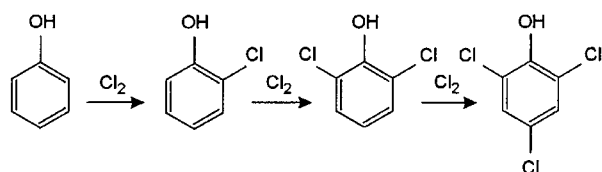


Urszula Dmitruk, Edward Zbieć, Jan Dojlido

Występowanie i oznaczanie chlorofenoli w środowisku wodnym

Chlorofenole (pochodne fenoli) należą do związków mających niebezpieczny wpływ na środowisko naturalne. Mogą one powstawać w procesach technologicznych w zakładach przemysłowych, w których występują związki chloru i fenole. Chlorofenole mogą powstawać także przy stosowaniu chloru do dezynfekcji wody i ścieków. Reakcja powstawania chlorofenoli może przebiegać następująco:



Chlorofenole są wykorzystywane jako biocydy, np. pentachlorofenol jest stosowany do konserwacji drewna, a dodatkowo także jako pestycyd. Związki te, ze względu na dużą toksyczność, stanowią zagrożenie zdrowia i życia ludzi i zwierząt. Często działają rakotwórczo i mutagennie (np. 2,4,6-trichlorofenol), a niektóre z nich, jak np. pentachlorofenol, są silnie toksyczne. Chlorofenole w wodzie do picia pogarszają jej smak i zapach. Nieprzyjemny i charakterystyczny – często określany jako apteczny – smak i zapach tych związków można wyczuć już w stężeniach dziesiątych części mg/m³. Zaleca się, aby chlorofenole były oznaczane w wodach w ramach programów monitoringowych.

Następujące chlorofenole – ze względu na właściwości toksyczne – zostały wpisane na priorytetową listę zanieczyszczeń, zarówno przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (U.S. EPA), jak i Unię Europejską [1]:

- 2-chlorofenol,
- 3-chlorofenol,
- 4-chlorofenol,
- 2,3-dichlorofenol,
- 2,4-dichlorofenol,
- 2,6-dichlorofenol,
- 3,4-dichlorofenol,
- 3,5-dichlorofenol,
- 2,3,4-trichlorofenol,
- 2,3,5-trichlorofenol,
- 2,3,6-trichlorofenol,
- 2,4,5-trichlorofenol,
- 2,4,6-trichlorofenol,

- 2,3,4,5-tetrachlorofenol,
- pentachlorofenol,
- 2-chloro-5-metylofenol,
- 4-chloro-2-metylofenol,
- 4-chloro-3-metylofenol,
- 2,3,5,6-tetrachlorofenol.

Dopuszczalna zawartość chlorofenoli w środowisku wodnym jest uregulowana odpowiednimi przepisami prawnymi. Chlorofenole w wodzie przeznaczonej do spożycia nie mogą przekraczać następujących wartości:

- 2,4,6-trichlorofenol: 200 mg/m³ [2],
- pentachlorofenol: 9 mg/m³ [3],
- pentachlorofenol: 1 mg/m³ [4],

natomiast w ściekach przemysłowych:

- pentachlorofenol w ściekach oczyszczonych: 1,0+3,0 g/m³ [5],
- pentachlorofenol w ściekach wprowadzanych do kanalizacji: 1,0+3,0 g/m³ [6].

Pentachlorofenol jest stosowany jako pestycyd. Dopuszczalna zawartość pestycydów w wodzie i ściekach wynosi:

- woda przeznaczona do spożycia [2]:
pestycydy (każdy związek): 0,1 mg/m³,
suma pestycydów: 0,5 mg/m³

– wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia [7]:

- pestycydy ogółem (wartości dopuszczalne):
kategoria A1: 1 mg/m³,
kategoria A2: 2,5 mg/m³,
kategoria A3: 5 mg/m³,

– oczyszczone ścieki przemysłowe: insektycydy z grupy węglowodorów chlorowanych do 0,5 mg/m³ [5].

Występowanie chlorofenoli

Chlorofenole mogą przedostawać się do środowiska naturalnego (wody powierzchniowe, podziemne, gleby) wraz z ściekami przemysłowymi z przemysłu chemicznego, z produkcji tworzyw sztucznych i barwników, z zakładów przeróbki ropy naftowej, zakładów produkujących środki ochrony roślin. W latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia badano zawartość 15 chlorofenoli w wodzie z Renu (tab. 1) [11]. Maksymalną zawartość stwierdzono w przypadku 3-chlorofenolu – 6,0 mg/m³. Również w tym okresie oznaczano zawartość chlorofenoli w wodzie z Wisły (tab. 2) [12, 13]. Zawartość poszczególnych związków zmieniała się od 0,1 mg/m³ do 17,0 mg/m³.

Tabela 1. Chlorofenole w wodzie z Renu (km 865) [11]

Chlorofenol	Zawartość maksymalna mg/m ³
2-chlorofenol	2,3
3-chlorofenol	6,0
4-chlorofenol	3,9
2,3-dichlorofenol	0,72
2,4-dichlorofenol	0,59
2,5-dichlorofenol	0,29
2,6-dichlorofenol	0,45
3,5-dichlorofenol	0,52
2,3,6-trichlorofenol	0,05
2,4,5-trichlorofenol	0,61
2,4,6-trichlorofenol	2,5
3,4,5-trichlorofenol	0,07
2,3,4,6-tetrachlorofenol	0,38
2,3,5,6-tetrachlorofenol	0,06
Pentachlorofenol	2,4

Tabela 2. Chlorofenole w wodzie z Wisły [12]

Chlorofenol	Zakres wartości mg/m ³
2-chlorofenol	0,1+3,0
3-chlorofenol	3,5+10,0
4-chlorofenol	0,2+3,2
2,4-dichlorofenol	0,6+17,0
2,4,6-trichlorofenol	0,5+1,0

Zawartość chlorofenoli badano również w wodzie z rzeki Sava w okolicy Zagrzebia. Oznaczano pięć chlorofenoli (4-chlorofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,5-trichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol i pentachlorofenol) [14]. W najwyższych stężeniach występował pentachlorofenol – 0,16 mg/m³. W latach 1988–1989 badano zawartość chlorofenoli w wodach powierzchniowych na terenie Chorwacji. Stwierdzono obecność pentachlorofenolu w zakresie od 0,004 mg/m³ do 0,095 mg/m³ [15]. Badano także zawartość chlorofenoli w wodach Dunaju na terenie Słowacji; suma chlorofenoli mieściła się w zakresie od 0,017 mg/m³ do 1,151 mg/m³ [16]. W badaniach przeprowadzonych na terenie Japonii oznaczano zawartość chlorofenoli (2,4-dichlorofenolu, 2,4,6-trichlorofenolu i pentachlorofenolu) w próbkach wód powierzchniowych. Nie stwierdzono obecności pentachlorofenolu, natomiast stężenie 2,4-dichlorofenolu było w zakresie od 0,0099 mg/m³ do 0,0123 mg/m³, a stężenie 2,4,6-trichlorofenolu wahało się od 0,0064 mg/m³ do 0,0067 mg/m³ [17].

Oznaczanie chlorofenoli

Do podstawowych metod oznaczania chlorofenoli należą metoda spektrofotometryczna i metody chromatograficzne.

Zasada oznaczania metodą spektrofotometryczną polega na ekstrakcji chlorofenoli eterem naftowym z zakwaszonego roztworu wodnego. Następnie chlorofenole wydzielane są z eteru naftowego alkalicznym roztworem wodorotlenku amonu. Do roztworu wodnego dodaje się 4-aminoantypirynę i żelazocyjanek potasu, na skutek czego tworzy się barwnik antypirynowy o zabarwieniu od żółtego do czerwonego w zależności

od stężenia chlorofenoli. W celu usunięcia substancji przeszkadzających można zastosować proces wstępnej destylacji. Jest to metoda niespecyficzna, w podobny sposób mogą reagować także inne związki fenolowe. Metoda ta pozwala na oznaczanie chlorofenoli w ilości powyżej 0,05 g/m³. Jest to metoda przybliżona, nadająca się do oznaczania dużych wartości chlorofenoli. Obecnie jest rzadko stosowana.

Do chromatograficznego oznaczania chlorofenoli stosuje się metody wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) oraz metody chromatografii gazowej, wykorzystując chromatografy gazowe z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD) lub w połączeniu ze spektrometrem mas (GC-MS) [8,9]. Przy pomocy chromatografu gazowego, w połączeniu z selektywnym detektorem wychwytu elektronów, można oznaczać chlorofenole rzędu 1 µg/m³ [10].

Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) polega na ekstrakcji chlorofenoli z zakwaszonej próbki wody chlorkiem metylenu. Następnie rozpuszczalnik odparowuje się za pomocą strumienia azotu, a pozostałość po odparowaniu rozpuszcza w mieszaninie metanolu z buforem fosforanowym. Analiza chromatograficzna HPLC, w połączeniu z detektorem spektrofotometrycznym UV, pozwala na osiągnięcie czułości rzędu 1 mg/m³.

W metodzie chromatografii gazowej (GC-ECD) chlorofenole obecne w wodzie przeprowadza się w pochodne acetylowe za pomocą bezwodnika kwasu octowego. Najpierw pH próbki wody koryguje się wodorotlenkiem sodu lub kwasem fosforowym do około 7, następnie dodaje się roztwór węglanu potasu, a potem bezwodnik kwasu octowego. Po dokładnym wymieszaniu dodaje się n-heksan i ponownie miesza w celu oddzielenia fazy organicznej od wodnej. Fazę heksanową osusza się przepuszczając przez kolumnkę z wyprażonym siarczanem sodu. Tak przygotowany ekstrakt heksanowy wstrzykuje się do chromatografu gazowego [8].

Wyniki badań

W celu sprawdzenia skuteczności metody oznaczania chlorofenoli za pomocą chromatografu gazowego z detektorem wychwytu elektronów (ECD) wykonano badania nad odzyskiem różnych chlorofenoli w wodach bez zawartości substancji organicznych (woda destylowana) oraz w wodzie powierzchniowej. W przypadku wody destylowanej uzyskano odzysk chlorofenoli w zakresie 75+92% (tab. 3), w zależności od oznaczanego związku, natomiast w przypadku wody powierzchniowej odzysk ten wyniósł 64+83% (tab. 4).

Badano zawartość chlorofenoli w wodzie z Wisły na odcinku od Krakowa do Gdańska w pięciu punktach pomiarowych (Kraków, Anopol, Warszawa, Włocławek i Gdańsk). Próbkę wody do badań pobrano w kwietniu, czerwcu i wrześniu 2005 r. W tym samym roku wykonano również badania zawartości chlorofenoli w wodach z dwóch małych cieków w rejonie Warszawy, tj. rzeki Jeziorki (punkt poboru próbek – Jezioryny) oraz Potoku Służewieckiego (punkt poboru próbek – Wilanów).

Zawartość poszczególnych chlorofenoli w wodzie z Wisły zmieniała się od wartości niewykrywalnych do 0,275 mg/m³, a sumy czterech chlorofenoli również od wartości niewykrywalnych do 0,501 mg/m³. Nie stwierdzono obecności 2-chlorofenolu (tab. 5). W wodzie z rzeki Jeziorki oraz Potoku Służewieckiego zawartość poszczególnych związków wyniosła

Tabela 3. Odzysk chlorofenoli z wody destylowanej (wartość średnia z 5 próbek)

Chlorofenol	Zawartość dodana mg/m ³	Zawartość oznaczona mg/m ³	S mg/m ³	s %	Odzysk %
2-chlorofenol	0,25	0,19	0,02	11	76
2,4-dichlorofenol	0,12	0,11	0,02	18	92
2,4,6-trichlorofenol	0,12	0,10	0,01	10	83
Pentachlorofenol	0,12	0,09	0,02	22	75

S – odchylenie standardowe; s – względne odchylenie standardowe

Tabela 4. Odzysk chlorofenoli z wody powierzchniowej (wartość średnia z 5 próbek)

Chlorofenol	Zawartość dodana mg/m ³	Zawartość oznaczona mg/m ³	S mg/m ³	s %	Odzysk %
2-chlorofenol	0,25	0,16	0,03	19	64
2,4-dichlorofenol	0,12	0,10	0,03	30	83
2,4,6-trichlorofenol	0,12	0,09	0,02	22	75
Pentachlorofenol	0,12	0,08	0,02	25	67

S – odchylenie standardowe; s – względne odchylenie standardowe

Tabela 5. Zawartość chlorofenoli (mg/m³) w wodzie z Wisły (2005 r.)

Punkt pomiarowy	Miesiąc	2-chlorofenol	2,4-dichlorofenol	2,4,6-trichlorofenol	Pentachlorofenol	Suma
Kraków	IV	nw.	nw.	0,065	0,255	0,320
	VI	nw.	nw.	nw.	0,142	0,142
	IX	nw.	nw.	nw.	0,049	0,049
Annopol	IV	nw.	nw.	0,065	0,225	0,290
	VI	nw.	nw.	0,080	0,079	0,159
	IX	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
Warszawa	IV	nw.	0,275	nw.	0,226	0,501
	VI	nw.	0,259	nw.	nw.	0,259
	IX	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
Włocławek	IV	nw.	0,135	nw.	0,129	0,264
	VI	nw.	nw.	nw.	0,039	0,039
	IX	nw.	nw.	nw.	0,047	0,047
Gdańsk	IV	nw.	0,223	nw.	0,182	0,405
	VI	nw.	nw.	nw.	0,029	0,029
	IX	nw.	nw.	nw.	0,055	0,055

nw. – nie wykryto

Tabela 6. Zawartość chlorofenoli (mg/m³) w wodzie z rzeki Jeziorki i Potoku Służewieckiego (2005 r.)

Punkt pomiarowy rzeka	2-chlorofenol	2,4-dichlorofenol	2,4,6-trichlorofenol	Pentachlorofenol	Suma
Jeziorki	nw.	1,15	0,09	0,08	1,32
Wilanów Potok Służewiecki	nw.	3,35	0,12	0,14	3,61

nw. – nie wykryto

od wartości niewykrywalnych do 3,35 mg/m³, a suma czterech chlorofenoli odpowiednio 1,32 mg/m³; 3,61 mg/m³ (tab. 6), przy czym również nie stwierdzono obecności 2-chlorofenolu.

Służewieckiego zawartość sumy chlorofenoli wyniosła odpowiednio 1,32 mg/m³ i 3,61 mg/m³.

Podsumowanie

Najwyższą zawartość sumy czterech chlorofenoli (2-chlorofenolu, 2,4-dichlorofenolu, 2,4,6-trichlorofenolu i pentachlorofenolu) oznaczonych w wodzie z Wisły stwierdzono w okolicy Warszawy – 0,501 mg/m³, natomiast w pozostałych czterech punktach pomiarowych suma chlorofenoli nie przekroczyła 0,405 mg/m³. W wodach z rzeki Jeziorki i Potoku

LITERATURA

- Guidelines for Drinking Water Quality. 2nd edition. World Health Organization. Geneva 1996.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 203, poz. 1718.
- Wytyczne WHO dotyczące jakości wody do picia. Tom 1, Zalecenia. PZITS, Warszawa. 1998.

4. F.W. PONTIUS: Federal drinking water regulation update. *Journal AWWA*, 1993, 85, 42.
5. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. *Dz. U.* nr 137, poz. 984.
6. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych. *Dz. U.* nr 136, poz. 964.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. *Dz. U.* nr 204, poz. 1728.
8. PN-EN 12673: Jakość wody. Oznaczanie niektórych wybranych chlorofenoli w wodzie z zastosowaniem chromatografii gazowej. Warszawa 2004.
9. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. APHA, AWWA, WEF, Washington 1998.
10. A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Uboczne produkty dezynfekcji wody. Monografie, Seria Wodociągi i Kanalizacja nr 9, PZITS, Warszawa 2002.
11. R.C.C. WEGMAN, A.W. HOFSTEE: Chloro-phenols in surface water of the Netherlands (1976–1977), *Water Research*, 1979, Vol. 13, No. 7, pp. 651–657.
12. J. WUDZIŃSKA, D. GREJCUM, A. MALIŃSKA: Opracowanie metody chromatograficznego rozdziału i ilościowego oznaczania pochodnych fenolowych z wdrożeniem do badań wód rzeki Wisły. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Wrocław 1977 (praca nie publikowana).
13. J. DOJLIDO, E. ZBIEĆ: Zanieczyszczenia organiczne warszawskiej wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 1995, nr 3, ss. 55–58.
14. S. FENGLER, V. DREVENKAR: Levels of Chlorophenols in river, ground, and drinking water in the Zagreb Area. *Organic Micropollutants in the Aquatic Environment: Proceedings of the Fifth European Symposium, Roma, Italy, 1987*. Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 1988, pp. 238–242.
15. S. FINGLER, V. DREVENKAR, B. TKALCEVIC, Z. SMIT: Levels of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and chlorophenols in the Kupa River water and in drinking waters from different areas in Croatia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology BECTA6*, 1992, Vol. 49, No. 6, pp. 805–812.
16. M. VENINGEROVA, V. PRACHAR, J. KOVACICOVA, J. UHNAK: Levels of chlorinated phenols in Danube River water. *Fresenius Environ. Bull.*, 1998, Vol. 7, No. 3–4, pp. 224–231.
17. M. KAWAGUCHI, Y. ISHII, N. SAKUI *et al.*: Stir bar sorptive extraction. In situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography–mass spectrometry for determination of chlorophenols in water and body fluid samples. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 533, pp. 57–65.

Dmitruk, U., Zbieć, E., Dojlido, J. Chlorophenols in Water Environment. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 3, pp. 25–28.

Abstract: Chlorophenols in the aquatic environment were analyzed by gas chromatography with an ECD. Distilled water and surface water samples were compared for chlorophenol recovery which ranged between 64% and 92%. In the surface water samples the presence of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol was detected. The samples were collected along the Vistula River between Cracow and Gdansk, as well as along two small streams in the proximity of Warsaw (Jeziorka and Potok Sluzewiecki).

No 2-chlorophenol was detected in any of the surface water samples while nearly all of them contained pentachlorophenol. The highest concentration of a single chlorophenol in the Vistula amounted to 0.275 mg/m³ (2,4-dichlorophenol), the sum of the four chlorophenols examined being equal to 0.501 mg/m³. Much higher chlorophenol concentrations were determined in the two streams near Warsaw; the sum of the four chlorophenols totalled 1.32 mg/m³ and 3.61 mg/m³ in the Jeziorka and Potok Sluzewiecki, respectively.

Keywords: Chlorophenols, gas chromatography, surface water, water quality.