



Badania nad wpływem pochodnej kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA) na kinetykę rozkładu zanieczyszczeń przez osad czynny oraz nityfikację

Elżbieta Grabińska-Sota¹, Ewa Wiśniowska², Joanna Kalka¹,
Beata Ścieranka¹

¹Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Politechnika Śląska, Gliwice

²Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska,
Częstochowa

Investigations into the effect of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) derivative on organic pollutants degradation kinetics and nitrification

Summary

The paper presents the results of investigations into the effect of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) derivative on organic pollutants biodegradation and nitrification. Conventional activated sludge process was used. MCPA derivative concentration was $40 \text{ mg}_{(a.i.)} \cdot \text{L}^{-1}$. Control without pesticide addition was run concurrently. Sedimentation properties of sewage sludge were bad during process however COD was degraded to less than $22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for control tank and tank with MCPA derivative addition, respectively. Nitrification rates were $0,0372 \pm 0,0139 \text{ [mgN/mg}_{d.m.} \cdot \text{d]}$ and $0,0358 \pm 0,0102 \text{ [mg N/mg}_{d.m.} \cdot \text{d]}$ for the control and investigated system, respectively. Pesticide addition inhibited nitrification and biodegradation process rate only at about 5-10%.

Key words:

wastewater treatment, nitrification, 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid, activated sludge process, organic pollutants degradation kinetics.

Adres do korespondencji

Elżbieta Grabińska-Sota,
Katedra Biotechnologii
Środowiskowej,
Politechnika Śląska,
ul. Akademicka 2,
44-100 Gliwice.

1. Wstęp

Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) oraz jego pochodne zaliczane są do jednych z najczęściej stosowanych środków chwastobójczych. Preparaty oparte na tego typu związkach znajdują zastosowanie zarówno na polach, jak też i w ogródkach działkowych.

Liczba zarejestrowanych preparatów opartych na MCPA w ciągu ostatnich 8 lat wzrosła w Polsce trzykrotnie. Preparaty te stanowią obecnie 3% ogólnej liczby zarejestrowanych w Polsce chemicznych, biologicznych i biotechnicznych środków ochrony roślin (1). Fenoksyherbicydy stanowią również około 12-15% środków ochrony roślin zmagazynowanych w mogilnikach (2). Około 1/3-1/2 mogilników nie spełnia podstawowych warunków bezpieczeństwa, znajdują się one w pobliżu źródeł wody pitnej, zbiorników wodnych, terenów rolniczych i zabudowań; wiele z nich uległo rozszczelnieniu (3). Stosowanie i magazynowanie preparatów opartych na MCPA powoduje, że związek ten często znajdowany jest w wodach rzek, jezior i zbiorników zaporowych. W wodach Zbiornika Goczałkowickiego MCPA był najczęściej występującym pestycydem, wykryto ten związek w stężeniu około $0,00065 \text{ mg/dm}^3$. W osadach dennych wymienionego zbiornika stężenia MCPA sięgały $0,2 \text{ mg/kg}$ (4). W badaniach prowadzonych dla wód powierzchniowych w Polsce maksymalne stężenie MCPA wynosiło $0,02 \text{ mg/dm}^3$, wartości średnie kształtowały się na poziomie $0,0025 \text{ mg/dm}^3$. W wodach zanieczyszczonych ściekami wykrywano maksymalnie $0,02 \text{ mg/dm}^3$ MCPA (5). W badaniach nad zawartością pestycydów w wodach rzek Reda i Bolszewka wykryte stężenia MCPA wynosiły średnio $0,0004 \text{ mg/dm}^3$ (6).

MCPA oraz jego sole stosowane są w rolnictwie od 1945 r. (7) w związku z czym dla większości dopuszczonych do obrotu i składowanych w mogilnikach preparatów nie ma zastosowania wprowadzone w 1996 r. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej w sprawie szczegółowych zasad wydawania zezwoleń na dopuszczenie środków ochrony roślin do obrotu i stosowania (8). Preparaty w skład, których wchodzi MCPA, a które są obecnie stosowane w rolnictwie dopuszczone są do obrotu i stosowania decyzjami wydanymi do 13 kwietnia 2000 r. Nazwy tych preparatów umieszczone zostały w wykazie zawartym w Obwieszczeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 9 maja 2000 r. (1). Podstawę prawną obwieszczenia stanowią: ustawa o ochronie roślin uprawnych z 12 lipca 1995 r. (9) oraz ustawa prawo o działalności gospodarczej z 19 listopada 1999 r. (10). Terminy ważności zaświadczeń umożliwiających stosowanie znajdujących się w wykazie preparatów opartych na MCPA upływają w latach 2005-2009. W obwieszczeniu (1) zawarte są dane dotyczące toksyczności preparatów dla ludzi. Na podstawie badań prowadzonych na preparatach zawierających MCPA od roku 1996 można określić, że zaliczają się one do klasy substancji mało szkodliwych (IV klasa toksyczności) oraz szkodliwych (III klasa toksyczności) dla ludzi i zwierząt stałocieplnych według klasyfikacji polskiej (11) oraz do III klasy toksyczności (nieznacznie toksyczne) według EPA (12). Dane dotyczące szkodliwości tych związków dla biocenoz wodnych są niekomplet-

ne. Testy prowadzone przez różnych autorów na czystych substancjach aktywnych oraz wybranych preparatach użytkowych (tab. 1) pozwalają stwierdzić, że MCPA i jego pochodne zaliczają się zgodnie z rozporządzeniem (8) do środków praktycznie nieszkodliwych dla ryb i wodnych skorupiaków oraz mało szkodliwych dla roślin wodnych.

Tabela 1

Toksyčność MCPA i jego pochodnych dla wybranych roślin i zwierząt wodnych

Organizm testowy	Wskaźnik toksyczności	Jednostka	Wartość	Źródło danych
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	IC ₅₀	mg/dm ³	85 (substancja aktywna)	(13)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	IC ₅₀	mg/dm ³	18,4 (substancja aktywna)	(14)
			8,4 (preparat użytkowy)	(15)
			70 (preparat użytkowy)	(16)
<i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀	mg/dm ³	120 (substancja aktywna)	(13)
			172 (substancja aktywna)	(17)
<i>Tubifex tubifex</i>	LC ₅₀	mg/dm ³	1763 (preparat użytkowy)	(13)
<i>Lebistes reticulatus</i>	LC ₅₀	mg/dm ³	171 (substancja aktywna)	(18)
			944 (substancja aktywna w postaci soli sodowej)	(18)

Brak jest danych odnośnie do kinetyki rozkładu preparatów opartych na MCPA przez osad czynny. Nieliczne dane dotyczące możliwości zastosowania osadu czynnego wskazują, że jest on w stanie rozkładać MCPA i jego pochodne po uprzedniej adaptacji. Przy wysokich dawkach MCPA osad przybiera charakter ściśle bakteryjny (19). W wodach naturalnych, w obecności dużej ilości mikroorganizmów MCPA rozkładany jest całkowicie w ciągu około 13 dni (7,12). Zasadniczą rolę w rozkładzie tego związku odgrywają procesy prowadzone przez organizmy żywe. Procesy fotochemiczne mają w tym przypadku znacznie mniejsze znaczenie aczkolwiek połączenie promieniowania UV z ozonowaniem jest bardzo skuteczną metodą rozkładu fenoksykwasów (7,19). Skuteczne w rozkładzie herbicydów fenoksyoctowych jest również stosowanie samego ozonu (19).

2. Metodyka badań

2.1. Badane preparaty

Do badań wykorzystano sól sodowo-potasową kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego w formie preparatu użytkowego Chwastox Extra 300 SL. Jest to brunatna ciecz o specyficznym zapachu w formie preparatu do sporządzania roztworu wodnego. Zalecana dawka przy stosowaniu Chwastoxu do oprysku roślin na polach wynosi $3,5 \text{ dm}^3$ preparatu/ $200\text{-}300 \text{ dm}^3$ wody/hektar. Zawartość substancji aktywnej w preparacie wynosiła 300 g w 1 dm^3 . Preparat produkowany jest przez Zakłady Chemiczne Organika Sarzyna w Nowej Sarzynie. Termin ważności zaświadczenia umożliwiającego stosowanie preparatu upływa 17 listopada 2005 r. (1).

2.2. Badania nad rozkładem MCPA przez zaadaptowany osad czynny w układzie przepływowym

Osad użyty do badań pobrano z komory napowietrzania oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych pracującej w układzie jednoosadowym z utlenianiem związków organicznych oraz nityfikacją. Hodowlę drobnoustrojów prowadzono w dwóch standardowych instalacjach pracujących w układzie przepływowym. W skład pojedynczej instalacji wchodziły: komora napowietrzania o objętości $3,5 \text{ dm}^3$, osadnik wtórny o objętości 2 dm^3 , pompka perystaltyczna tłocząca ścieki do układu, akwariowe pompki napowietrzające oraz zbiorniki na ścieki surowe i oczyszczone o objętości 24 dm^3 . Recyrkulacja osadu czynnego wymuszana była podawanym powietrzem.

Osad hodowano na ściekach syntetycznych o składzie zgodnym z wymaganiami wytycznych OECD (Metoda 303 A) (20).

Badania prowadzono w trzech etapach. W etapie pierwszym zasilano osad czynny ściekami syntetycznymi przez około 4 tygodnie w celu jego zaadaptowania do warunków laboratoryjnych. Etap drugi obejmował adaptację drobnoustrojów do wzrastających dawek MCPA. Dozowanie preparatu rozpoczęto od stężenia 5 mg substancji aktywnej/ dm^3 ; we właściwej fazie badań zaadaptowano osad do stężenia substancji aktywnej wynoszącego $40 \text{ mg}/\text{dm}^3$. W etapie trzecim do układu dozowano ścieki syntetyczne zawierające $40 \text{ mg}/\text{dm}^3$ substancji aktywnej przez 21 dni.

Kontrola procesu obejmowała: pomiary intensywności dopływu ścieków do komory osadu czynnego oraz parametrów fizyczno-chemicznych takich, jak:

- odczyn pH potencjometrycznie,
- ChZT metodą dwuchromianową,
- azot amonowy kolorymetrycznie metodą bezpośredniej nessleryzacji,
- azot azotanowy kolorymetrycznie z brucyną,

- azot azotynowy kolorymetrycznie z α -naftyloaminą,
- azot ogólny za pomocą urządzenia Kjeltec system,
- zawiesina ogólna osadu czynnego oraz zawiesina organiczna osadu czynnego metodą wagową,
- indeks Mohlmanna.

Analizy wykonywano codziennie dla prób średniodobowych ścieków surowych i oczyszczonych.

2.3. Badanie kinetyki rozkładu zanieczyszczeń pestycydowych przez nieadaptowany osad czynny w układzie okresowym

Badanie dynamiki oczyszczania ścieków z substancji pestycydowych pdegało na wspólnym napowietrzaniu medium zawierającego badaną substancję, pożywkę i osad czynny przez 24 godziny w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Równolegle wykonano ślepą próbę zawierającą osad czynny i pożywkę, jednakże bez badanej substancji. W badaniach wykorzystano pożywkę identyczną do stosowanej w badaniach prowadzonych w układzie przepływowym. Test prowadzono w kolbach stożkowych o pojemności 2 litrów. Zawartość kolb napowietrzana była za pomocą kostek napowietrzających, intensywność napowietrzania została dobrana tak by zapewnić jednocześnie dobre wymieszanie medium. Proces degradacji pochodnych MCPA monitorowano przez pomiar ChZT. Analizy wykonywano w próbach sączonych chwilowych. Stężenie osadu czynnego w układach wynosiło $600\text{--}1000\text{ mg/dm}^3$. Badania przeprowadzono dla 10, 30, 50, 80 i 100 mg substancji aktywnej/ dm^3 . ChZT na początku doświadczenia wynosiło od $159\text{--}205\text{ mg/dm}^3$. Próby, w których określano stężenie ChZT pobierano po 3, 5, 8, 10 i 24 godzinach napowietrzania.

3. Wyniki badań i dyskusja

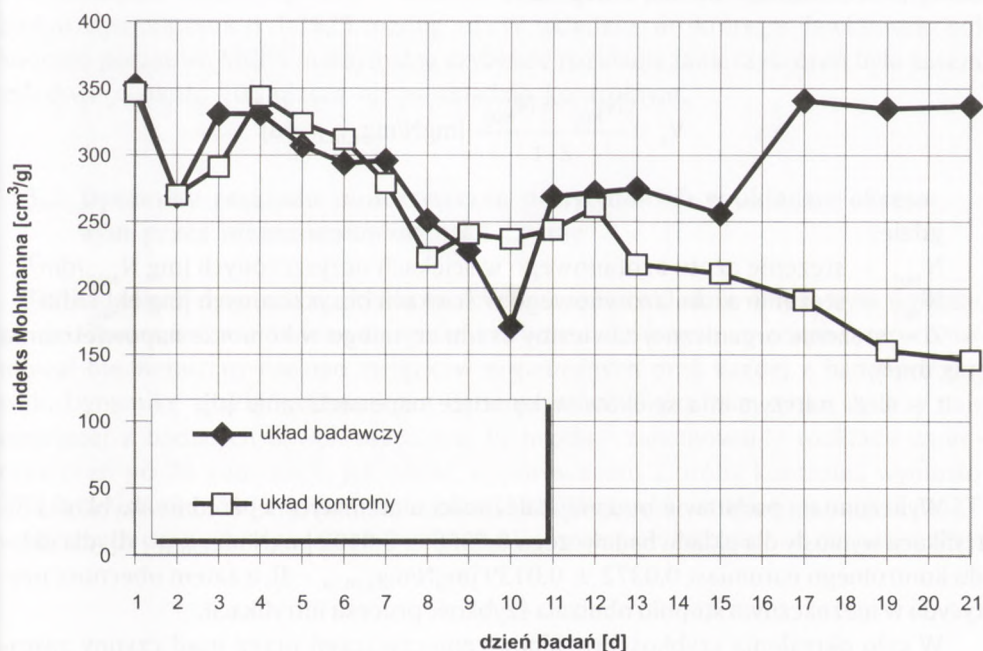
3.1. Rozkład pestycydów przez zaadaptowany osad czynny w układzie przepływowym

W przeciągu całego okresu właściwych badań uzyskiwano wysoki, wynoszący średnio $89 \pm 6\%$ stopień usunięcia ChZT w układzie badawczym. W instalacji kontrolnej średni stopień usunięcia ChZT wynosił $94 \pm 2\%$. Stężenie ChZT w dopływie do układu badawczego wynosiło od 204 do $344\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, średnie stężenie mineralnych form azotu przedstawiało się następująco: azot ogólny $21,2\text{ mg N}/\text{dm}^3$, azot azotanowy $1,25\text{ mg N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$, azot azotynowy $0\text{ mg N}_{\text{NO}_2}/\text{dm}^3$. Odczyn doprowadzanych ścieków syntetycznych wahał się w zakresie $6,48\text{--}6,99\text{ pH}$. Średnie stężenie ChZT w dopływie do instalacji kontrolnej było o około $21\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ niższe niż

w ściekach doprowadzanych do układu badawczego. Różnica ta spowodowana była zawartością w tych ostatnich Chwastoxu Extra. W dopływie do układu kontrolnego nie występowały azotyny oraz azotany, stężenie azotu ogólnego wynosiło średnio $2,2 \text{ mg N/dm}^3$. Odczyn podawanych do układu ścieków był w porównaniu z układem badawczym nieznacznie wyższy i wahał się w granicach 6,51-7,02 pH.

W trakcie badań zaobserwowano, że w obydwu układach osad charakteryzował się złymi właściwościami sedymentacyjnymi. Wartości indeksu Mohlmana wyznaczone dla układu kontrolnego wynosiły od 146 do $341 \text{ cm}^3/\text{g}$, dla układu badawczego natomiast od 171 do $341 \text{ cm}^3/\text{g}$. Zmiany wartości indeksu Mohlmana przedstawiono na rysunku 1.

Analizując przedstawione na nim dane można zauważyć, że początkowo obydwa osady charakteryzowały się zbliżonymi wartościami indeksu Mohlmana, od około 12 dnia można zaobserwować polepszanie się właściwości sedymentacyjnych osadu kontrolnego i znaczące pogarszanie się ich w układzie badawczym. W ostatnim dniu prowadzenia badań różnica w wartościach indeksu Mohlmana pomiędzy układem kontrolnym i badawczym wynosiła aż $191 \text{ cm}^3/\text{g}$. Gorsze właściwości sedymentacyjne osadu w układzie badawczym spowodowały, że utrzymywano w nim niższe stężenie zawiesiny osadu czynnego wynoszące średnio $1670 \pm 260 \text{ mg/dm}^3$ (przy $2380 \pm 220 \text{ mg/dm}^3$ w układzie kontrolnym). Podobnie, jak w przypadku indeksu Mohlmana, również i w przypadku zawiesiny, około 12 dnia procesu zaobserwo-



Rys. 1. Zmiany wartości indeksu objętościowego Mohlmana w układzie osadu czynnego.

wano wyraźnie zaznaczającą się różnicę pomiędzy osadem badawczym a osadem kontrolnym chociaż należy podkreślić, że w układzie badawczym nie udało się w przeciągu całego okresu badań uzyskać stężenia zawiesiny sięgającego 2000 mg/dm^3 . Ponieważ obciążenie osadu ładunkiem BZT₅ w komorze badawczej wynosiło $0,3 \pm 0,1 \text{ gBZT}_5/\text{g}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{d}$, natomiast układ kontrolny obciążony był ładunkiem zanieczyszczeń wynoszącym średnio $0,5 \pm 0,2 \text{ gBZT}_5/\text{g}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{d}$ świadczy to o tym, że substrat podawany do komory badawczej był znacznie mniej podatny na biodegradację niż ścieki syntetyczne doprowadzane do układu kontrolnego. Wartości obciążeń substratowych osadu czynnego dla obydwu układów mieściły się w granicach $0,2\text{-}1,4 \text{ gBZT}_5/\text{g}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{d}$, a zatem zakresie obciążenia charakterystycznym dla konwencjonalnego osadu czynnego. Osad ten zapewnia częściową nityfikację azotu amonowego. W obydwu układach obserwowano pojawianie się na odpływie azotu azotanowego. W układzie kontrolnym stężenie azotu azotanowego na odpływie wynosiło średnio $12,9 \pm 3,2 \text{ mg N}_{\text{NO}_3^-}/\text{dm}^3$, nie odnotowano natomiast obecności w odpływie azotynów. Stężenie azotu azotanowego na odpływie z układu badawczego było niższe i wynosiło średnio $8,1 \pm 1,4 \text{ mg N}_{\text{NO}_3^-}/\text{dm}^3$. W odpływie z układu badawczego występował ponadto azot azotynowy w średnim stężeniu $0,006 \pm 0,010 \text{ mg N}_{\text{NO}_2^-}/\text{dm}^3$. W końcowym etapie badań w układzie badawczym stężenie azotynów wzrastało przy równoczesnym spadku stężenia azotanów co świadczyć może o pogarszających się stopniowo warunkach nityfikacji. Szybkość nityfikacji azotu amonowego w układzie badawczym i kontrolnym oceniano na podstawie zależności podanej przez Surmacz-Górską i wsp. (21):

$$V_n = \frac{N_{\text{NO}_3^-} + N_{\text{NO}_2^-}}{Z \cdot t} [\text{mgN}/\text{mg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{d}]$$

gdzie:

- $N_{\text{NO}_3^-}$ – stężenie azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych [$\text{mg N}_{\text{NO}_3^-}/\text{dm}^3$],
- $N_{\text{NO}_2^-}$ – stężenie azotu azotynowego w ściekach oczyszczonych [$\text{mg N}_{\text{NO}_2^-}/\text{dm}^3$],
- Z – stężenie organicznej zawiesiny osadu czynnego w komorze napowietrzania [mg/dm^3],
- t – czas zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania [d].

Wyliczone na podstawie podanej zależności matematycznej średnie szybkości nityfikacji wyniosły dla układu badawczego $0,0358 \pm 0,0102 [\text{mgN}/\text{mg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{d}]$, dla układu kontrolnego natomiast $0,0372 \pm 0,0139 [\text{mgN}/\text{mg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{d}]$, a zatem obecność pestycydu w nieznacznym stopniu obniżała szybkość procesu nityfikacji.

W celu określenia szybkości rozkładu zanieczyszczeń przez osad czynny zastosowano równanie Michaelisa-Menten postaci:

$$\frac{C_0 - C_e}{X_0 \cdot t} = \frac{V_{\max} \cdot C_e}{K_M + C_e}$$

gdzie:

C_0 – stężenie związków organicznych na dopływie do komory napowietrzania [mg/dm³ ChZT],

C_e – stężenie związków organicznych na odpływie z komory napowietrzania [mg/dm³ ChZT],

X_0 – stężenie organicznej zawiesiny osadu czynnego w komorze napowietrzania [mg/dm³],

t – czas zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania [d],

V_{\max} – stała określająca maksymalną szybkość rozkładu zanieczyszczeń w równaniu Michaelisa-Menten [mg/mg · d],

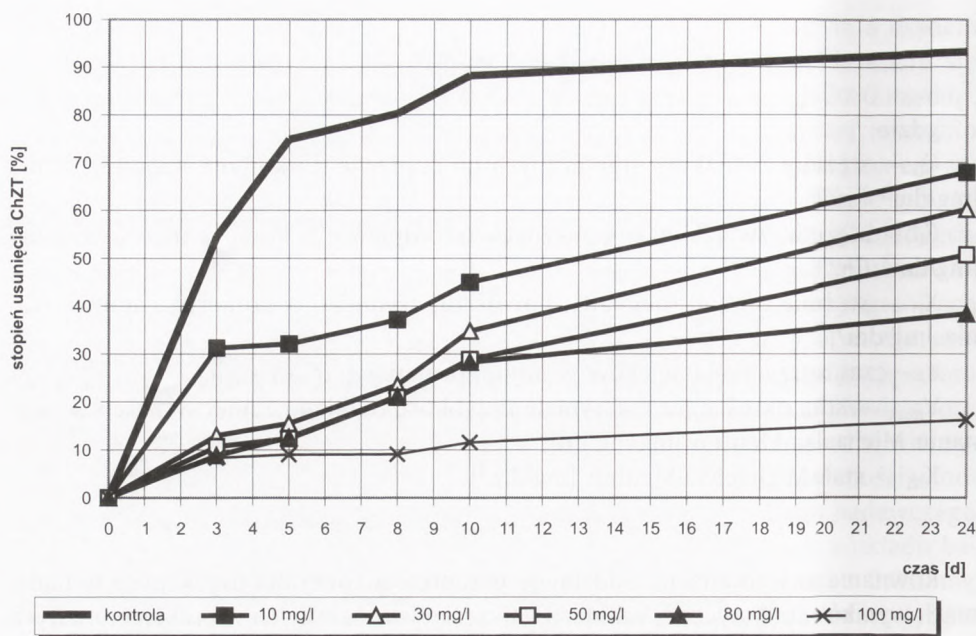
K_M – stała Michaelisa-Menten [mg/dm³].

Równanie to wybrano na podstawie przeprowadzonej dla uzyskanych w badaniach wyników statystycznej walidacji najczęściej stosowanych w praktyce prostych modeli matematycznych opisujących pracę osadu czynnego: I równania Eckenfeldera, równania Michaelisa-Menten, równania Contoisa oraz równania Grau'a.

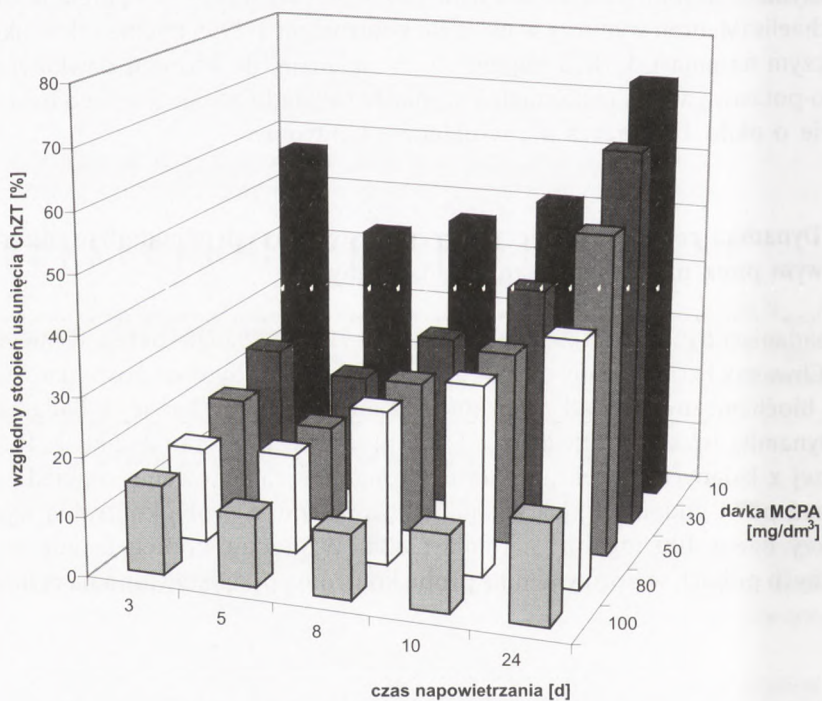
Maksymalne szybkości rozkładu zanieczyszczeń wyliczone w oparciu na równaniu Michaelisa-Menten wyniosły w układzie kontrolnym 1,2995 mg/mg · d, w układzie badawczym natomiast 1,1625 mg/mg · d. W układzie, do którego dawkowano sól sodowo-potasową MCPA maksymalna szybkość rozkładu zanieczyszczeń była zatem zaledwie o około 10% niższa niż w układzie kontrolnym.

3.2. Dynamika rozkładu zanieczyszczeń pestycydowych w układzie okresowym przez niezaadaptowany osad czynny

W badaniach dynamiki rozkładu zanieczyszczeń w układzie okresowym wykazano, że Chwastox Extra dodany do syntetycznych ścieków bytowo-gospodarczych hamował biochemiczny rozkład związków organicznych przy każdej z badanych dawek. Dynamikę rozkładu Chwastoxu Extra przedstawiono na rysunku 2. Przy najmniejszej z badanych dawek preparatu 10 mg/dm³ zahamowanie rozkładu zanieczyszczeń po 24 godzinach, jak widać, w porównaniu z próbą kontrolną wyniosło 27%, przy dawce 100 mg/dm³ natomiast 83%. Względny stopień usunięcia ChZT w badanych próbach w porównaniu z próbą kontrolną przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 2. Dynamika rozkładu Chwastoxu Extra 300 SL.



Rys. 3. Względny stopień usunięcia ChZT w badanych próbach w odniesieniu do poby kontrolnej.

Na podstawie analizy danych przedstawionych na rysunkach 2 i 3 wskazuje się, że w dynamice rozkładu Chwastoxu zauważyć można trzy etapy. Etap I, pomiędzy 1 a 3 godziną trwania badań, w którym nie obserwowano wyraźnie zaznaczonych różnic w stopniu usunięcia ChZT w próbach zawierających 30-100 mg/dm³ substancji aktywnej preparatu. Etap II pomiędzy 3 i 10 godziną testu, w którym obserwowano zwiększanie się zróżnicowania usunięcia ChZT w układach badawczych oraz etap III, pomiędzy 10 i 24 godziną badań. W etapie tym nastąpiło wyraźne zróżnicowanie się stopnia usunięcia ChZT w zależności od dawki pestycydu wprowadzonej do układu. W etapie tym również nastąpiło częściowe zmniejszenie się dysproporcji pomiędzy usunięciem zanieczyszczeń organicznych w próbach zawierających niższe stężenia preparatu i próbie kontrolnej.

Porównując wyniki uzyskane w układach okresowych z wynikami uzyskanymi w układzie symulacyjnym z zaadaptowanym osadem można wyraźnie zauważyć, że dawki Chwastoxu nie przekraczające 10 mg/dm³ (w przeliczeniu na substancję aktywną) mogą być rozkładane przez nie zaadaptowany osad czynny. Dawka 40 mg/dm³ wymaga uprzedniej adaptacji osadu. Zaadaptowany osad czynny jest w stanie rozkładać ścieki zawierające Chwastox w dawce 40 mg/dm³ z wydajnością wynoszącą średnio 90% wydajności rozkładu zanieczyszczeń w układzie kontrolnym.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Osad zaadaptowany jest w stanie usuwać z dużą skutecznością preparaty oparte na MCPA nawet przy dawce 40 mg/dm³.
2. Obecność MCPA powoduje znaczne pogorszenie właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego, w niewielkim stopniu natomiast obniża szybkość rozkładu związków organicznych oraz nityfikację.
3. Wprowadzenie na oczyszczalnię ścieków zawierających dawki MCPA powyżej 10 mg/dm³ spowoduje prawdopodobnie znaczące obniżenie efektywności usuwania zanieczyszczeń w przypadku prowadzenia procesu z wykorzystaniem niezaadaptowanego osadu czynnego.

Literatura

1. Obwieszczenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 9 maja 2000 r. w sprawie wykazu środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania, (2000), MP nr 16, poz. 357.
2. Czaplicki E., Podgórska B., Rogalińska M., (1996), *Proceedings of 4th forum HCH and unwanted pesticides*, Poznań (15-16 January), 66-73.
3. Barański A., Siłowiecki A., (1997), *Ekoproblemy Utylizacji Odpadów Przemysłowych i Komunalnych*, 1, 14-16.
4. Łakota S., (1994), *Gospodarka Wodna*, 11, 226-268.
5. *Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych*, (1993), *Biblioteka monitoringu środowiska*, Warszawa.

6. Bogacka T., (1987), *Roczniki PZH*, 1, 82-89.
7. Różański L., (1992), *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku*, PWRiL, Warszawa.
8. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej z 12 marca 1996 roku w sprawie szczegółowych zasad wydawania zezwoleń na dopuszczenie środków ochrony roślin do obrotu i stosowania, (1996), *Dz. U.*, nr 48, poz. 212.
9. Ustawa z 12 lipca 1995 r. o ochronie roślin uprawnych, (1999), *Dz. U.*, nr 66, poz. 751.
10. Ustawa z 19 listopada 1999 r. prawo o działalności gospodarczej, (1999), *Dz. U.*, nr 101, poz. 1178.
11. Jankowska M., (1998), *Ochrona Środowiska*, 1(68), 13-16.
12. Kamrin M. A., (1997), *Pesticide profiles toxicity, environmental impact anf fate*, Levis Publishers, New York.
13. Fargašová A., (1994), *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 29, 359-364.
14. Caux P. Y., Ménard L., Kent R. A., (1996), *Environmentall Pollution*, 2, 219-225.
15. Abdel-Hamid M. J., (1996), *Water Science and Technology*, 6, 129-138.
16. Kälqvist T., Romstad R., (1994), *Norwegian Journal of Agricultural Sciences, Supplement* 13, 117-131.
17. Fochtman P., Raszka A., (1997), *Materiały XVI Sympozjum: Badania toksykologiczne w ochronie wód zorganizowanego przez Polski Komitet IAWQ*, Warszawa.
18. Wiktor J., (1981), *Materiały Sympozjum: Biodegradacja i toksyczność substancji zanieczyszczających wody powierzchniowe*, Radziejowice, 82-87.
19. Pawlikowska D., (1987), *Przemysł Chemiczny*, 66(6), 270-275.
20. *Wytyczne OECD do badań substancji chemicznych*. Przekład oficjalnej wersji wydania w języku angielskim, (1997), Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Sosnowiec.
21. Surmacz-Górska J., Cichoń A., Miksch K., (1997), *Biotechnologia*, 1(36), 52-58.