., Statham C.N., Lech J.J.*: Uptake and disposition of pentachlorophenol and pentachloroanisole in rainbow trout. *Proc. Int. Congr. Toxicol.*, 1978, 1, 547. – 10. *Ingols R.S., Gaffney P.E., Stevenson P.C.*: Biological activity of halophenols, *Journal Wat. Poll. Contr. Feder.*, 1966, 38, 629.

11. *Jelinkova N., Mahelova E., Rattayova E.*: Chlorovane fenoly ako degradacne produkty pesticidov. *Cesk. Hyg.*, 1980, 25, 6 – 7, 294. – 12. *Kozak V.P., Simsiman G.V., Chesters G.V., Stensby D., Harkin K.*: Reviews of environmental effects, of pollutants. XI., Chlorophenols. US EPA, 1974, Rep. EPA – 600, 1 – 79012, 519 pp. – 13. *Massalska A., Dobrzyńska M., Żelechowska A.*: Oznaczanie 7 chlorofenoli pochodzenia obszarowego i punktowego w wodach powierzchniowych metodą HRGC po estryfikacji z PFBBr. *Zesz. Nauk. WSP im. Powstańców Śląskich w Opolu. Chemia XVI. Artykuły doświadczalne*, 1993, 115. – 14. *Mills W.B., Porcella DB, Ungs M.J., Gherini S.A., Summers K.V., Mok Lingfung, Rupp G.L., Bowie G.L.*: Water Quality Assessment. A. Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Ground Water – Part I Revised – 1985. USEPA/600/6 – 85/002 a, September 1985. Athens, Georgia. – 15. *Mueller J.G., Middaugh D.P., Lantz S.E., Chapman P.J.*: Biodegradation of cresosote and pentachlorophenol in contaminated groundwater: chemical and biological assessment. *Applied and Environmental Microbiology (USA)*, 1991, V, 57(5), 1277. – 16. *Obshima H., Nishimura H., Nishimura N.*: Experimental studies on the toxicity of pentachlorophenol (PCP). *Nippon Eiseigaku Zasshi (Jpn. J. Hyg)*, 1980, 35, 1, 173. – 17. *Platen R.*: The influence of Na – PCP on the arachnid – fauna. *Mitteilungen der deutschen Gesellschaft fuer allgemeine und angewandte Entomologie (Germany F.R.)*, 1988, 6(4 – 6), 488. – 18. *Platen R.*: Influence of Na – pentachlorophenol on fauna of arachnide and opilionida of two different stands of state forest Burgholz, part. 1. *Jahresberichte des Naturwissenschaftlichen Vereins in Wuppertal (Germany F.R.)*, 1988, 41, 78. – 19. *Guidelines for Drinking Water Quality Vol. 1 Recommendations WHO Geneva*, 1984. – 20. *Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej określające warunki jakim powinna odpowiadać woda do picia. Dz.U. 35 poz. 205*, 1990.

21. *Sörensen O.*: Spurenanalyse von Chlorphenolen in Trinkwasser, Vom Wasser, 1978, 51, 259. – 22. *Tachikawa M., Sawamura R., Okada S., Hamada A.*: Differences between freshwater and seawater killfish in the accumulation and elimination of pentachlorophenol. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology (USA)*, 1991, 21 (1), 146. – 23. *WHO, Revision of the WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Report on WHO Consultation, Medmenham, U.K.*, 1992, 44s.

Otrzymano: 1995.04.27