JERZY ŁUCZAK, JADWIGA MALESZEWSKA

WPŁYW ALDRINU (SZEŚCIOCHLORO-DWUENDOMETYLENO--SZEŚCIOHYDRONAFTALEN) NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNO-CHEMICZNE I ROZWÓJ BAKTERII W WODZIE

Z Zakładu Higieny Komunalnej PZH w Warszawie
Kierownik: prof. dr *J. Just*

Przeprowdzono badania laboratoryjne nad wpływem aldrinu na właściwości fizyczno-chemiczne wody rzecznej oraz na zmiany intensywności rozwoju występujących w tej wodzie bakterii amonifikacyjnych, rozkładających azotany, mocznik oraz rosnących na agarze zwykłym w temperaturze 20° po 72 godzinach.

I. WSTĘP

Insektycydy do wód powierzchniowych mogą dostawać się bezpośrednio w trakcie opylania lub opryskiwania, ponadto poprzez spłukiwanie z roślin oraz wymywanie z gleby wodami opadowymi. Stwierdzono także, że środki szkodnikobójcze przenikają do wód podskórnych i mogą być przez nie przenoszone. W okolicach Bazylei na skutek zażaleń ludności, dotyczących pogorszenia się smaku wody, w trzy dni po akcji opryskiwania roślin chemicznymi środkami owadobójczymi stwierdzono, że woda z kilku studni była trująca dla much (1). Ponadto w okolicach, w których stosowano intensywne opylanie lasów i pól syntetycznymi środkami szkodnikobójczymi, zaobserwowano zubożenie biocenozy w wodach powierzchniowych, wywierające ujemny wpływ na procesy samooczyszczania (2). Wiąże się to między innymi prawdopodobnie ze zmianami w obrębie zespołów bakteryjnych, mających istotne znaczenie w procesach bioregeneracji wód (3).

Zjawiska te, niepożądane z punktu widzenia ochrony wód, mogą zagrażać również zdrowiu ludzi korzystających z nich i wymagają podjęcia prac zapobiegawczych. Jednym z zadań profilaktyki winno być ustalenie maksymalnych dopuszczalnych dawek insektycydów w wodach.

II. CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem podjętych badań było ustalenie wpływu aldrinu na zmiany właściwości — organoleptycznych i fizyczno-chemicznych wody oraz na wybrane procesy bakteriologiczne zachodzące w wodzie. Uzyskane wyniki w powiązaniu z rezultatami prac nad wpływem aldrinu na organizmy wodne pozwolą na ustalenie orientacyjnych, dopuszczalnych zawartości tej substancji w wodach powierzchniowych.

Dalsze uzupełnienie niniejszej pracy stanowią badania na zwierzętach stałocieplnych, określające maksymalne dopuszczalne zawartości

aldrinu w wodzie, nie wywierające wyraźnego wpływu na organizm człowieka.

Wpływ badanego insektycydu na właściwości organoleptyczne wody przeprowadzano na wodzie destylowanej i wodzie warszawskiej miejskiej sieci wodociągowej. Badania zaś fizyczno-chemiczne i bakteriologiczne przeprowadzano na wodzie z rzeki Wisły, pobieranej powyżej ujęcia wodociągu w Warszawie.

Jako kryteria ustalania wpływu badanego insektycydu na właściwości organoleptyczne wody przyjęto zapach i smak. Za testy chemiczne wpływu aldrinu na procesy samooczyszczania wody przyjęto następujące oznaczenia: odczyn (pH), amoniak, azotyny, azotany, tlen rozpuszczony i biochemiczne zapotrzebowanie tlenu.

Badania bakteriologiczne dotyczyły wpływu aldrinu na intensywność rozwoju bakterii redukujących azotany, amonifikacyjnych, rozkładających mocznik oraz ogólnej ilości bakterii rosnących na agarze zwykłym w temp. 20° po 72 godz.

Oznaczenia fizyczno-chemiczne prowadzono w oparciu o metodykę przyjętą w PZH, badania bakteriologiczne natomiast wg metodyki podanej w poprzednich pracach tego typu (4, 5, 6).

III. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

1. Charakterystyka substancji

Aldrin (sześciochloro-dwuendometyleno-sześciohydronaftalen) jest to insektycyd z grupy węglowodorów chlorowanych. Na skalę przemysłową otrzymuje się go z cyklopentadienu i chlorku winylu w oparciu o syntezę dienową Dielsa — Aldera (7). Tworzy on białe kryształy o tłustym połysku, łatwo rozpuszczalne w substancjach lipoidalnych i rozpuszczalnikach organicznych. Najwyższe temperatury topnienia, jakie podaje piśmiennictwo dla chemicznie czystych preparatów, wynoszą od 102° do 104,5° (7, 8, 9). Bardzo mała rozpuszczalność aldrinu w wodzie i znaczna odporność na działanie roztworów słabych kwasów i alkalii powoduje jego szczególną przydatność do zwalczania szkodników glebowych. Preparat rolniczy zmieszany z glebą zachowuje swoją aktywność biologiczną w ciągu 1 — 1,5 roku (10). W związku z tym można przypuszczać, że i w zbiornikach wodnych trwałość aldrinu będzie dość znaczna. W pracach dotyczących szkodliwości aldrinu dla ryb i innych organizmów wodnych przyjmowano, że w 1 litrze wody rozpuszcza się ok. 1 mg czystej substancji (11, 12, 13).

W przeprowadzonych badaniach używano dwóch rodzajów substancji:

1. preparat handlowy zawierający 5% aldrinu, wyprodukowany przez Zakłady Chemiczne „Azot" w Jaworznie z wysokoprocentowego preparatu importowanego;

2. aldrin chemicznie czysty o temperaturze topnienia 104°, otrzymany w laboratorium z preparatu handlowego na drodze ekstrakcji i krystalizacji.

Preparat handlowy 5% aldrinu stosowany w rolnictwie w postaci pylistego proszku o szarej barwie — jest to mieszanina czystego aldrinu, stabilizatorów organicznych i nośnika mineralnego. Przeprowadzona analiza techniczna używanego do badań preparatu handlowego wykazała skład podany niżej.

Oznaczano w 1 g	Zawartość w mg
Substancje lotne w temp. 500°	189,20
Tlenek wapnia (CaO)	21,00
Tlenek magnezu (MgO)	124,30
Trójtlenek glinu (Al_2O_3)	370,00
Trójtlenek żelaza (Fe_2O_3)	66,80
Dwutlenek krzemu (SiO_2)	120,00
Substancje nieoznaczone	108,70
Razem	1 000 00

Ilość „substancji lotnych w t. 500°" przekraczała przeszło trzykrotnie teoretyczną zawartość aldrinu w preparacie handlowym 5%. Wskazywało to na obecność innych substancji organicznych. Obydwie substancje używane do badań posiadały silny, specyficzny zapach.

2. Wpływ aldrinu na właściwości organoleptyczne wody

Wpływ aldrinu na zapach i smak badano na wodzie destylowanej i wodzie wodociągu warszawskiego, stosując dawki preparatu handlowego aldrinu w granicach od 5 do 45 mg/l. Dawki aldrinu chemicznie czystego były 20-krotnie mniejsze. Odpowiadały one zawartości aktywnego aldrinu w stosowanych uprzednio dawkach preparatu handlowego i zawierały się w granicach od 0,25 do 2,25 mg/l. Przygotowane próbki wody z różnymi zawartościami aldrinu poddawano degustacji 10 dorosłych osób. Wyniki degustacji zapachu zestawiono w tab. I, a degustacji smaku — w tab. II.

Tabela I
Wpływ aldrinu na zmiany zapachu wody

Dawka mg/l / Rodzaj wody	Preparat handlowy (zawierający 5% aldrinu)										Uwagi
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	
	(0)	(0,25)	(0,50)	(0,75)	(1,00)	(1,25)	(1,50)	(1,75)	(2,00)	(2,25)	
	Aldrin chemicznie czysty o t. t. 104°										
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	
destylowana				0	**** 00000						na zimno
		0 *		0 *	00 ****						na gorąco
wodociągowa				0	*** 00000		*				na zimno
				* 00	*** 0000						na gorąco

Degustator: o — 1 kobieta; * — 1 mężczyzna.

Jak wynika z tabeli 1 zapach aldrinu w wodzie destylowanej i wodociągowej tak na zimno, jak i na gorąco, większość degustujących wyczuwała przy dawce 20 mg/l preparatu handlowego oraz przy dawce 1,00 mg/l aldrinu chemicznie czystego.

Tabela II

Wpływ aldrinu na zmiany smaku wody

Rodzaj wody \ Dawka mg/l	Preparat handlowy (zawierający 5% aldrinu)										Uwagi
	0 (0)	5 (0,25)	10 (0,50)	15 (0,75)	20 (1,00)	25 (1,25)	30 (1,50)	35 (1,75)	40 (2,00)	45 (2,25)	
	Aldrin chemicznie czysty o t. t. 104°										
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	
destylowana		0			00000 ***			*			w 20°
		0	*		0000 ***	0					w 40°
wodociągowa						000000 **	*	*			w 20°
			0	0		0000 ***		*			w 40°

Degustator: o — 1 kobieta; * — 1 mężczyzna.

Jak wynika z tabeli II, dawki aldrinu powodujące zmianę smaku wody destylowanej i wodociągowej różniły się nieznacznie. Dla wody destylowanej pokrywały się one z dawkami, które powodowały zmianę zapachu (tab. I), dla wody wodociągowej natomiast dawki te były wyższe i wynosiły 25 mg/l preparatu aldrinu handlowego oraz 1,25 mg/l aldrinu chemicznie czystego.

3. Wpływ aldrinu na niektóre właściwości fizyczno-chemiczne wody

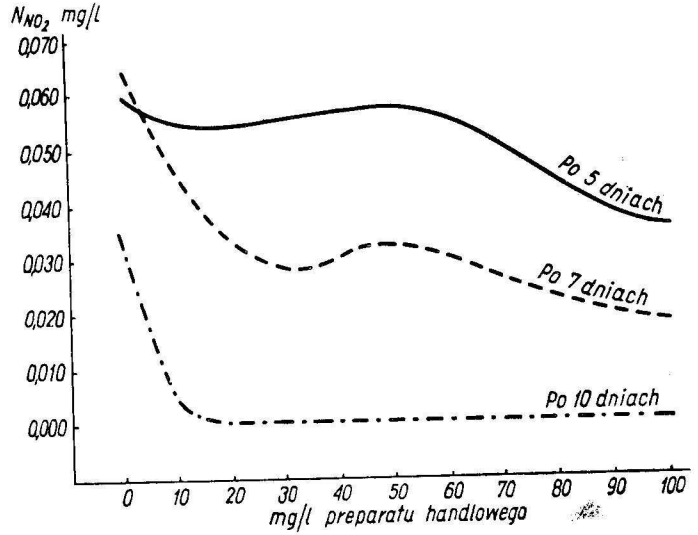
Badania wpływu aldrinu na właściwości fizyczno-chemiczne wody z rz. Wisły prowadzono w kalibrowanych dziesięciolitrowych butlach szklanych. Dla obydwu badanych substancji wykonano po trzy serie badań. Próby wody do seryjnych doświadczeń były pobierane w okresie od maja do października 1963 r.

W badaniach przy użyciu wody powierzchniowej starano się ustalić ewentualny wpływ aldrinu na procesy samooczyszczania. W tym celu badano wpływ różnych dawek tej substancji na przebieg zmian barwy, odczynu i biochemicznego zapotrzebowania tlenu oraz zawartości amoniaku, azotynów, azotanów i tlenu rozpuszczonego w wodzie w okresie 10 dni w odniesieniu do próby wody nie zawierającej aldrinu. Dawki preparatu handlowego zawierały się w granicach od 10 do 100 mg/l, a dawki aldrinu chemicznie czystego odpowiadające zawartości substancji aktywnej w stosowanych dawkach preparatu handlowego, wynosiły odpowiednio od 0,5 do 5,0 mg/l.

W czasie wykonywania wszystkich serii doświadczeń temperatura wody wahała się w granicach 19° — 24°. Wartości oznaczeń odczynu (pH), barwy, amoniaku, azotanów i zawartości tlenu rozpuszczonego przy badanych dawkach obydwu substancji nie odbiegały od wartości oznaczeń w próbie kontrolnej.

Aldrin chemicznie czysty w dawkach od 0,5 do 5,0 mg/l nie powodował zmian zawartości azotynów w wodzie. Stwierdzono natomiast

wpływ dawek preparatu handlowego aldrinu na zmiany zawartości azotynów w wodzie (ryc. 1).



Ryc. 1. Zmiany zawartości azotynów w wodzie w zależności od dawek preparatu handlowego aldrinu.

W ciągu pierwszych 5 dni eksperymentu nie występowały istotne różnice w zawartości azotynów w wodzie zawierającej od 10 do 100 mg/l preparatu handlowego w stosunku do wody kontrolnej. Po 5 dniach obserwowało się dość wyraźny spadek zawartości azotynów przy dawkach 90 i 100 mg/l. Po 7 dniach wyraźne obniżenie zawartości azotynów nastąpiło przy dawce 20 mg/l, a po 10 dniach już przy dawce 10 mg/l.

Wyniki badania wpływu preparatu handlowego aldrinu na przebieg biochemicznego zapotrzebowania tlenu zestawiono w tabeli III.

Tabela III

Wpływ preparatu handlowego aldrinu na przebieg BZT

BZT	Preparat handlowy (zawierający 5% aldrinu w mg/l)					
	0	10	20	50	80	100
	(0)	(0,50)	(1,00)	(2,50)	(4,00)	(5,00)
BZT_3	4,4	4,0	3,8	2,9	2,2	2,2
BZT_5	6,4	5,4	5,4	4,1	3.9	3,6
BZT_{10}	6,9	6,6	6,6	5,3	5,3	5,1

Preparat handlowy we wszystkich badanych dawkach hamował przebieg procesów $BZT_{3,5,10}$, przy czym najsłabiej przy dawkach 10 — 20 mg/l, wyraźniej przy dawkach 50 — 80 mg/l, a najsilniej przy dawce 100 mg/l.

Aldrin chemicznie czysty również wpływał na przebieg procesów biochemicznego zapotrzebowania tlenu. Wyniki tych badań zestawiono w tabeli IV.

Tabela IV

Wpływ aldrinu chemicznie czystego o t. t. 104° na przebieg BZT

BZT	Zawartość aldrinu chemicznie czystego o t.t. 104° w mg/l						
	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	5,00
BZT_3	5,2	5,2	4,7	4,2	4,0	3,9	3,4
BZT_5	5,6	5,4	5,2	5,1	4,7	4,1	4,1
BZT_{10}	7,1	6,0	5,9	5,9	5,7	5,6	5,2

Zmiany te były analogiczne jak przy preparacie handlowym i wskazywały na hamowanie procesów $BZT_{3,5,10}$, wzrastające w miarę zwiększania dawki aldrinu chemicznie czystego.

4. Wpływ aldrinu na rozwój bakterii w wodzie

Badania bakteriologiczne prowadzono na wodzie rz. Wisły w tych samych butlach 10 l — równolegle z badaniami fizyczno-chemicznymi. Obejmowały one wpływ aldrinu na zmiany w intensywności rozwoju bakterii amonifikacyjnych, rozkładających azotany, rozkładających mocznik oraz bakterii rosnących na agarze zwykłym w temp. 20° po 72 godz. Intensywność procesów bakteriologicznych zachodzących w wodzie zawierającej dawki preparatu handlowego aldrinu od 10—100 mg/l oraz aldrinu chemicznie czystego od 0,5—5 mg/l, określano metodą mian.

Miana procesu amonifikacji w wodzie z rz. Wisły po 1 godz. działania preparatu handlowego wahały się od 10^{-5} do 10^{-3}. Po 10 dniach działania tej substancji stwierdzono pewne podwyższenie mian, nastąpiło to jednak zarówno przy dawkach wynoszących od 10 mg/l do 100 mg/l, jak i w próbie kontrolnej nie zawierającej insektycydu.

Miana procesu rozkładu azotanów po 1 godz. działania preparatu handlowego wahały się od 10^{-4} do 10^{-2}. Po 10 dniach trwania doświadczenia nie stwierdzono istotnych różnic w wielkości mian zarówno w próbie kontrolnej, jak i w próbach wody zawierających aldrin.

Miana procesu rozkładu mocznika początkowo wynosiły od 10^{-3} do 10^{-1}. Po 10 dniach nastąpiło podwyższenie mian tego procesu we wszystkich próbach łącznie z próbą kontrolną.

Ogólna liczba bakterii na agarze zwykłym po 1 godz. działania wynosiła od 500 do 700. Po 10 dniach trwania eksperymentu stwierdzono 10-krotne zmniejszenie się ogólnej liczby bakterii przy wszystkich dawkach aldrinu oraz w próbie kontrolnej.

Analogiczne wyniki otrzymano przy wszystkich badanych dawkch aldrinu chemicznie czystego.

IV. WNIOSKI

1. Zmiana smaku i zapachu wody była wyczuwalna przy dawce preparatu handlowego aldrinu wynoszącej 20 mg/l (co odpowiadało zawartości 1 mg/l substancji aktywnej), a dla aldrinu chemicznie czystego ten sam efekt otrzymywano przy dawce 1 mg/l.

2. Częściowe zahamowanie procesów biochemicznego zapotrzebowania tlenu występowało przy dawce preparatu handlowego aldrinu wynoszącej 10 mg/l (co odpowiadało zawartości 0,5 mg/l substancji aktywnej), a dla aldrinu chemicznie czystego to samo zjawisko występowało przy dawce 0,5 mg/l.

3. Stosowane w pracy dawki preparatu handlowego aldrinu od 10 do 100 mg/l (co odpowiadało zawartości od 0,50 do 5,00 mg/l substancji aktywnej) oraz dawki aldrinu chemicznie czystego od 0,50 do 5,00 mg/l nie wpływały na przebieg badanych procesów bakteriologicznych w wodzie.

4. Przeprowadzone badania laboratoryjne nad wpływem aldrinu na właściwości organoleptyczne i fizyczno-chemiczne wody pozwalają wnioskować, że dopuszczalna zawartość preparatu handlowego aldrinu zawierającego 5% substancji aktywnej w wodzie powierzchniowej powinna być niższa od 20 mg/l, a aldrinu chemicznie czystego — mniejsza od 1 mg/l.

Е. Лучак, Я. Малешевска

ВЛИЯНИЕ АЛЬДРИНА (ГЕКСАХЛОР-ДИЭНДОМЕТИЛЕН--ГЕКСАГИДРОНАФТАЛЕН) НА ФИЗИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И РАЗВИТИЕ БАКТЕРИИ В ВОДЕ

Содержание

Велись лабораторные исследования над влиянием альдрина (гексахлор-диэндометилен-гексагидронафтален) на физические и химические свойства речной воды а также над переменами в интенсивности развития выступающих в этой воде аммонифицирующих бактерий, разлагающих нитраты, мочовину и развивающихся на агаре при температуре 20° после 72 часов.

Констатировано, что изменение запаха и вкуса воды чувствовалось уже после добавки химически чистого альдрина (тем. плав. 104°) в количестве 1,0 мг/л. Кроме того добавка альдрина в количестве 0,5 мг/л частично тормозила биохимические процессы потребления кислорода.

Применение во время исследований дозы альдрина от 0,5 до 5,0 мг/л не имели влияния на ход исследуемых бактериологических процессов в речной воде.

J. Łuczak, J. Maleszewska

INFLUENCE OF ALDRIN (HEXACHLORODIENDOMETHYLENO-HEXAHYDRO-NAPHTALEN) ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND GROWTH OF MICROFLORA IN WATER.

Summary

The laboratory tests were performed concerning the influence of aldrin on physico-chemical properties of water from rivers and the changes in growth intensity of present in that water bacterials: ammonificating, nitrates decomposing, urea decomposing and growing on agar-agar simple ground in 20°C after 72 hours.

It was stated that the change in the smelling and test of water could be detected when 1.0 ml/liter of chemically pure aldrin 104°C melting point, was added. Concentration of 0,5 mg/liter of aldrin caused alteration in biochemical oxygen demands. Concentrations of aldrin from 0,5 to 5,0 mg/liter used in laboratory studies showed no influence on bacteriological processes in water from the rivers.

PIŚMIENNICTWO

1. *Bernstein I.:* Roczn. PZH, 1956, 7, 89. — 2. *Sierp F.:* Wasserverschmutzung. Vom Wasser, 1959, 26, 382. — 3. *Wojtek H.:* Z. blatt für Bakter., 1951, 156, 270. — 4. *Just J., Hermanowicz W.:* Fizyczne i chemiczne badania wody do picia i potrzeb gospodarczych. Warszawa 1955. — 5. *Cabejszek I., Just J., Łuczak J., Maleszewska* GWTS 1963, 37, 53. — 6. *Luchterowa A., Maleszewska J.:* Roczn. PZH, 1962, 13, 245. — 7. *Eichler W.:* Insektizide Heutzutage, Berlin 1954, 29. — 8. *Shepard H. H.:* The Chemistry and Action of Insecticides, New York — Toronto London 1961, 321. — 9. *Gunther F. A.* a. *Blinn:* Analysis Insecticides and Acaricides, New York — London 1955, 268. — 10. *Lichtenstein E. P., Schultz K. R.:* Jour. Econ. Ent., 1962, 53, 192.

11. *Liebmann H.:* Handbuch der Frischwasser und Abwasser-Biologie, str. 973, Jena 1960. — 12. *Ludemann D., Neumann H.:* Anzeiger für Sachädlingskunde, 1962, 35, H. 1, 5. — 13. *Dondoroff P., Katz M., Tarzwell C. M.:* 1953, 25, 840.

Warszawa, 27.V.1964 r.