

Urszula Dmitruk, Marek Piaścik, Jan Dojlido, Barbara Taboryska

Badania sorpcji i desorpcji wybranych niebezpiecznych substancji organicznych w układzie woda/osady denne

Sorpcja jest jednym z głównych procesów wpływających na występowanie i przemieszczanie się hydrofobowych związków organicznych w środowisku wodnym. Pod pojęciem sorpcji analizuje się zarówno adsorpcję (procesy zachodzące na powierzchni cząstek), jak i absorpcję (przenikanie związków do wnętrza cząstek) [1]. W środowisku wodnym sorpcja hydrofobowych związków organicznych zachodzi na cząstkach abiotycznych (zawiesiny, osady) oraz w organizmach wodnych [2]. Substancje organiczne pochodzenia antropogenicznego mają właściwości hydrofobowe i z tego powodu tendencję do kumulowania się w osadach dennych. Sorpcja zanieczyszczeń organicznych występujących w wodach rzecznych przez osady denne jest procesem powodującym kumulację tych zanieczyszczeń w osadach, natomiast desorpcja tych związków z osadów może powodować wtórne zanieczyszczenie wód.

Skuteczność sorpcji opisywana jest za pomocą współczynnika kumulacji, który charakteryzuje podział substancji pomiędzy fazą stałą i wodną, gdzie ta substancja występuje w formie rozpuszczonej [3,4]. Fazę stałą mogą stanowić nie tylko osady denne, ale także np. gleba lub sadza [5]. Stan równowagi oraz przebieg sorpcji w środowisku wodnym zależą między innymi od właściwości fizyczno-chemicznych zarówno sorbatu (zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne), jak i sorbentu (zawiesiny, osady) [6], a także od intensywności przebiegu procesów biochemicznych [7].

W celu poznania dynamiki procesu sorpcji przeprowadzono badania laboratoryjne, w których wykorzystano wodę i osad denny pobrane z Wisły poniżej Krakowa. W badaniach zastosowano trzy grupy niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych: pestycydy chloroorganiczne, polichlorowane bifenylo (PCB) i chlorofenole.

Charakterystyka zanieczyszczeń organicznych

Spośród pestycydów chloroorganicznych oznaczono DDT, DDD (metabolit DDT), DDE (metabolit DDT), DMDT (mektoksychlor) oraz γ -HCH (lindan). Obecność tych pestycydów w środowisku naturalnym związana jest wyłącznie z działalnością człowieka. Substancje te wykorzystywane były do zwalczania szkodników sadów, ogrodów i lasów, ale również do walki z owadami przenoszącymi choroby (malaria, tyfus) wśród

ludzi. Ze względu na zaleganie w środowisku i kumulację w organizmach żywych, w Polsce wiele lat temu zakazano stosowania niektórych pestycydów (np. DDT). Pestycydy chloroorganiczne przedostają się do środowiska wodnego w wyniku spływów powierzchniowych z pól uprawnych, a także wraz ze ściekami przemysłowymi i odciekami ze składowisk odpadów.

Jako polichlorowane bifenylo (PCB) oznaczono sumę siedmiu związków: PCB28 (2,4,4'-trichlorobifenyl), PCB52 (2,2',5,5'-tetrachlorobifenyl), PCB101 (2,2',4,5,5'-pentachlorobifenyl), PCB118 (2,3',4,4',5-pentachlorobifenyl), PCB138 (2,2',3,4,4',5'-heksachlorobifenyl), PCB153 (2,2',4,4',5,5'-heksachlorobifenyl) i PCB180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobifenyl). PCB są syntetycznymi związkami chemicznymi niewystępującymi naturalnie w środowisku. Podobnie jak pestycydy, zostały wprowadzone do środowiska przez człowieka. Stosowane były jako ciecz izolacyjna, składniki płynów hydraulicznych oraz w transformatorach kondensatorowych. Dostawały się do środowiska w procesie ich produkcji i użytkowania. PCB zaliczane są do trwałych zanieczyszczeń organicznych, ponieważ są związkami bardzo wolno rozkładającymi się i długo utrzymującymi w środowisku.

Spośród chlorofenoli oznaczono 2-chlorofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol i pentachlorofenol. Są to pochodne fenoli powstające w procesach technologicznych w zakładach przemysłowych, w których występują związki chloru i fenole. Chlorofenole mogą przedostawać się do środowiska naturalnego wraz ze ściekami z przemysłu chemicznego, z produkcji tworzyw sztucznych i barwników, z zakładów przeróbki ropy naftowej czy zakładów produkujących środki ochrony roślin [8]. Chlorofenole, podobnie jak inne uboczne produkty chlorowania, mogą powstawać także przy stosowaniu chloru do dezynfekcji wody i ścieków [9].

Metodyka badań

W kolbach stożkowych o pojemności 300 cm³ umieszczono po 20 g suchego, przesianego przez sito o średnicy oczek 2 mm, osadu dennego, a następnie dodano 200 cm³ wody rzecznej lub destylowanej i wytrząsano w temperaturze ok. 20 °C. W celu analizy procesu sorpcji w warunkach podwyższonego zanieczyszczenia wody do próbek dodano badane substancje organiczne, natomiast w celu sprawdzenia wpływu mikroorganizmów na zawartość badanych substancji do próbek wody dodano chlorek rtęci. Przygotowywano szereg równoległych próbek i pomiary zawartości badanych związków wykonano po określonym czasie w wodzie i osadzie lub tylko w wodzie.

Pestycydy chloroorganiczne ekstrahowano z badanej próbki wody heksanem. Otrzymany ekstrakt osuszono, przesączając go przez kolumnkę wypełnioną watą szklaną i bezwodnym Na_2SO_4 . Osuszony ekstrakt zateżono do sucha w temperaturze $40\text{ }^\circ\text{C}$ w strumieniu azotu. Suchą pozostałość rozpuszczono w odpowiedniej objętości heksanu i analizowano na zawartość pestycydów. Ekstrakcję PCB z fazy wodnej przeprowadzono za pomocą heksanu, a otrzymany ekstrakt oczyszczono stosując stężony H_2SO_4 , 5% roztwór KOH w etanolu i wodny roztwór etanolu (1:1, v:v). Oczyszczony ekstrakt zateżono do sucha w temperaturze $40\text{ }^\circ\text{C}$ w strumieniu azotu. Suchą pozostałość rozpuszczono w odpowiedniej objętości heksanu i oznaczono zawartość PCB. Chlorofenole wyekstrahowano z próbki wody za pomocą heksanu po uprzednim dodaniu do niej roztworu K_2CO_3 (1 mol/dm^3) oraz bezwodnika kwasu octowego ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$). Ekstrakt heksanowy osuszono dodając do niego bezwodny Na_2SO_4 , i analizowano na zawartość chlorofenoli.

Ekstrakcję związków organicznych z próbek osadu dennego przeprowadzono heksanem w aparacie do ciągłej ekstrakcji typu Soxhlet. Ekstrakcja trwała 8 h z 20 g próbki osadu zmieszanego z 20 g bezwodnego Na_2SO_4 z zastosowaniem 250 cm^3 heksanu. Ekstrakt zateżono na wyparce próżniowej i wykorzystywano następnie do oznaczenia pestycydów, PCB i chlorofenoli, przy czym przed wykonaniem oznaczenia ekstrakt oczyszczono zgodnie z metodyką stosowaną w przypadku poszczególnych grup związków. Pestycydy – ekstrakt przepuszczono przez kolumnę wypełnioną żelazem krzemionkowym i bezwodnym Na_2SO_4 . Zaadsorbowane związki wymyło dwiema porcjami heksanu i jedną porcją chlorku metylenu. Wymyte frakcje połączono i odparowano do sucha w strumieniu azotu. Suchą pozostałość rozpuszczono w odpowiedniej ilości heksanu i analizowano otrzymany roztwór. Polichlorowane bifenyle – ekstrakt oczyszczono stosując stężony H_2SO_4 , 5% roztwór KOH w etanolu i wodny roztwór etanolu (1:1, v:v). Chlorofenole – ekstrakt oczyszczono wytrącając go w rozdzielniku z toluenem. Zebraną fazę toluenową wytrąsano z roztworem węglanu potasu i bezwodnikiem

kwasu octowego. Chlorofenole zawarte w węglanowej fazie wodnej ekstrahowano heksanem, po czym roztwór heksanowy osuszono bezwodnym Na_2SO_4 . Pestycydy chloroorganiczne, PCB i chlorofenole oznaczono metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem chromatografu gazowego firmy Hewlett Packard 5890 z detektorem wychwytu elektronów (GCECD).

Przebieg i wyniki badań

Badania laboratoryjne przeprowadzono w trzech etapach. W pierwszym osad wytrąsano z wodą rzeczną i wodą destylowaną, w drugim wodę rzeczną mieszano z dodatkiem i bez dodatku HgCl_2 , a w trzecim do wody rzecznej dodano roztwory wzorcowe analizowanych związków organicznych.

Etap I

Osad wytrąsano z wodą destylowaną i rzezną przez 12 tyg., oznaczając stężenia pestycydów chloroorganicznych, PCB i chlorofenoli w wodzie po 1 tyg., 4 tyg., 8 tyg. i 12 tyg. (tab. 1). Zawartość badanych substancji w osadzie oznaczono tylko na końcu badań, tj. po 12 tyg. W wodzie destylowanej początkowo zaobserwowano zwiększenie stężenia sumy pestycydów i PCB w wyniku wymywania tych związków z osadów, potem zmniejszenie i w końcowym czasie badane związki występowały w podobnej ilości jak w wodzie rzecznej. Świadczyło to o równowadze wymiany badanych związków między wodą a osadem. W wodzie rzecznej po 1 tyg. stężenie pestycydów zmniejszyło się w wyniku sorpcji na cząstkach osadu, a następnie utrzymywało się w podobnej ilości, z lekką tendencją spadkową. W przypadku PCB zmiany stężeń były podobne jak w wodzie destylowanej. W pierwszym tygodniu badań zaobserwowano zwiększenie stężenia chlorofenoli w obydwu wodach, następnie zmniejszenie po 8 tyg. i ponowne zwiększenie w końcowym etapie badań. Podczas całego eksperymentu zawartość pestycydów, PCB i chlorofenoli w osadzie wytrąsanym z wodą rzezną i destylowaną utrzymywała się w podobnej ilości.

Tabela 1. Zawartość pestycydów chloroorganicznych, polichlorowanych bifenyli i chlorofenoli w wodzie i osadzie
Table 1. Contents of organochlorine pesticides, PCB and chlorophenols in water and in the bottom sediments

Czas kontaktu tyg.	Pestycyd chloroorganiczny						Suma PCB	Chlorofenol				
	γ -HCH	DDE	DDD	DDT	DMDT	suma		2-chlorofenol	2,4-di-chlorofenol	2,4,6-tri-chlorofenol	penta-chlorofenol	suma
Woda destylowana, $\mu\text{g/dm}^3$												
1	0,003	0,015	0,012	0,072	0,004	0,106	0,037	nw.	0,53	nw.	0,17	0,70
4	0,001	0,015	0,050	0,016	0,002	0,084	0,044	nw.	0,78	nw.	0,09	0,87
8	0,001	0,005	0,002	0,007	nw.	0,015	0,011	nw.	nw.	nw.	0,07	0,07
12	0,004	0,009	0,001	0,011	nw.	0,025	0,006	nw.	0,87	nw.	0,08	0,95
Woda rzeczna, $\mu\text{g/dm}^3$												
0	0,001	0,010	0,006	0,020	0,006	0,043	0,009	nw.	nw.	0,07	0,26	0,32
1	0,001	0,009	0,002	0,012	nw.	0,024	0,025	nw.	1,02	0,05	0,26	1,33
4	nw.	0,010	0,003	0,011	0,002	0,026	0,042	nw.	0,21	nw.	0,09	0,30
8	0,002	0,005	0,002	0,006	nw.	0,015	0,005	nw.	0,17	nw.	0,05	0,22
12	0,004	0,005	0,001	0,006	nw.	0,016	0,003	nw.	0,99	nw.	0,09	1,08
Sucha masa osadu, $\mu\text{g/kg}$												
0	2,25	1,46	4,42	51,09	0,99	60,21	22,76	nw.	6,99	nw.	1,27	8,27
12 (woda dest.)	2,75	1,96	4,98	52,30	0,92	62,91	20,10	nw.	7,04	nw.	1,66	8,70
12 (woda rzeczna)	2,53	2,00	4,06	52,87	0,98	62,44	18,24	nw.	6,88	nw.	1,65	8,53

nw. – nie wykryto

Współczynnik kumulacji wszystkich związków obliczono dzieląc sumę zawartości oznaczanych substancji w suchej masie osadu (faza stała), wyrażonej w $\mu\text{g}/\text{kg}$, przez sumę ich stężeń w wodzie (faza wodna), wyrażonych w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. W przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych wykorzystujących wodę rzeczną wartości współczynnika kumulacji obliczono na początku eksperymentu (dzień 0) i na końcu (po 12 tyg.), natomiast w przypadku wody destylowanej obliczenia wykonano tylko na końcu eksperymentu (po 12 tyg.). Wyniki obliczeń zawiera tabela 2.

Tabela 2. Współczynnik kumulacji pestycydów chloroorganicznych, polichlorowanych bifenyli i chlorofenoli (dm^3/kg)
Table 2. Accumulation coefficient of organochlorine pesticides, PCB and chlorophenols (dm^3/kg)

Woda	Czas, tyg.	Pestycydy	PCB	Chlorofenole
Destylowana	12	2516	3350	9
Rzeczna	0	1400	2529	25
	12	3903	6080	8

Wartości współczynnika kumulacji analizowanych związków różniły się znacznie i mieściły w zakresie od 8 w przypadku chlorofenoli do 6080 w przypadku PCB. Duże wartości wskazują na silniejszą kumulację danej grupy związków w osadach dennych. Największe wartości współczynnika kumulacji otrzymano w przypadku PCB. Związki te mają właściwości hydrofobowe, dlatego charakteryzują się dużą zdolnością do kumulacji w osadach dennych. Najmniejsze wartości współczynnika kumulacji otrzymano w przypadku chlorofenoli, które – w porównaniu do pozostałych badanych substancji – mają najmniej hydrofobowy charakter, w związku z czym charakteryzują się najmniejszymi zdolnościami do kumulacji w osadach dennych. Są to również związki mniej trwałe w środowisku i prawdopodobnie ulegają rozkładowi pod wpływem światła. Pestycydy i PCB miały zbliżone wartości współczynnika kumulacji. Podobne zdolności pestycydów i PCB do kumulacji w osadach wynikają z podobieństwa budowy i właściwości fizykochemicznych tych związków.

Etap II

W celu zbadania stabilności badanych związków w wodzie rzecznej, wykonano pomiary ich zawartości podczas mieszania wody przez 7 d bez i z dodatkiem HgCl_2 (tab. 3). W wodzie z dodatkiem HgCl_2 stężenia pestycydów i PCB utrzymywały się w podobnej ilości, a w wodzie bez dodatku HgCl_2 zaobserwowano wyraźne zmniejszenie ich stężeń. Ponieważ HgCl_2 hamuje aktywność mikroorganizmów, więc można wnioskować, że bez dodatku HgCl_2 w wodzie mieszanej i napowietrzanej zachodził proces biodegradacji badanych związków. W wodzie bez HgCl_2 w pierwszej dobie badań nastąpiło szybkie zmniejszenie stężenia chlorofenoli, a potem zmiany były już niewielkie. W wodzie z dodatkiem HgCl_2 zmniejszenie stężenia chlorofenoli na początku było nieznaczne, ale po tygodniu było podobnie małe jak w próbkach bez dodatku HgCl_2 , co może świadczyć o rozkładzie chlorofenoli pod wpływem światła.

Etap III

Do wody rzecznej dodano roztwory wzorcowe DDT o stężeniu ok. $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, PCB ok. $21 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i chlorofenoli ok. $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Próbkę wytrząsano wraz z osadem przez 7 d. W pierwszej dobie badań zaobserwowano gwałtowne zmniejszenie stężenia DDT i sumy PCB w wodzie w wyniku sorpcji

na cząstkach osadu. W kolejnych dobach nastąpiło dalsze, ale już wolniejsze zmniejszenie ich stężeń (tab. 4). W przypadku chlorofenoli zaobserwowano ich niewielki ubytek w pierwszej dobie badań, natomiast po 4 d ich stężenie zmniejszyło się o ponad 70%, osiągając wartość ok. $8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w 7 d badań.

Dyskusja wyników

Wytrząsanie osadów dennych z wodą destylowaną spowodowało przechodzenie badanych związków organicznych z osadu do wody i gwałtowne zwiększenie ich stężenia w wodzie. W przypadku pestycydów i PCB stężenia tych związków w wodzie zaczęły maleć po ok. 4 tyg. i nastąpiło zmniejszenie ich stężeń do wartości notowanych w wodzie rzecznej. Może to świadczyć o występowaniu stanu równowagi między procesami sorpcji i desorpcji. W przypadku chlorofenoli równowaga została osiągnięta po upływie ok. 2 tyg.

Wytrząsanie osadów z wodą rzeczną w przypadku pestycydów spowodowało zmniejszenie ich stężenia w czasie pierwszego tygodnia badań, a następnie stężenie w wodzie utrzymywało się na podobnym poziomie z lekką tendencją spadkową. W przypadku PCB i chlorofenoli stężenie tych związków w wodzie wytrząsanej z osadem początkowo wzrosło, a potem utrzymywało się na stałym poziomie, co świadczyło o osiągnięciu stanu równowagi.

W całym czasie badań stężenie pestycydów, PCB i chlorofenoli w osadzie wytrząsanym z wodą rzeczną i wodą destylowaną utrzymywało się na podobnym poziomie.

Obliczone wartości współczynnika kumulacji badanych związków różniły się znacznie. Najmniejsze wartości uzyskano w przypadku chlorofenoli, a największe – PCB. Duże wartości współczynnika kumulacji wskazują na silniejszą kumulację danej grupy związków w osadach dennych. Najmniejsze wartości współczynnika kumulacji otrzymano w przypadku chlorofenoli, które – w porównaniu do pozostałych badanych substancji – miały najmniej hydrofobowy charakter, w związku z tym najmniejsze zdolności do akumulacji w osadach dennych. Wartości współczynników kumulacji pestycydów i PCB były zbliżone, co wskazuje na podobne zdolności tych związków do kumulacji w osadach, wynikające z podobieństwa ich budowy i właściwości fizykochemicznych.

Zaobserwowano zmniejszenie stężenia badanych związków w wodzie mieszanej bez osadów. W celu oceny tego zjawiska mieszano wodę rzeczną bez osadu w czasie 7 d z dodatkiem i bez inhibitora (HgCl_2), który powoduje zahamowanie aktywności mikroorganizmów w wodzie. Wyniki otrzymane w przypadku pestycydów i PCB były podobne. W wodzie bez dodatku HgCl_2 nastąpił szybki ubytek badanych związków, w wodzie z dodatkiem HgCl_2 był on niewielki, a po 1 d ubytek badanych związków został zahamowany. Może to świadczyć o przebiegu biodegradacji związków organicznych w wodzie rzecznej. W przypadku chlorofenoli zachodziły podobne procesy zmniejszania stężenia związków po dodaniu HgCl_2 , lecz w tym wypadku proces nie został zahamowany, a stężenie chlorofenoli uległo zmniejszeniu do wartości występujących w wodzie rzecznej bez dodatku HgCl_2 . Może to świadczyć o tym, że chlorofenole ulegały rozkładowi nie tylko pod wpływem mikroorganizmów, ale prawdopodobnie także pod wpływem światła.

Tabela 3. Zawartość pestycydów chloroorganicznych, polichlorowanych bifenyli i chlorofenoli w wodzie rzecznej
Table 3. Contents of organochlorine pesticides, PCB and chlorophenols in river water

Związek		Woda rzeczna, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$			Woda rzeczna + HgCl_2 , $\mu\text{g}/\text{dm}^3$		
		0 d	1 d	7 d	0 d	1 d	7 d
Pestycyd	γ -HCH	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
	DDE	0,010	0,008	0,007	0,010	0,009	0,008
	DDD	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
	DDT	0,060	0,028	0,011	0,060	0,057	0,053
	DMDT	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
	suma	0,072	0,037	0,019	0,072	0,067	0,062
Suma PCB		0,101	0,044	0,010	0,101	0,083	0,074
Chlorofenol	2-chlorofenol	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
	2,4-dichlorofenol	1,00	nw.	nw.	1,00	0,81	nw.
	2,4,6-trichlorofenol	0,20	0,18	nw.	0,20	0,20	nw.
	pentachlorofenol	0,05	0,09	0,05	0,05	0,15	0,05
	suma	1,20	0,27	0,05	1,25	1,16	0,05

nw – nie wykryto

Tabela 4. Zawartość pestycydów chloroorganicznych, polichlorowanych bifenyli i chlorofenoli w wodzie rzecznej z osadem z dodatkiem roztworów wzorcowych
Table 4. Contents of organochlorine pesticides, PCB and chlorophenols in river water with bottom sediments upon addition of standard solutions

Związek		Woda rzeczna z osadem + roztwór wzorcowy, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$			
		0 d	1 d	4 d	7 d
Pestycyd	γ -HCH	nw.	nw.	nw.	nw.
	DDE	0,014	0,014	0,010	0,040
	DDD	0,002	0,005	0,004	nw.
	DDT	25,30	7,88	3,90	1,90
	DMDT	nw.	nw.	nw.	nw.
	suma	25,32	7,90	3,91	1,94
Suma PCB		21,10	4,20	2,44	1,68
Chlorofenol	2-chlorofenol	70,68	69,59	18,10	nw.
	2,4-dichlorofenol	15,68	14,01	2,74	1,25
	2,4,6-trichlorofenol	8,82	7,78	4,29	4,62
	pentachlorofenol	4,39	3,70	1,38	1,79
	suma	99,57	94,75	26,51	7,66

nw – nie wykryto

Zbadano zmiany stężenia badanych związków w wodzie rzecznej wzbogaconej w badane związki (pestycydy, PCB i chlorofenole). W wodzie wytrąsanej z osadem w czasie 7 d zaobserwowano duży ubytek tych związków w początkowym czasie, a później stabilizację stężenia z niewielką tendencją spadkową.

Wnioski

◆ Proces sorpcji badanych niebezpiecznych związków organicznych na cząstkach osadów dennych zachodził najintensywniej w ciągu kilku pierwszych dób kontaktu osadu z wodą, później miał miejsce proces stabilizacji.

◆ Badania wykazały istotne zmiany stężenia analizowanych substancji w wodzie, co świadczyło o ich sorpcji na cząstkach osadu lub o procesie rozkładu tych związków w wodzie.

◆ Nie stwierdzono istotnych zmian stężenia badanych substancji w osadzie, nawet w przypadku wymywania związków

do wody destylowanej, co wynikało z dużej różnicy stężeń między wodą a osadem. Po zwiększeniu stężenia analizowanych związków w wodzie w wyniku ich wymywania z osadu, w krótkim czasie następował ponowny proces sorpcji i powrót do stanu równowagi. Mogło to świadczyć o dużej stabilności połączeń (silne oddziaływania hydrofobowe) badanych związków z cząstkami osadów. Można stąd wnioskować, że w przypadku kontaktów osadów z wodą rzeczną w warunkach wymieszania osadów (np. w czasie powodzi) intensywność procesu przechodzenia tych związków do wody będzie ograniczona.

LITERATURA

1. Z. SZPERLIŃSKI: Chemia w ochronie i inżynierii środowiska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002.
2. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Zjawiska sorpcji w wodach naturalnych oraz w procesach oczyszczania wód. *Ochrona Środowiska* 1987, vol. 9, nr 2–3, ss. 9–14.

3. R. JEPSEN, W. LICK: Nonlinear and interactive effects in the sorption of hydrophobic organic chemicals by sediments. *Environmental Technology and Chemistry* 1999, No. 18, pp. 1627–1636.
4. S. KLEINEIDAM, C. SCHUTH, P. GREATHWOHL: Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. *Environmental Science and Technology* 2002, No. 36, pp. 4689–4697.
5. D. KOWALCZYK: Przemiany wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych w środowisku wodnym zlewni Radomki. Rozprawa doktorska, IMGW, Warszawa 1999 (praca niepublikowana).
6. Y. RAN, B. XIAO, W. HUANG, P. PENG, D. LIU, J. FU, G. SHENG: Organic compounds in the environment, kerogen in aquifer material and its strong sorption for non-ironic organic pollutants. *Journal of Environmental Quality* 2003 b, No. 32, pp. 1701–1709.
7. U. RACZYK-STANISŁAWIAK, E. CIEMNIECKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Usuwanie prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych w procesie biofiltracji. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 3, ss. 59–64.
8. U. DMITRUK, E. ZBIEĆ, J. DOJLIDO: Występowanie i oznaczanie chlorofenoli w środowisku wodnym. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 3, ss. 25–28.
9. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ, M. WOLSKA: Przyczyny zużycia chloru wolnego w systemie dystrybucji wody. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 3, ss. 19–24.

Dmitruk, U., Piaścik, M., Dojlido, J., Taboryska, B. Sorption and Desorption of Hazardous Organic Substances in the Water/Bottom Sediments System. *Ochrona Środowiska* 2008, Vol. 30, No. 3, pp. 21–25.

Abstract: Sorption of organic pollutants in riverine water by bottom sediments accounts for their accumulation inside the bottom sediments while desorption of those pollutants from the bottom sediments can become a contributing factor in the recontamination of riverine water. The aim of the study was to examine the dynamics of the process of organic compound sorption (organochlorine pesticides, chlorophenols, polychlorinated biphenyls), using water/bottom sediments samples collected from the river Vistula downstream of Cracow. The experiments involved three stages. At the first one the bottom sediments samples were shaken with riverine and distilled water for 12 weeks, the contents of particular compounds in the water and in the bottom sediments were determined and their coefficients of accumulation were calculated. At the second stage the river water samples (with and without HgCl₂ addition) were shaken for seven days in order to test the stability of the compounds examined. At the third stage the water/bottom sediments samples

were added standard solutions of DDT, PCB and chlorophenols, and the sorption process was observed for seven days. The experimental results have revealed the following: the sorption of the compounds on the bottom sediments proceeded at the fastest rate during the first days of contact between bottom sediments and water and then stabilized; the stability of chlorophenols and their propensity to accumulation in the bottom sediments were lower as compared to those of organochlorine pesticides and PCB; no significant changes were observed in the concentrations of the compounds in the bottom sediments even when they were washed out into distilled water. This substantiates the strong hydrophobic interrelations between those substances and the bottom sediments. It can be concluded that if the bottom sediments are in contact with the river water under conditions of bottom sediments mixing (e.g. during flood), the penetration of those hazardous compounds into the water will be limited.

Keywords: Bottom sediments, hazardous organic compounds, organochlorine pesticides, chlorophenols, polychlorinated biphenyls (PCBs), sorption, desorption.