

TERESA BOGACKA

KINETYKA ROZKŁADU WYBRANYCH PESTYCYDÓW W ŚRODOWISKU WODNYM

Z Zakładu Ochrony Wód Przymorza Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Gdańsku
Kierownik: mgr inż. J. Rybiński

Wyznaczono kinetykę rozkładu szeroko stosowanych w kraju pestycydów: karbarylu, propoksuru, chlorfenwinfosu, 2, 4-D, MCPA, linuronu i monolinuronu w warunkach doświadczalnych symulujących środowisko wody rzecznej i ekosystemu wodnego w zależności od stężenia początkowego pestycydu, temperatury i zdolności adaptacyjnych mikroflory do środowiska.

Kinetyka degradacji szeroko stosowanych w kraju pestycydów w środowisku wodnym jest mało poznana. Dostępne dane piśmiennictwa dotyczą w zasadzie herbicydów 2,4-D [4, 8, 9] i linuronu [5—7]. Szybkość rozkładu tych związków rozpatrywano w zależności od pH, temperatury oraz rodzaju i natury populacji mikroorganizmów. Ponadto zbadano w szerokim zakresie stężeń i pH kinetykę rozkładu pochodnych dwutiokarbaminianów [14, 15] oraz pochodnych winylowych [1]. Z zakresu insektycydów fosforoorganicznych istnieją również prace dotyczące malionu [11, 16]. W cytowanych materiałach próbowano opisać szybkość rozkładu pestycydów w środowisku wodnym za pomocą równań kinetycznych reakcji różnego rzędu. Większość autorów charakteryzuje degradację tych związków za pomocą czasu pół-rozkładu. W piśmiennictwie podejmowano także próby opracowania kilku kinetycznych modeli regresyjnych dla opisanego mechanizmu tego procesu i za pomocą statystycznych metod adekwatności wybierano właściwy model [2].

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie kinetyki rozkładu karbarylu, propoksuru, chlorfenwinfosu, 2-4-D, MCPA, linuronu, i monolinuronu w warunkach symulujących środowisko wody rzecznej i ekosystemu wodnego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

B a d a n e z w i ą z k i

Insektycydy: karbaryl-N-metylokarbaminian 1-naftyłu, propoksur-N-metylokarbaminian 2-izopropoksyfenyłu, chlorfenwinfos -0,0-dwuetylofosforan-1-1/2,4-dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyłowy, lindan-1,2,3,4,5,6-sześcioclorocykloheksan, metoksychlor-2,2-dwu/p-metoksyfenylo/-1,1,1-trójchloroetan.

Herbicydy: 2,4-D-kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, MCPA-kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy, linuron -N-/3,4-dwuchlorofenylo/-N'-metoksy-N'-metylomocznik, monolinuron-N-/4-chlorofenylo/-N'-metoksy-N'-metylomocznik.

„Model rzeki” — woda rzeczna, średnio zanieczyszczona (BZT₅ w granicach 2 mgO₂/(dm³)) pobrana w okresie letnim i przechowywana w akwarium oświe-

lonym ze stałym mieszaniem, uzupełnionym wodą rzeczną po każdorazowym poborze próbek

Laboratoryjny model ekosystemu wodnego — woda wodociągowa pozbawiona substancji szkodliwych na filtrze węglowym i napowietrzna w ciągu 2 dni.

Wprowadzone organizmy: wywłócznik (*Myriophyllum*) lub moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis*), mech wodny (*Amblystegium* lub *Fontinalis*), rozwielitka (*Daphnia magna* lub *pulex*), kielż zdrojowy (*Gammarus pulex*), lub ośliczka pospolita (*Asellus aquaticus*), ślimaki (*Physa fontinalis*), rureczniki (*Turbifex*) i gupiki (*Lebistes reticulatus*).

METODYKA

„Model rzeki”. Wodę rzeczną umieszczono w butlach o poj. 11 dm³ mieszano ją mieszadłami wolnoobrotowymi zapewniając turbulencję zbliżoną do występującej w rzekach. Butle oświetlano światłem jarzeniowym o natężeniu 2000 luksów z cyklem świetlnym 8/16 h.

Do wody dodawano badaną substancję w wybranych stężeniach, jedna butla z serii stanowiła kontrolę. Po obniżeniu zawartości pestycydów poniżej 10% początkowego stężenia ponownie je dodawano do pozostałej wody w butli i kontynuowano test biodegradacji przez mikroflorę zaadaptowaną. Zawartość poszczególnych pestycydów oznaczano w określonych odstępach czasowych metodą chromatografii cienkowarstwowej i gazowej [12, 13]. Wykonano przeciętnie 2—4 serii badań dla wybranych pestycydów w temperaturze 20°C i 4°C.

Laboratoryjny model ekosystemu wodnego. Badania wykonywano w akwariach, w których umieszczano piasek, wodę oraz organizmy wodne. Wprowadzone organizmy adaptowano w ciągu 2 tygodni w temp. 20 ± 2°C przy oświetleniu jarzeniowym z cyklem świetlnym 8/16 h i z zastosowaniem napowietrzania. Po okresie adaptacji i badaniu fizyko-chemicznym wody i biologicznym organizmów (analiza makroskopowa i zawartość chlorofilu) wprowadzono badaną substancję do akwariów doświadczalnych, kontrolne pozostawiono bez dodatku. Zawartość badanych pestycydów oznaczano w poszczególnych elementach ekosystemu wodnego: wodzie, osadach dennych i organizmach wodnych (glony, ślimaki, ryby). Badania prowadzono do zaniku substancji czynnej w wodzie. Doświadczenia wykonano w 2—8 seriach dla odpowiednio dobranych stężeń.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Analiza przebiegu procesu rozkładu badanych pestycydów w wodzie rzecznej i laboratoryjnego modelu ekosystemu wodnego w układzie $c = f(t)$ upoważniała do założenia, że proces ten przebiega zgodnie z równaniem kinetycznym reakcji I rzędu dla większości związków. W miarę upływu czasu stężenie pestycydów obniża się wykładniczo według równania:

$$\frac{dc}{dt} = -K \cdot c$$

gdzie:

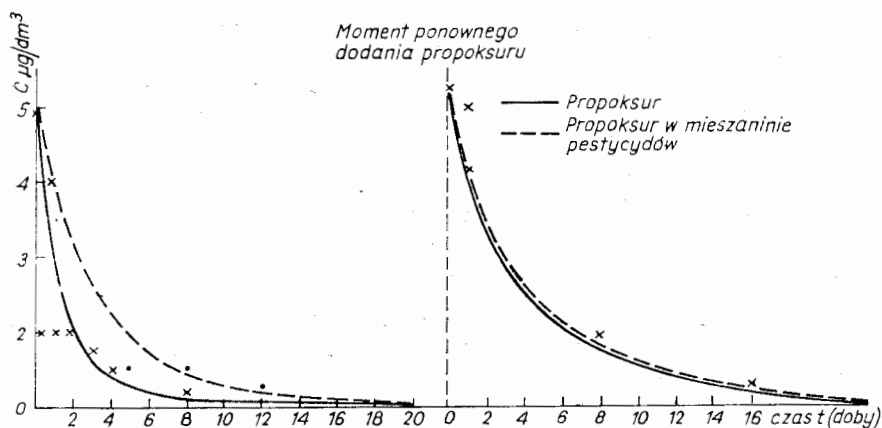
c — stężenie pestycydu w chwili t ,

t — czas trwania doświadczenia,

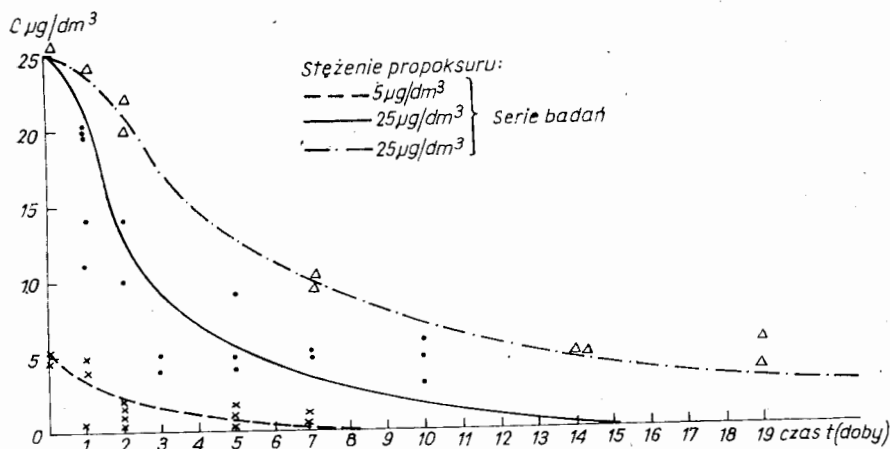
K — stała szybkości procesu rozkładu.

Przykładowo pokazano przebieg procesu degradacji propoksuru w wodzie rzecznej i laboratoryjnego modelu rzeki (ryc. 1 i 2).

W celu wyznaczenia kinetyki procesu rozkładu wyniki badań poddano analizie statystycznej wyznaczając współzależność między zmiennymi c i t . Obliczono dla badanych stężeń pestycydów współczynniki korelacji (r), które wahały się od $(-0,51)$ do $(-0,99)$ i były statystycznie istotnie znamienne. Wartości doświadczalne t_d były większe od wartości tabelarycznej t_t z prawdopodobieństwem 90% i wyżej dla większości serii badań (tab. 1 i 2),



Ryc. 1. Zmiany zawartości propoksuru w wodzie rzecznej po dwukrotnym dodaniu $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ tego związku.



Ryc. 2. Dynamika zanikania propoksuru w laboratoryjnym modelu ekosystemu wodnego.

Kinetyka degradacji badanych pestycydów w obu modelach badawczych była różna. Spośród insektycydów karbaminianowych i fosforoorganicznych karbaryl uległ rozkładowi w 50% w warunkach modelu rzeki w temperaturze pokojowej w ciągu 1,16 doby, natomiast czas półrozkładu propoksuru w stężeniu $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ wynosił 1,48 doby i chlorfenwinfosu w stężeniu początkowym $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ — 9,02 doby. Czasy te dla propoksuru i chlorfenwinfosu w stężeniach 5-krotnie niższych ulegały zmniejszeniu odpowiednio do 0,70 i 5,49 doby. Znajduje to odbicie we wzroście współczynników kinetycznych K . Podobnie ulegały skróceniu t_{50} po zaadaptowaniu się mikroorganizmów do środowiska zawierającego te związki, z wyjątkiem propoksuru (tab. I).

Kinetyka rozkładu przedstawicieli insektycydów z grupy węglowodorów chlorowanych lindanu i metoksychloru w wodach rzeki była podobna; czasy półrozkładu w zależności od stężenia wynosiły dla lindanu 30,53 i 37,87 doby, zaś dla metoksychloru 25, 76 i 29, 36 doby. Po zaadaptowaniu się mikroorganiz-

Tabela I. Współczynniki korelacji oraz parametry kinetyczne procesu degradacji pestycydów w wodzie rzecznej

Pestycyd	Stężenie μg/dm ³	Przed adaptacją				Po adaptacji			
		współczynnik korelacji r	prawdopodob. dla td > t _t (%)	K(d ⁻¹)	t ₅₀ (d)	współczynnik korelacji r	prawdopodob. dla td > t _t (%)	K(d ⁻¹)	t ₅₀ (d)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V Model rzeki, temp. ~20° C									
Karbaryl	10	-0,79	99,5	0,5950	1,16	-0,63	90,0	1,6512	0,42
	50	-0,86	99,9	0,5950	1,16	-0,76	99,9	1,6512	0,42
Propoksur	5	-0,51	95,0	0,9839	0,70	-0,92	99,0	0,0768	9,02
	25	-0,58	99,9	0,4690	1,48	-0,76	99,9	0,2613	2,65
Chlorfenwinfos	1	-0,74	99,9	0,1263	5,49	-0,90	99,9	0,2072	3,34
	5	-0,89	99,9	0,0768	9,02	-0,89	99,9	0,0766	9,05
Lindan	0,1	-0,89	99,9	0,0227	30,53	-0,54	80,0	0,0582	11,91
	0,5	-0,92	99,9	0,0183	37,87	-0,90	99,9	0,1040	6,66
Metoksychlor	0,5	-0,97	99,9	0,0269	25,76	-0,82	98,0	0,0884	7,84
	1,0	-0,89	99,9	0,0236	29,36	-0,87	99,9	0,0722	9,60
2,4-D	10	-0,87	95,0	0,0674	10,28	-0,64	90,0	0,2131	3,25
	50	-0,79	99,9	0,0474	14,62	-0,85	99,9	0,1542	4,49
MCPA	10	-0,81	90,0	0,1233	5,62	-0,69	90,0	0,2384	2,91
	50	-0,76	99,0	0,1027	6,75	-0,81	99,9	0,0562	12,33
Linuron	10	—	—	—	—	—	—	—	—
	25	—	—	—	—	-0,54	95,0	0,0622	11,14
Monolinuron	10	-0,70	95,0	0,1718	4,03	-0,83	98,0	0,0436	15,89
	50	-0,74	99,9	0,1726	4,02	-0,89	99,9	0,0616	11,25

Model rzeki, temp. $\sim 4^{\circ}$ C

Karbaryl	10	-0,83	99,9	0,3025	2,29	-0,80	99,0	0,8726	0,79
	50	-0,98	99,9	0,0414	16,74	-0,98	98,5	0,1125	6,16
Propoksur	5	-0,96	95,0	0,0745	9,30	-0,98	99,9	0,1458	4,75
	25	-0,91	99,9	0,3227	21,19	-0,99	99,9	0,0699	9,91
Chlorfenwinfos	1	-0,97	99,9	0,0925	7,49	-0,95	99,8	0,0384	18,05
	5	-0,93	99,9	0,0567	12,22	-0,95	99,9	0,0702	9,87
Lindan	0,1	-0,96	95,0	0,0026	266,54	—	—	—	—
	0,5	+0,75	95,0	0,0008	866,25	—	—	—	—
Metoksychlor	0,5	-0,95	99,0	0,0130	53,31	—	—	—	—
	1,0	-0,90	99,0	0,0005	13,86	—	—	—	—
2,4-D	10	-0,36	90,0	0,0326	21,56	-0,92	99,9	0,1129	6,14
MCPA	10	-0,92	99,9	0,0177	39,15	-0,97	99,9	0,0354	19,58
Linuron	10	-0,98	99,9	0,0252	27,50	-0,82	95,0	0,1118	6,20
Monolinuron	10	-0,99	99,9	0,0444	15,61	-0,85	98,0	0,0949	7,30

mów wody rzecznej do pestycydów rozkład następował podobnie jak w przypadku wyżej omawianych grup związków dużo szybciej; obliczone współczynniki kinetyczne t_{50} wynosiły odpowiednio 11,91 i 66,6 dób oraz 7,84 i 9,60 dób (tab. I). Z uwagi na odmienne warunki badań (różne rodzaje wód i zakresy stężeń) jedynie w badaniach *Lakoty* 50% metoksychloru zanika w podobnym czasie jak w badaniach prezentowanych w niniejszej pracy [10].

W wodzie rzecznej herbicydy 2,4-D i MCPA w 50% zanikają w czasie odpowiednio 10,28 i 14,62 doby oraz 5,62 i 6,75 doby w zależności od stężenia początkowego 10 i 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (tab. I). W doświadczeniach po ponownym dodaniu herbicydów do wody rzecznej na ogół następowało szybsze zanikanie tych związków. Czasy półrozkładu ulegały zmniejszeniu z wyjątkiem MCPA w stężeniu 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ $t_{50}=12,33$ doby w przeciwieństwie do badań przed adaptacją, gdzie $t_{50}=6,75$ doby.

Herbicydy mocznikowe w stężeniach 10,25 i 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ zachowywały się w wodzie rzecznej podobnie jak 2,4-D i MCPA. Dla monolinuronu współczynniki t_{50} wynosiły 4,02 i 4,03, a więc nie stwierdzono zależności między szybkością rozkładu a stężeniem początkowym.

Po adaptacji mikroorganizmów do środowiska tych związków czasy półrozkładu wahały się od 11,14 do 15,89 doby (tab. I). Zwiększenie wartości współczynników t_{50} wynikało prawdopodobnie z oznaczenia na chromatogramie sumy herbicydów macierzystych i metabolitów, które posiadały zbliżone wartości R_f .

Doświadczenia wykonywane w temperaturze około $+4^\circ\text{C}$ wykazały, że obniżenie temperatury wpływa hamująco na degradację pestycydów. W tej temperaturze proces przebiegał dłużej dla wszystkich badanych związków, przy czym analogicznie jak w badaniach w temperaturze pokojowej czasy półrozkładu zmniejszały się z reguły po adaptacji (tab. I).

Kinetyka zanikania pestycydów w wodzie laboratoryjnego modelu ekosystemu wodnego podobnie jak w modelu rzeki jest różna dla poszczególnych związków. Insektycydy karbaminianowe i z grupy węglowodorów chlorowanych ulegały rozkładowi najszybciej spośród badanych związków. Czasy półrozkładu były zbliżone dla poszczególnych związków i zmieniały się od 1,38 do 3,15 doby (tab. II) przy czym zależność między szybkością rozkładu a stężeniem występowała tylko w przypadku metoksychloru i propoksuru. Natomiast insektycyd fosforoorganiczny — chlorfenwinfos ulegał rozkładowi w 50% w czasie około 4 dób. Spośród herbicydów 2,4-D, monolinuron i linuron charakteryzowały się zbliżonymi stałymi szybkości rozkładu (tab. II); ich czasy półrozkładu wynosiły odpowiednio 5,14 i 6,00; 6,38 i 3,84 oraz 7,12 i 5,90 oraz były zależne od stężenia początkowego 10 i 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Natomiast MCPA rozkładał się wolniej; współczynniki kinetyczne t_{50} wahały się od 15,57 — 20,62 doby i wykazywały również korelację ze stężeniem (tab. II).

Szybkie zanikanie insektycydów z grupy węglowodorów chlorowanych w warunkach ekosystemu jest ściśle związane z kumulacją lindanu w osadach dennych oraz pobieraniem i zagęszczeniem obu związków w organizmach wodnych [3].

WNIOSKI

1. Proces rozkładu pestycydów w warunkach symulujących środowisko wody rzecznej i ekosystemu wodnego przebiega z reguły zgodnie z równaniem kinetycznym reakcji I rzędu.

Tabela II. Współczynniki korelacji oraz parametry kinetyczne procesu degradacji badanych pestycydów w wodzie — laboratoryjny model ekosystemu wodnego

Pestycyd	Stężenie $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Współczynnik korelacji r	Prawdopodobieństwo dla $t_d > t_r$ (%)	K (d^{-1})	t_{50} (d)
Karbaryl	10	-0,92	99,9	0,2597	2,67
	50	-0,86	99,9	0,3715	1,87
Propoksur	5	-0,74	99,9	0,4306	1,61
	25	-0,79	99,9	0,2937	2,36
Chlorfenwinfos	1	-0,86	99,9	0,1474	4,70
	5	-0,75	99,9	0,1711	4,05
Lindan	0,1	-0,68	99,9	0,2407	2,88
	1,0	-0,98	99,9	0,5009	1,38
Metoksychlor	0,5	-0,50	95,0	0,5003	1,39
	1,0	-0,52	99,0	0,2203	3,15
2,4-D	10	-0,59	98,0	0,1348	5,14
	50	-0,52	99,9	0,1155	6,00
MCPA	10	-0,94	99,9	0,0445	15,57
	50	-0,82	99,9	0,0336	20,62
Linuron	10	-0,98	99,9	0,0973	7,12
	50	-0,52	90,0	0,1175	5,90
Monolinuron	10	-0,78	99,9	0,1087	6,38
	50	-0,61	99,0	0,1803	3,84

2. Badane pestycydy pod względem szybkości zanikania w wodzie można przedstawić w następującym szeregu malejącym: karbaryl, propoksur, linuron, monolinuron, chlorfenwinfos, 2,4-D, MCPA, metoksychlor i lindan.

3. Szybkość zanikania pestycydów w środowisku wodnym zależy od rodzaju modelu badawczego, grupy badanych związków, ich zdolności do kumulowania się, temperatury, stężenia początkowego i adaptacji mikroorganizmów do środowiska.

4. Obniżenie temperatury do $+4^\circ\text{C}$ hamuje szybkość rozkładu pestycydów.

5. Proces degradacji pestycydów w warunkach mikroorganizmów zaadaptowanych do środowiska tych związków przebiega z reguły szybciej niż w przypadku bezpośredniego ich wprowadzenia do zbiornika wodnego.

6. Wyznaczone parametry kinetyczne procesu degradacji pestycydów w wodzie rzecznej zostały wykorzystane dla opracowania deterministycznego modelu jednorazowego zrzutu tych substancji do rzeki.

T. Борацка

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ВЫБРАННЫХ ПЕСТИЦИДОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Резюме

Проведены исследования разложения широко применяемых пестицидов (карбарил, пропоксур, хлорфенвинфос, 2,4-Д, МСРА, линурон и монолинурон) в модельных условиях имитирующих средние загрязнённую среду речной воды и водной экосистемы заселённой характерными для польских вод организ-

мами. Эксперименты проводились при безопасной концентрации пестицидов и при концентрации в 5 раз большей при темп. 20°C. В случае модели реки исследования проводились также при темп. 4°C. а также в присутствии микроорганизмов, адаптированных к среде пестицидов. На основании полученных результатов были установлены кинетические параметры процесса разложения пестицидов в воде а также константы скорости и время полуразложения. Процесс деградации пестицидов в воде зависел от экспериментальной модели, группы исследуемых соединений, начальной концентрации, температуры, способности накапливаться в придонных осадках и водных организмах а также от адаптации микрофлоры к среде. Он протекал как правило в соответствии с кинетическим уравнением реакции I порядка. С точки зрения скорости разложения в воде, исследуемые пестициды можно расположить в следующем ряду: (начиная с самой большой скорости): карбарил, пропоксур, линурон, монолинурон, хлорфенвинфос, 2,4-Д, МСРА, метоксихлор и линдан. Понижение температуры до 4°C уменьшало скорость разложения этих соединений. Процесс деградации пестицидов в присутствии микроорганизмов, приспособленных к этим соединениям, также протекал как правило быстрее чем в случае непосредственного введения в воду.

T. Bogacka

KINETICS OF BREAKDOWN OF CERTAIN PESTICIDES IN AN AQUEOUS ENVIRONMENT

Summary

Investigations were carried out the breakdown of widely used pesticides (karbaryl, propoksur, chlorfenwinfos, 2,4-D-MCPA, linuron, monolinuron) under model conditions simulating the environment of river water with moderate contamination and an aqueous ecosystem containing organisms typical of Polish rivers. The experiments were done using safe concentrations of pesticides and fivefold higher concentrations at 20°C. In the case of a river model the investigations were carried out also at 4°C and using micro-organisms adapted to the environment containing pesticides. In the light of the obtained results of these investigations kinetic parameters were determined of the process of breakdown of pesticides in the water: rate constants and half times of breakdown. The process of pesticide degradation in water depended on the experimental model, group of compounds studied, initial concentration, temperature, ability of cumulation in silt and aqueous organisms, and microflora adaptation to the environment. As a rule this process took place in accordance with the kinetic equation of first order reaction. The rate of decay of these pesticides in water could be arranged in the following decreasing sequence: karbaryl, propoksur, linuron, monolinuron, chlorfenwinfos, 2,4-D, MCPA, metoksychlor and lindan. Temperature decrease to +4°C inhibited the rate of breakdown of these compounds. The process of degradation of pesticides by the microorganisms adapted to these compounds was as a rule greater than in the case of their direct addition to the water.

PIŚMIENNICTWO

1. *Beynon K.J., Hutsan D.H., Wright A.N.*: The metabolism and degradation of vinyl phosphate insecticides. *Residue Rev.* 1973, 47, 55. — 2. *Blau G.E., Neely W.B.*: Mathematical model building with an application to determine the distribution of Dursban insecticide added to a simulated ecosystem *Adv. Ecol. Res.* 1975, 9, 113. — 3. *Bogacka T., Wiktor J., Grob J.*: Toksyczność i biodegradacja wybranych pestycydów w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.* (w druku). — 4. *Boval B., Smith J.M.*: Photodecomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid *Chem. Eng. Sci.* 1973, 28, 1661. — 5. *Cserhati T., Vegh A., Dobrovolszky A.*: Study on the factors influencing the decomposition of linuron. *Acta Phytopathol. Acad. Sci. Hung.* 1976, 11, 325. — 6. *Cserhati T., Vegh A.*: The pH and temperature dependence of decomposition of the herbicide linuron. *Proc. Hung. Annu. Meet. Biochem.* 1978, 16, 137. 7. *El-Dib M.A., Aly O.A.*: Persistence of some phenylamide pesticides in aquatic environment. *Water Res.* 1976, 10, 1947. — 8. *Gryzlova G.K.*: Fotochemiczne rozłożenie niektórych herbicydów. *Chim. Sel. Choz.* 1976, 14, 62. — 9. *Hemmett R.B.J.R., Faust S.D.*: Biodegradation kinetics of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by aquatic microorganism. *Residue Rev.* 1968, 29, 191. — 10. *Łakota S.*: Badania nad ubocznym działaniem pestycydów na biocenozę środowiska wodnego na przykładzie metoksychloru i propoksuru. *Rozprawa habil. IPO, Pszozyna*, 1979.

11. *Paris D.F., Lewis D.L., Wolfe N.L.*: Rates of degradation of malation by bacteria isolated from aquatic system. *Environm. Sci. Technol.* 1975, 9, 135. — 12. PN-79/C-04608/14: Woda i ścieki. Badanie zawartości pestycydów. Oznaczanie chlofrenwinfosu, fenitrotonu i malationu

metodą chromatografii gazowej. — 13. PN-78/C-04608/12. Woda i ścieki. Badanie zawartości pestycydów. Oznaczenie karbarylu, propoksuru i ich produktów rozkładu metodą chromatografii cienkowarstwowej. — 14. *Takami F., Tokuyama K., Wakahara S., Maeda T.*: Decomposition of dithiocarbamates. VI. The decomposition of N-monosubstituted dithiocarbamic acid in acidic solutions. *Chem. Pharm. Bull.* 1973, 21, 594. — 15. *Ibid.*: 1973, 21, 1311. — 16. *Wolfe N.L., Zepp R.G., Baughmann G.L., Gordon J.A.*: Kinetic investigation of malation degradation in water. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 1975, 13, 707.

Dn. 23.V.1981 r.

80-252 Gdańsk, ul. Jaśkowa Dolina 29.