

MAREK GAŚIOREK*

CHLOROORGANICZNE ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA A WSKAŹNIK AOX

Streszczenie

Przedstawiono podział, właściwości i znaczenie związków chloroorganicznych stanowiących zanieczyszczenia środowiska. Wskazano, iż metody chromatograficzne są jedynymi, pozwalającymi na pełną analizę chloroorganicznych zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych. Podkreślono, że najłatwiej stan zagrożenia tymi zanieczyszczeniami można ocenić poprzez wskaźnik AOX.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenia chloroorganiczne, halogenowane węglowodory, adsorbowalne związki halogenoorganiczne, AOX

WPROWADZENIE

Powszechnie wiadomo, iż substancje chemiczne stanowią duże zagrożenie dla środowiska. Wydaje się, iż ostatnio ta negatywna rola przypisywana jest częściej związkom organicznym. Wiele z nich należy uznać za substancje szkodliwe dla zdrowia, a nawet potraktować jako trucizny o różnorodnym działaniu toksycznym. Związki te, rozumiane jako zanieczyszczenia środowiska stały się poważnym problemem ekologicznym.

Do tego typu substancji należy bezwzględnie zaliczyć różnego typu związki halogenoorganiczne, czyli takie, które w swoich cząsteczkach posiadają jeden lub więcej atomów chlorowca – najczęściej chlor, rzadziej fluor, brom lub jod. W niewielkich ilościach występują jako produkty naturalnie wytwarzane przez organizmy żywe, lub powstają w większych ilościach w wyniku takich procesów jak pożary lasów czy wybuchy wulkanów. Ilość związków halogenoorganicznych pochodząca ze źródeł naturalnych i tak jest niewielka w porównaniu z ilością tych zanieczyszczeń pochodząca ze źródeł antropogenicznych. Zdecydowanie największym emitorem tych substancji do środowiska jest przemysł i szeroko rozumiana sfera usług. Zanieczyszczenia chloroorganiczne (udział

* Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska

pozostałych chlorowcopochodnych jest znacznie mniejszy) przenikają do środowiska z uwagi na:

- działalność przemysłu, w tym stosowanie technologii wykorzystujących związki chloru,
- stosowanie w rolnictwie, sadownictwie i leśnictwie pestycydów chloroorganicznych,
- nie zawsze prawidłową utylizację termiczną odpadów,
- przenikanie zanieczyszczeń chloroorganicznych ze składowisk odpadów,
- odprowadzanie niedostatecznie oczyszczonych ścieków do środowiska gruntowo-wodnego,
- wykorzystywanie substancji chloroorganicznych w takich dziedzinach jak: usługi, medycyna itp.

Zanieczyszczenia halogenoorganiczne środowiska to najczęściej: halogenowane węglowodory, pestycydy chloroorganiczne i inne związki chlorowcoorganiczne, w tym: dioksyny, polichlorowane bifenyle, trihalometany, freony itp. [Alloway i Ayres 1999, Beran i Gryglewicz 1997, Grochowalski 1996, Grochowalski i Chrząszcz 1997, Knypl i Knypl 1997, Makles i in.2001, Płaza 1994, Sokołowski 1994].

Z uwagi na zjawisko izomerii, związki halogenoorganiczne są bardzo liczne i różnorodne. Wystarczy zaznaczyć, iż polichlorowane bifenyle łącznie z dioksynami mogą występować w postaci 419 odmian izomerycznych [Beran i Gryglewicz 1997, Grochowalski i Chrząszcz 1997, Sokołowski 1994]. Oznaczanie w próbkach środowiskowych zawartości zanieczyszczeń halogenoorganicznych jest więc zadaniem trudnym i często bardzo czasochłonnym, mimo iż zwykle w tym celu stosowane są metody instrumentalne [Dojlido i Zerbe 1997]. Problem jest niezwykle ważny, ponieważ dane uzyskane z ilościowych analiz ww. próbek pozwalają na właściwą ocenę stanu środowiska i jego zagrożeń, zwłaszcza że istotnym jego elementem jest człowiek. Często stosuje się szybsze i mniej kosztowne oznaczanie grupy związków w postaci sumarycznego wskaźnika wydaje się korzystnym rozwiązaniem tego problemu. W przypadku zanieczyszczeń halogenoorganicznych stosuje się najczęściej wskaźnik AOX (adsorbable organic halogens), który określa sumaryczną zawartość halogenu w związkach organicznych zdolnych do adsorpcji na węglu aktywnym [Bellok 1997, Dojlido i Zerbe 1997, Dmitruk i in.2010, Gekeler 2001, Juszczyk i in.2010, Piaścik 2006, Olsińska i Figna 2007]. Akty normatywno-prawne chętnie posługują się wskaźnikiem AOX ustalając np. najwyższe dopuszczalne jego wartości w wodach, ściekach itp. Należy jednak pamiętać, że istotą parametru AOX jest uzgodniona metoda pomiarowa.

Celem pracy było udzielenie odpowiedzi na pytanie, czy zagrożenie środowiska związkami chlorowcoorganicznymi należy oceniać poprzez sumaryczne wskaźniki np. AOX, czy też raczej korzystać z oznaczeń pojedynczych związków.

ków (ewentualnie wyselekcjonowanych grup związków) i w ten sposób oceniać ich wpływ na człowieka i środowisko.

ZANIECZYSZCZENIA CHLOROORGANICZNE – PODZIAŁ I BUDOWA

Jak wiadomo typowe związki halogenoorganiczne występujące w próbkach środowiskowych można podzielić na kilka grup, a każdą z nich można podzielić na szereg innych [Beran i Gryglewicz 1997, Dmitruk i in.2006, Dojlido 1997, Grochowalski 1996, Grochowalski i Chrząszcz 1997, Knypl i Knypl 1997, Kowal i Świdorska-Bróz 2009, Makles i in.2001, Płaza 1994, Sokołowski 1994]. Z wiadomych względów, w klasyfikacji zanieczyszczeń chlorowcoorganicznych zdecydowanie przeważają związki chloroorganiczne. Biorąc pod uwagę strukturę cząsteczek tych związków, ale także zagrożenie jakie stanowią dla środowiska, można wyróżnić następujące grupy tych zanieczyszczeń:

- halogenowane węglowodory alifatyczne, w tym:
 - lotne chlorowane węglowodory alifatyczne
 - trihalometany (THM)
 - freony
- halogenowane węglowodory aromatyczne, w tym:
 - polichlorowane benzeny (PCBz) i ich alkilopochodne
 - polichlorowane bifenyle (PCB)
 - inne polichlorowane węglowodory aromatyczne
- uboczne produkty dezynfekcji wody, w tym:
 - kwasy halogenooctowe (HAA)
 - chlorofenole
- dioksyny, w tym:
 - polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD)
 - polichlorowane dibenzofurany (PCDF)
- pestycydy chloroorganiczne, np. DDT i jego metabolity
- inne zanieczyszczenia chloroorganiczne

Lotne chlorowane węglowodory alifatyczne

Lotne chlorowane węglowodory alifatyczne to grupa chloropochodnych węglowodorów alifatycznych charakteryzujących się stosunkowo niskimi temperaturami wrzenia i dość dużą prężnością par. Najbardziej znane to: chlorek metylenu (dichlorometan), czterochlorek węgla (tetrachlorometan), 1,2-dichloroetan, chlorek winylu (chloroeten), tetrachloroetylen (1,1,2,2-tetrachloroeten), trichloroetylen (1,1,2-trichloroeten) i inne [Dojlido 1997]. Budowa ich cząsteczek jest stosunkowo prosta, co pokazują poniższe wzory:

| | |
|--|--|
| CH_2Cl_2 chlorek metylenu | CCl_4 czterochlorek węgla |
| $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ dichloroetan | $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ chlorek winylu |
| $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ tetrachloroetylen | $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ trichloroetylen |

Trihalometany (THM)

Trihalometany, zwane inaczej haloformami są chlorowcowymi pochodnymi metanu o wzorze ogólnym CHX_3 , gdzie pod symbolem X znajduje się chlor lub brom. Trihalometany najczęściej występują jako uboczne produkty dezynfekcji wody przy pomocy chloru. Głównym przedstawicielem trihalometanów jest trichlorometan (chloroform) CHCl_3 . Pozostałe THM-y to: bromodichlorometan CHBrCl_2 , dibromochlorometan CHBr_2Cl i tribromometan (bromoform) CHBr_3 [Dojlido 1995, Nawrocki 2005].

Freony

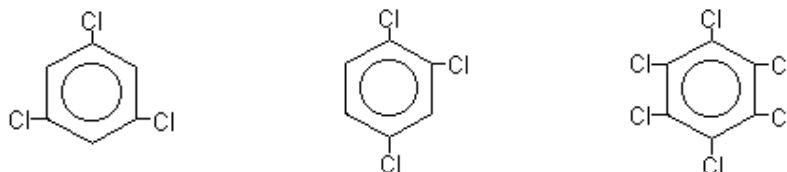
Freony, inaczej chlorofluorowęglowodory są halogenopochodnymi węglowodorów alifatycznych. W ich cząsteczkach atomy wodoru zostały zastąpione atomami fluoru i chloru [Szperliński 2002, Wesołowski 2010]. Jest to obszerna grupa halogenowanych węglowodorów, w ramach której można wyróżnić: chloro-fluorowęglowodory (CFC), wodoro-chloro-fluorowęglowodory (HCFC), wodoro-fluorowęglowodory (HFC) i inne [Wesołowski 2010]. Typowe freony, znajdujące zastosowanie np. w chłodnictwie są najczęściej pochodnymi metanu lub etanu. Poniższe wzory pokazują, iż zwykle są to związki o nieskomplikowanej budowie:

CFCl_3 freon 11 (trichlorofluorometan), CHFCl_2 freon 21 (dichlorofluorometan)
 $\text{CClF}_2\text{-CCl}_2\text{F}$ freon 113 (1,2,2-trichloro-1,1,2-trifluoroetan)

Zagrożenie środowiska freonami sprowadza się do ich udziału w efekcie cieplarnianym oraz w powstawaniu tzw. dziury ozonowej. Jest to szeroki i odrębny temat [Szperliński 2002, Radović 1997].

Polichlorowane benzeny (PCBz) i ich alkilopochodne

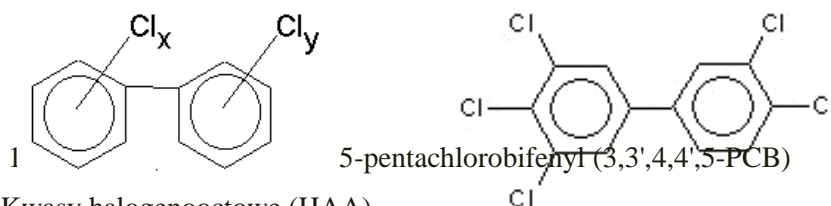
Polichlorowane benzeny wraz z ich pochodnymi należą do stosunkowo prostych związków organicznych, jednak są to substancje szkodliwe, niebezpieczne dla zdrowia [Alloway i Ayres 1999, Dojlido 1995].



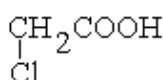
1,3,5-trichlorobenzen 1,2,4-trichlorobenzen heksachlorobenzen (HCB)

Polichlorowane bifenyle (PCB)

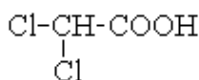
Polichlorowane bifenyle mogą występować w postaci 209 odmian izomerycznych tzw. kongenerów, co wynika z faktu, iż do każdego z dwóch pierścieni można wprowadzić od jednego do pięciu atomów chloru [Beran i Gryglewicz 1997]. Obok przedstawiono wzór strukturalny 3,3',4,4',5-pentachlorobifenylu.

Kwasy halogenooctowe (HAA)

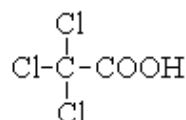
Kwasy halogenooctowe to następna obok haloformów grupa związków będąca produktem ubocznym chlorowania wody [Kowal i Świdorska-Bróz 2009, Nawrocki 2005, Dojlido i in.1999]. Najważniejszym z nich jest kwas monochlorooctowy (MCAA).



kwas monochlorooctowy



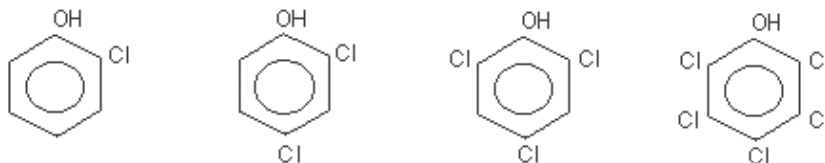
kwas dichlorooctowy



kwas trichlorooctowy

Chlorofenole

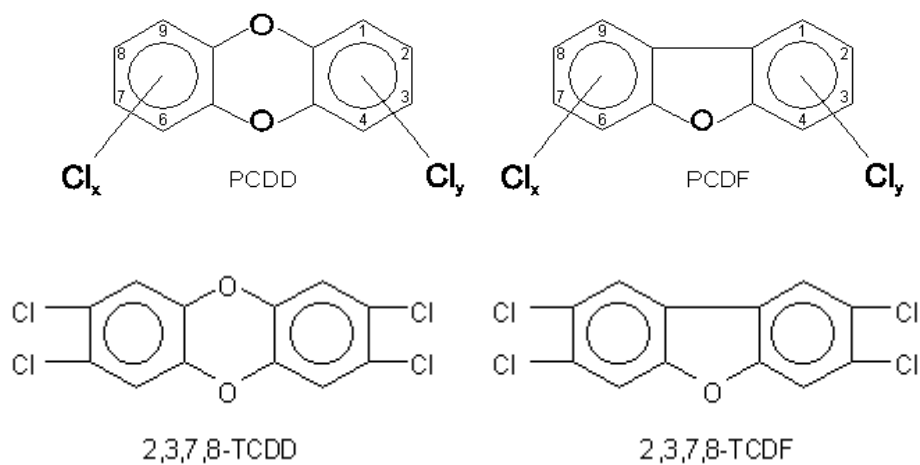
Chlorofenole to pochodne węglowodorów aromatycznych, charakteryzujące się obecnością grupy hydroksylowej i jednym lub kilkoma podstawnikami chlorowymi. Mogą powstawać w różnych procesach technologicznych m.in. podczas dezynfekcji chlorem wody i ścieków [Dmitruk i in.2006].



2-chlorofenol 2,4-chlorofenol 2,4,6-trichlorofenol pentachlorofenol

Polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD) i polichlorowane dibenzofurany (PCDF)

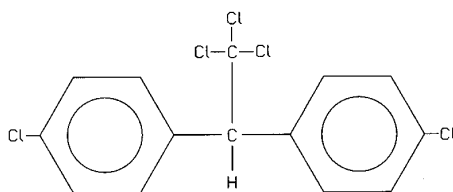
Jeśli przyjmiemy, że dioksynami będziemy nazywać pochodne chlorowe di-benzo-(1,4)-dioksyny i dibenzofuranu, to mogą one występować w postaci 210 kongenerów, w tym 75 to polichlorowane dibenzodioksyny, a 135 to polichlorowane dibenzofurany [Grochowalski i Chrzęszcz 1997, Sokołowski 1994]. Poniżej przedstawiono możliwości podstawienia atomów chloru w cząsteczkach prekursorów PCDD i PCDF ($1 \leq x \leq 4$, $1 \leq y \leq 4$, $1 \leq (x+y) \leq 8$), oraz wzory strukturalne przykładowych dioksyn: 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioksyny i 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuranu



Należy jednak zaznaczyć, że spotyka się również szersze rozumienie pojęcia „dioksyny” i wtedy można nim objąć: polichlorowane bifenyly (PCB), polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF), a nawet inne: polichlorowane terfenyle (PCT), polichlorowane kwaterfenyle (PCQ) itp. [Sokołowski 1994, Płaza 1994, Knypl i Knypl 1997, Grochowalski i Chrząszcz 1997].

Pestycydy chloroorganiczne

Do najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń środowiska z pewnością należą pestycydy, w tym pestycydy chloroorganiczne. Najbardziej znane to DDT i jego metabolity [Biziuk 2001]. Z chemicznego punktu widzenia DDT jest chloropochodną difenyletanu stąd też jego nazwa: 1,1,1-trichloro-2,2-(4-chlorofenilo)-etan.



CHARAKTERYSTYKA ZWIĄZKÓW AOX

Halogenoorganiczne zanieczyszczenia środowiska to efekt głównie działalności człowieka. Aby ocenić w miarę szybko stan środowiska zagrożonego tymi zanieczyszczeniami stosuje się kilka wskaźników. Najczęściej stosowanym jest wskaźnik AOX (adsorbable organic halogens). Jest to umowny parametr analityczny, określający całkowitą zawartość w próbce środowiskowej związków organicznych zawierających chlorowce, adsorbujących się na węglu aktywnym w określonych warunkach wykonywania oznaczenia [Czarniecka i in.2007, Gekeler 2001, Jancewicz i in.2011, Juszczyk i in.2010, Piaścik 2006]. Wiadomo, iż wśród zanieczyszczeń halogenoorganicznych główną rolę odgrywają związki chloroorganiczne, ponieważ to one są powszechnie wykorzystywane w działalności człowieka. Sam problem powstawania związków AOX jest bardzo rozległy i wymaga jako całość oddzielnych opracowań. Wystarczy wspomnieć, iż główne źródła związków oznaczanych jako AOX do środowiska to:

- przemysł chemiczny, tekstylny, celulozowo-papierniczy i inne, wykorzystujące procesy chlorowania,
- przemysł metalurgiczny (procesy termiczne, spalanie, spiekanie itp.),
- rolnictwo, sadownictwo, leśnictwo wykorzystujące pestycydy chloroorganiczne,
- zakłady stosujące dezynfekcję wody lub ścieków w oparciu o procesy chlorowania,
- instalacje spalające odpady lub osady ściekowe,
- inne (awarie urządzeń elektrotechnicznych, odcieki ze składowisk itp.)

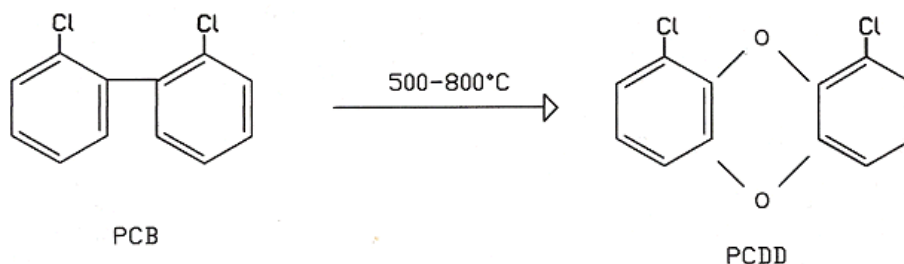
Przemysł chemiczny, a zwłaszcza przemysł syntezy organicznej często stosuje procesy chlorowania aby uzyskać półprodukty do dalszych syntez lub otrzymać końcowe produkty chloroorganiczne o pożądanych właściwościach. Należą do nich: rozpuszczalniki (dichlorometan, trichloroetylen, chloroform), środki gaśnicze (czterochlorek węgla), półprodukty do polimeryzacji (chlorek winylu), środki dezynfekcyjne, impregnacyjne, lecznicze, barwniki itp. Duże ilości chloroorganicznych zanieczyszczeń zawierają ścieki przemysłowe z fabryk produkujących chlor, sodę lub z zakładów celulozowo-papierniczych wykorzystujących przy przeróbce celulozy gazowy chlor lub dwutlenek chloru [Gekeler 2001].

Z emisją zanieczyszczeń chloroorganicznych mamy także do czynienia w związku z produkcją i dalej wykorzystywaniem pestycydów (DDT, heksachlorocykloheksan, pentachlorofenol i inne) [Dojlido 1995, Dojlido 1997, Gekeler 2001, Szewczyk i Długoński 2007]. Eliminacja szkodników zagrażających uprawom rolnym, sadom, ogrodom i lasom poprzez stosowanie pestycydów skutkuje jednak zanieczyszczeniem środowiska gruntowo-wodnego.

Innym źródłem zagrożenia środowiska, a zwłaszcza człowieka są procesy dezynfekcji wody za pomocą chloru. Są one niezwykle istotne ponieważ doty-

czą wody przeznaczonej do spożycia przez ludność. Chlor reagując z substancjami organicznymi zawartymi w wodzie tworzy różnego rodzaju uboczne produkty dezynfekcji, w tym THM-y, kwasy halogenoocetowe, halogenowane ketony oraz aldehydy, chlorofenole i szereg innych [Nawrocki 2005]. Należy zaznaczyć, że wśród związków halogenoorganicznych dominują chloropochodne, a ogólna zawartość tych zanieczyszczeń zależy od takich czynników jak: dawka chloru, zawartość organicznych prekursorów, temperatura, pH i szereg innych [Kowal i Świdarska-Bróz 2009, Dojlido 1995].

Niezwykle toksycznymi chloroorganicznymi zanieczyszczeniami są chlorowane węglowodory aromatyczne, a zwłaszcza polichlorowane bifenyle i dioksyny. PCB znalazły szerokie zastosowanie, z uwagi na doskonałe właściwości elektrotechniczne (ciecze transformatorowe, elektroizolacyjne, hydrauliczne, smary, półprodukty do farb, tworzyw sztucznych, plastyfikatorów itp.). Z uwagi na powyższe, każdy produkt zawierający PCB jest potencjalnym źródłem skażenia środowiska. Realnymi emitarami PCB są składowiska odpadów, spalarnie odpadów i osadów ściekowych, a także awarie urządzeń elektrotechnicznych np. stacji transformatorowych. Nieprawidłowa eksploatacja spalarni może prowadzić do emisji stosunkowo dużych ilości dioksyn zgodnie poniższym schematem. Dioksyny ze względu na swoją biologiczną aktywność uznano za jedne z najgroźniejszych trucizn.



Dioksyny pojawiają się wszędzie tam, gdzie w obecności powietrza wystąpią wspólnie trzy czynniki: związki chloru, substancje organiczne i wysoka temperatura:

materia organiczna + związki chloru + O₂ → PCDD / PCDF T = 200 - 900°C

Dioksyny pojawiają się zatem podczas spalania odpadów organicznych, zwłaszcza komunalnych, ale także w odciekach ze składowisk odpadów i w ściekach przemysłowych. Mimo, iż są to związki nie mające żadnego zastosowania, stanowią czasami zanieczyszczenia towarzyszące produkcji chemicznej (np. produkcja pestycydów) i wydostając się poza obieg technologiczny stają się niezwykle toksycznym zanieczyszczeniem środowiska [Tuppurainen i in. 1998, Grochowalski 2001, Wielgosiński 2001, Wielgosiński 2002].

Właściwości fizyczno-chemiczne zanieczyszczeń chloroorganicznych ułatwiają ich rozprzestrzenianie się w środowisku. Związki te trudno rozpuszczają się w wodzie, ale są lipofilne. Często są odporne na działanie podwyższonej temperatury i promieniowania widzialnego a rozkładowi ulegają w wysokiej temperaturze (np. nieodwracalny rozkład dioksyn w temperaturze $> 1200^{\circ}\text{C}$). Wykazują się dużą zdolnością do sorpcji w glebie, pyłach i osadach. Większość z nich (PCB, dioksyny) charakteryzują się niewielką biodegradowalnością, zdolnością do biokumulacji, trwałością we wszystkich elementach środowiska (persystencja). Wszystkie zanieczyszczenia chloroorganiczne wykazują się mniej lub bardziej toksycznym oddziaływaniem na organizmy żywe, w tym na organizm człowieka. Chlorowane węglowodory alifatyczne, a w znacznie większym stopniu chloropochodne aromatyczne i chloroorganiczne pestycydy przyczyniają się do wielu chorób, m.in. powodują zaburzenia układu nerwowego, uszkadzają organy wewnętrzne, obniżają zdolności immunologiczne organizmu itp. Często wykazują działania kancerogenne, także embriogenne i mutagenne. Szczególnie negatywnie wyróżniają się w tym przypadku polichlorowane bifenyle, a zwłaszcza dioksyny [Szewczyk i Długoński 2007, Grochowalski 2001, Grochowalski 2002, Lulek 2000, Gribble 1974, Grochowalski i Chrząszcz 1997, Sokołowski 1994, Starek 2001, Makles i in. 2001].

W przypadku dioksyn i polichlorowanych bifenyli oznacza się w sumie 29 najbardziej toksycznych kongenerów PCDD/PCDF i PCB. Poziom toksyczności próbki wyrażony wartością TEQ (Toxic Equivalency) uzależniony jest od stężenia zanieczyszczenia i jego równoważnego współczynnika toksyczności TEF (Toxic Equivalent Factor). Różnice w toksyczności poszczególnych kongenerów są znaczne, czego wyrazem jest duże zróżnicowanie wartości współczynników TEF. Widać to w tabeli 1 pokazującej kongenery o najwyższej i najniższej wartości współczynnika TEF.

Najbardziej toksyczna jest 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioksyna; stąd współczynniki TEF tej dioksyny przypisano wartość równą 1. Taką samą wartością tego współczynnika charakteryzuje się 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzodioksyna. Porównując wartości współczynników TEF należy stwierdzić, że dioksyny są bardziej toksyczne niż PCB. Często jednak poziom toksyczności TEQ dla PCB jest wyższy, niż dla PCDD/PCDF z uwagi na to iż te pierwsze występują w większym stężeniu. Ryzyko wynikające z narażenia na PCB może być porównywalne, a nawet większe niż ryzyko związane z dioksynami.

Tab.1. Kongenery PCDD/F i PCB o najwyższym i najniższym równoważnym współczynniku toksyczności (TEF) [Van den Berg i in.1998]

Tab.1. PCDD/F and PCB congeners with the highest and lowest toxic equivalent factor (TEF) [Van den Berg et al.1998]

| | | | |
|-----------------------|------------------|------------------------|------------------|
| Kongener PCDD | Współczynnik TEF | Kongener PCDF | Współczynnik TEF |
| 2,3,7,8-TCDD | 1 | 2,3,7,8-TCDF | 0,1 |
| 1,2,3,7,8-P5CDD | 1 | | |
| OCDD | 0,0001 | OCDF | 0,0001 |
| Kongener Non-orto PCB | Współczynnik TEF | Kongener Mono-orto PCB | Współczynnik TEF |
| PCB 126 | 0,1 | PCB 114,156,157 | 0,0005 |
| PCB 81 | 0,0001 | PCB 167 | 0,00001 |

WARTOŚCI PARAMETRU AOX DLA PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

Jak już pisano, stan zanieczyszczenia środowiska związkami chloroorganicznymi można oceniać oznaczając zawartość poszczególne substancji albo poprzez sumaryczne wskaźniki np. AOX. Jest on stosowany najczęściej w przypadku wód, ścieków, osadów rzek i jezior, gruntów itp.[Jancewicz i in.2011, Czarniecka i in.2007, Bojakowska i Bellok 2001].

Polskie prawo uwzględnia wskaźnik AOX przy ocenie wód podziemnych, ustalając wartość graniczną AOX od 0,01 do powyżej 0,3 g Cl/m³, w zależności od klas czystości wody [Rozp.Min.Środ. 2008]. Zgodnie z polskim prawodawstwem przy wprowadzaniu ścieków do wód i ziemi najwyższa dopuszczalna wartość AOX, w zależności od rodzaju ścieków i ich pochodzenia wynosi: 0,5-5,0 g Cl/m³, a przy wprowadzaniu do kanalizacji – 1,0 g Cl/m³ [Rozp.Min.Środ. 2009, Rozp.Min.Bud. 2006].

Stosunkowo wysokimi wartościami wskaźnika AOX charakteryzują się ścieki, zwłaszcza ścieki przemysłowe (celulozownie, zakłady papiernicze), ale także szpitalne i komunalne, co pokazuje tabela 2 [Dmitruk i in. 2010]. W przypadku wód, zagrożenie chloroorganicznymi zanieczyszczeniami dotyczy głównie wód powierzchniowych. Tabela 3 pokazuje zawartość substancji AOX w wodach niektórych rzek polskich. Należy dodać, iż wody powierzchniowe w Polsce nie mogą być zaliczone do wód czystych pod względem zawartości związków AOX [Piaścik 2006]. Dla porównania oznaczono również substancje AOX w osadach Wisły i stwierdzono, iż ich zawartość waha się w granicach od 11,5 mg Cl/kg do 36,1 mg Cl/kg [Piaścik 2006].

Tab.2. Parametr AOX w ściekach [Dmitruk i in. 2010]

Tab.2. AOX parameter in wastes [Dmitruk et al. 2010]

| Oznaczany parametr | Rodzaj ścieków (lokalizacja) | Wartość stężenia, $\mu\text{g Cl/dm}^3$ | Rok |
|--------------------|--|---|---------------|
| AOX | Ścieki bytowo-gospodarcze, oczyszczone (Polska) | 250,0 | 2007 |
| | Ścieki (przemysł spożywczy) oczyszczone | 82,0 | |
| | Ścieki z drukarni (Polska) | 109,0-184,0 | |
| | Ścieki z pralni (Polska) | 170,0 | |
| | Ścieki bytowe | 50,0-250,0 | - |
| | Ścieki miejskie, oczyszczone | 42,0-1530,0 | - |
| | Ścieki szpitalne, oczyszczone | 261,0-2840,0 | - |
| | Ścieki z celulozowni, oczyszczone | 1700,0-23 000,0 | - |
| | Ścieki z zakładów papierniczych (Kanada) | 87 000,0 | - |
| | Ścieki przemysłowo-gospodarcze, oczyszczone (Rejon Gazy) | 106,0 | 2004, 2006 |
| | Ścieki przemysłowe (Rejon Gazy) | 84,0-42 874,0 | |

Jest to zgodne z obserwacjami innych autorów [Bojakowska i Bellok 2001], wg których niezanieczyszczone osady rzeczne charakteryzują się wartością wskaźnika AOX mniejszą niż 20 mg Cl/kg. Jeśli wartość wskaźnika AOX przekracza 50 mg Cl/kg to prawdopodobnie są to osady zanieczyszczone antropogenicznymi związkami chloroorganicznymi. Wskaźnik AOX niezanieczyszczonych osadów jeziornych, zwykle bogatszych w materię organiczną, wynosi około 80 mg Cl/kg. Osady jeziorne zanieczyszczone charakteryzują się wskaźnikiem AOX przekraczającym 90-100 mg Cl/kg. Osady zawierające polichlorowane zanieczyszczenia np. PCB wykazują się podwyższoną wartością parametru AOX.

Tab. 3. Zawartość AOX w wodach rzek polskich [Piaścik 2006]
 Tab. 3. AOX content in the waters of polish rivers [Piaścik 2006]

| Pochodzenie próbki | AOX [$\mu\text{g Cl}/\text{dm}^3$] |
|--------------------|--------------------------------------|
| Kacza/Gdynia | < 10-28,6 |
| Wisła/ Warszawa | 66 |
| Ner/Rozogów | 11,2-20,0 |
| Ner/Konstantynów | 43,0-146,0 |
| Ner/Mirosławiec | 31,0-130,0 |
| Ner/Szydłów | 33,0-81,1 |
| Ner/Małyń | 24,0-80,4 |
| Wisła/Nowe Brzesko | 15,8-51,6 |
| Wisła/Jabłonna | 20,5-41,9 |
| Wisła/Leszkowy | 18,1-124 |

Przykładowe zawartości związków AOX w innych próbkach środowiskowych przedstawiają się następująco [Bojakowska i Bellok 2001, Włodarczyk-Makuła i Janosz-Rajczyk 2006]:

- osady ściekowe z oczyszczalni: 170-300 mg Cl/kg,
- gleba: około 40,5 mg Cl/kg,
- gleba lesna: 20-360 mg Cl/kg.

W przypadku wody do picia poddanej chlorowaniu o zawartości AOX w dużej mierze decydują trihalometany, a zwłaszcza trichlorometan. Przykładowe zawartości samego trichlorometanu w próbkach pobranych w kilku miastach Polski zawierały się w przedziale: 11-82 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [Dojlido 1995], co w przeliczeniu na wskaźnik AOX daje wartość: 9,8-73,1 $\mu\text{g Cl}/\text{dm}^3$.

OZNACZANIE ŚRODOWISKOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ CHLOROORGANICZNYCH A WSKAŹNIK AOX

Oznaczanie w próbkach środowiskowych zawartości zanieczyszczeń chloroorganicznych jest niezwykle trudnym i skomplikowanym zadaniem. Próbki środowiskowe często są złożonymi układami, wielofazowymi i wieloskładnikowymi. Można indywidualnie oznaczać wybrane związki chloroorganiczne lub ich zespoły, albo ich sumaryczną zawartość, wyrażając ją za pomocą wskaźników sumarycznych np. AOX.

Istnieje wiele metod analitycznych stosowanych do oznaczeń w/w substancji, lecz obecnie najczęściej wykorzystuje się metody chromatograficzne, które w niektórych przypadkach są jedynymi, pozwalającymi na pełną analizę jakościową i ilościową. Zwykle stosuje się chromatografię gazową lub cieczową, które należą do typowych metod instrumentalnych, umożliwiających oznaczenie takich substancji jak: trihalometany, chlorofenole, polichlorowane bifenyle czy dioksyny. [Dojlido i Zerbe 1997]. Współczesna chromatografia gazowa stosuje kapilarnie kolumny chromatograficzne i szereg czułych detektorów. W przypadku oznaczania pochodnych chloroorganicznych typowymi detektorami są ECD i MS. Bezpośrednie oznaczanie chloroorganicznych zanieczyszczeń zwykle jest poprzedzane przygotowaniem próbki do analizy chromatograficznej, polegającym na wydzieleniu i ewentualnym zagęszczeniu oznaczanych związków. Ogólnie stosowaną metodą wydzielenia analitu z matrycy jest ekstrakcja. Można wyróżnić trzy typy ekstrakcji: ekstrakcja ciecz-ciecz, ekstrakcja ciecz-ciało stałe (SPE, MSPE) i ekstrakcja ciecz-gaz. Ta ostatnia realizowana jest metodą statyczną (head space, HS) lub metodą dynamiczną (purge and trap, PT) [Bartulewicz i in. 1997a, Bartulewicz i in. 1997b].

Istnieją jednak metody pozwalające na bezpośrednią analizę chromatograficzną np. norma PN-C-04549-1 [PN-C-04549-1:1999] umożliwia oznaczenie THM-ów i innych chlorowanych węglowodorów w wodzie na drodze bezpośredniego dozowania próbki na kolumnę chromatograficzną. Oznaczanie PCB w próbkach środowiskowych wymaga jednak wydzielenia analitu z matrycy, oczyszczenia, zatężenia oraz analizy metodą kapilarnej chromatografii gazowej przy zastosowaniu detektora ECD lub MS. Procedury postępowania, sprzęt i odczynniki oraz warunki chromatografowania zostały opisane w polskiej normie dotyczącej oznaczania zawartości wybranych polichlorowanych bifenyli (PCB nr. 28,52,101,118,138,153,180) w wodzie [PN-C-04579-1, 1999].

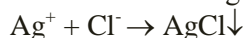
Oznaczanie dioksyn to zespół szczególnie trudnych i czasochłonnych a jednocześnie kosztownych procedur [Grochowalski 2000]. Próbki zadaje się wzorcową mieszaniną PCDD/PCDF znaczoną izotopem węgla ^{13}C . Analit wydziela się zwykle na drodze ekstrakcji np. toluenem. Następnie oczyszcza, np. na drodze długotrwałej dializy techniką SPM (Semi Permeable Membranes). Typowy czas dializy to 40-72 godz. Analizę jakościową i ilościową dioksyn prowadzi się stosując technikę wysokorozdzielczej chromatografii gazowej z wykorzystaniem kolumn kapilarnych i spektrometrów masowych jako detektorów. Podstawą do oznaczania zawartości dioksyn jest norma EN-1948, wprowadzona w krajach Unii Europejskiej od 1997 r. Norma ta dotyczy jedynie analizy próbek gazowych [EN-1948].

Ocena stanu zanieczyszczenia środowiska substancjami chloroorganicznymi okazuje się być kłopotliwa, trudna i kosztowna, o ile ma być dokonana w oparciu o oznaczenia indywidualnych związków. Zawartość związków chloroorganicznych może być wyrażona za pomocą wskaźników sumarycznych (TOX,

AOX, EOX), spośród których najczęściej stosowany jest AOX. Analityka oznaczeń AOX w próbkach środowiskowych opiera się na międzynarodowej normie opisującej oznaczanie adsorbowlanych na węglu aktywnym związków halogenoorganicznych (AOX) [PN-EN ISO 9562:2007]. W praktyce dotyczy to głównie związków chloroorganicznych. Metoda sprowadza się do trzech etapów: adsorpcji tych związków na węglu aktywnym, spaleni ich w atmosferze tlenu i kulometrycznym oznaczeniu produktów spalania [Jancewicz i in.2011]. Stężenie chlorków nieorganicznych powinno być mniejsze niż 1 g/dm³. Przed procesem adsorpcji próbkę zakwasza się kwasem azotowym (V) do pH<2. Adsorpcję można prowadzić na drodze: wytrząsania, mieszania z krążkiem węglowym lub metodą kolumnową. Po procesie adsorpcji sorbent węglowy przemywa się roztworem azotanu (V) sodu w celu usunięcia chlorków nieorganicznych. Następnie węgiel aktywny wraz z zaadsorbowanymi związkami chloroorganicznymi zostaje spalony w strumieniu tlenu w temperaturze co najmniej 950°C [Jancewicz i in.2011, Juszczyk i in.2010]. Reakcja spalania chloropochodnych zachodzi zgodnie ze schematem:

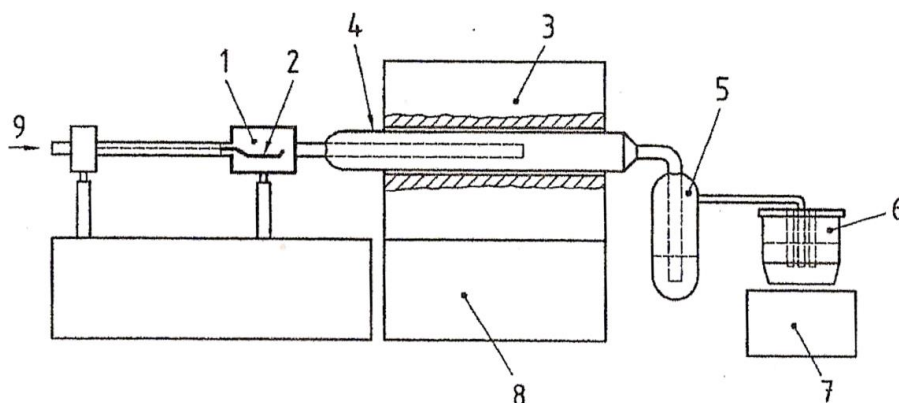


Powstający w wyniku reakcji chlorowodór oznacza się najczęściej na drodze kulometrycznego miareczkowania argentometrycznego [Juszczyk i in.2010, Piaścik 2006, Drewes i Jekel 1998, Schulz i Hahn 1998]. Naczynie kulometryczne zawiera dwie zanurzone w elektrolicie elektrody: srebrną anodę i elektrodę kombinowaną jako katodę. Po wprowadzeniu produktów spalania chloropochodnych do elektrolitu powstające w nim aniony Cl⁻ reagują z kationami Ag⁺, które pojawiają się w wyniku kontrolowanego procesu elektrolitycznego.



Całkowite związanie anionów Cl⁻ skutkuje wzrostem stężenia kationów Ag⁺, co oznacza punkt końcowy miareczkowania. Ilość kationów Ag⁺ wytworzonych do osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania, a zatem i zawartość anionów Cl⁻ oblicza się w oparciu o prawo Faradaya, biorąc pod uwagę wielkość ładunku elektrycznego pochłoniętego do chwili zakończenia miareczkowania. Metoda jest zalecana jako referencyjna do oznaczania AOX w wodzie i ściekach [PN-EN ISO 9562: 2007]. Schemat aparatury do oznaczania AOX pokazano na rys. 1.

Obecnie dostępnych jest na rynku kilkanaście typów analizatora AOX. Składają się one przeważnie z kilku modułów sterowanych komputerowo, pozwalających na pełną analizę i edycję wyników. Przykładem takiego urządzenia może być analizator LTX 2000+ firmy Labtech [LABTECH]. Aparat ten pozwala na oznaczenia AOX, ale także TX, EOX i VOX. Niektóre parametry charakteryzujące ten analizator: czas analizy w przypadku AOX do 6 minut, maksymalna temperatura pieca 1200°C, precyzja lepsza niż 1,5% w zakresie 10-50 µg Cl.



Elementy analizatora: 1 - wprowadzenie próbki z AOX, 2 - próbka z AOX, 3 - piec, 4 - rura do spalania, 5 - absorber wypełniony kwasem, 6 - celka kulometryczna, 7 - mieszadło, 8 - urządzenie kontrolujące temperaturę i przepływ gazu, 9 - wlot gazu do spalania.

Rys. 1. Schemat analizatora do oznaczeń AOX [PN-EN ISO 9562:2007]

Fig.1. Scheme of the analyser for determination of AOX [PN-EN ISO 9562:2007]

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Chlorowcoorganiczne, a głównie chloroorganiczne zanieczyszczenia środowiska stanowią liczną grupę związków organicznych różniących się strukturą, właściwościami fizyczno-chemicznymi i aktywnością biologiczną. Podstawowym przyczyną pojawiania się tych związków jest działalność gospodarcza człowieka, a głównym źródłem emisji tych substancji do środowiska jest przemysł i jego otoczenie. Zanieczyszczenia te występując w gazach odlotowych, ściekach, odpadach przenikają do powietrza, wód, osadów dennych czy gleby. Zdarza się, że emisja tych zanieczyszczeń do środowiska ma charakter wtórny, np. z uwagi na wadliwie prowadzoną utylizację termiczną odpadów.

Zanieczyszczenia chloroorganiczne mają kilka cech wspólnych m.in. odporność na działanie czynników fizyczno-chemicznych, niewielka biodegradowalność, persystencja, zdolność do biokumulacji i wysoka toksyczność w stosunku do organizmów żywych, w tym także człowieka. Obecnie można zaobserwować dążenie do minimalizacji zawartości tych substancji w działalności człowieka. Są to działania inżynierskie jak i prawne. Wiele procesów technologicznych przebiegających z udziałem chloru (dezynfekcja, wybielanie itp.) można już zastąpić procesami z udziałem innych utleniaczy. Przykładem może być wykorzystanie ozonu lub dwutlenku chloru w przypadku dezynfekcji wody.

Jak wiadomo, do szczególnie niebezpiecznych zanieczyszczeń należą pestycydy chloroorganiczne, polichlorowane bifenyle i dioksyny. Z jednej strony zaliczane są do zanieczyszczeń trwałych, trudnodegradowalnych, a z drugiej cechują się kancerogennością, teratogennością i mutagennością. Mimo, iż związki te w większości nie są już produkowane i stosowane, to częściowo są jeszcze używane w istniejących urządzeniach. Inne, jak dioksyny nigdy w sposób celowy nie były produkowane. Należy jednak dodać, iż problem zagrożenia środowiska substancjami chloroorganicznymi nie został definitywnie rozwiązany. Nie potrafimy dokonać całkowitej eliminacji procesów, w ramach których wspomniane zanieczyszczenia pojawiają się jako produkty uboczne.

Tak więc działaniom minimalizującym emisję chloroorganicznych zanieczyszczeń do środowiska musi towarzyszyć monitoring i oznaczanie zawartości tych substancji w próbkach środowiskowych. Można to robić na dwa sposoby:

- oznaczać poszczególne związki chloroorganiczne lub zespoły tych związków stosując odpowiednie metody instrumentalne (np. chromatografia gazowa),
- oznaczać sumaryczny parametr AOX przy pomocy analizatorów AOX.

Należy stwierdzić, że sposób drugi, z uwagi na stosunkowo krótki czas oznaczenia i względnie niską jego cenę powinien być preferowany wszędzie tam, gdzie chcemy dokonać oceny zagrożenia środowiska organicznymi substancjami, zawierającymi chlor. Jeśli chcemy poznać zawartość poszczególnych związków, śledzić ich rozprzestrzenianie się i przemiany w danym elemencie środowiska należy dokonać oznaczeń w oparciu o chromatograficzne metody instrumentalne.

Podsumowanie można zakończyć następującymi wnioskami:

- problem zanieczyszczenia środowiska substancjami halogenoorganicznymi nie został definitywnie rozwiązany, stąd m.in. konieczność monitoringu tych związków,
- należy dbać o dalszy rozwój metod umożliwiających ocenę zagrożenia środowiska zanieczyszczeniami halogenoorganicznymi (oznaczanie zawartości poszczególnych zanieczyszczeń, sumaryczny parametr AOX),
- istnieje potrzeba ciągłych działań inżyniersko-prawnych w celu dalszej minimalizacji zawartości związków AOX w środowisku.

LITERATURA

1. ALLOWAY B.J., AYRES D.C., 1999. Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska., Wyd. PWN, Warszawa.
2. BARTULEWICZ J., GAWŁOWSKI J., BARTULEWICZ E., 1997a. Pobieranie i przygotowanie prób do oznaczania związków organicznych

- metodami chromatografii., Wyd. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
3. BARTULEWICZ J., GAWŁOWSKI J., BARTULEWICZ E., 1997b. Zastosowanie chromatografii gazowej i cieczowej do analizy zanieczyszczeń środowiska., Wyd. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
 4. BELLOK A., 1997. Parametr grupowy AOX jako wskaźnik zanieczyszczenia wód związkami chlorowcoorganicznymi., *Prz.Geol.*,45 (5), 509-512.
 5. BERAN E., GRYGLEWICZ S., 1997. PCB odpad niebezpieczny w środowisku.,*Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP.*, Wrocław, listopad 1997.
 6. BIZIUK M. (red.), 2001. Pestycydy występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie., *Wyd.Naukowo-Techniczne.*, Warszawa.
 7. CZARNIECKA J., DZIUBEK A.M., MAĆKIEWICZ J., 2007. Badanie wpływu jakości wody na powstawanie adsorbowlanych chlorowcopochodnych związków organicznych (AOX),*Ochrona środowiska.*,29 (2), 41-41.
 8. DMITRUK U., DOJLIDO J., JANCEWICZ A., KWIATKOWSKA A., 2010. Związki chloroorganiczne w ściekach w zlewni rzeki Utraty., *Gaz, Woda i Technika Sanitarna.*,7/8,36-41.
 9. DMITRUK U., ZBIEĆ E., DOJLIDO J., 2006. Występowanie i oznaczanie chlorofenoli w środowisku wodnym., *Ochrona środowiska*, 28(3), 25-28.
 10. DOJLIDO J., 1995: *Chemia wód powierzchniowych.*, Wyd. Ekonomia I Środowisko, Białystok.
 11. DOJLIDO J.R.(red.), 1997. *Ekologia i ochrona środowiska.*, Wyd. Politechnika Radomska, Radom.
 12. DOJLIDO J., ZERBE J., 1997. *Instrumentalne metody badania wód i ścieków.*, Wyd. Arkady, Warszawa.
 13. DOJLIDO J., ZBIEĆ E., ŚWIETLIK R., 1999. Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks (Poland)., *Wat.Res.*,33 (14),3111-3118.
 14. DREWES J., JEKEL M., 1998. Behavior of DOC and AOX using advanced treated wastewater for groundwater recharge., *Water Res.*, 32(10), 3125–3133.
 15. EN-1948., 1997: EN 1948-1,2,3., 1997. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs and PCDFs. Part 1:Sampling. Part 2:Extraction and clean-up. Part3: Identification and Quantification
 16. GEKELER W., 2001. Powstawanie AOX ze środków piorących I czystości zawierających chlor., *Gaz, Woda i Technika Sanitarna.*,8,1-4.
 17. GRIBBLE G.W., 1974. TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin). Deadly molecule., *Chemistry.*, 47 (2),15-18.

18. GROCHOWALSKI A., 1996. Dioksyny a środowisko. Historia, dzień dzisiejszy i perspektywy., II Ogólnopolskie Sympozjum "Dioksyny-Człowiek- Środowisko", Kraków, 19-20.06.1996
19. GROCHOWALSKI A., CHRZĄSZCZ R., 1997. PCDDs/Fs levels in suspended particular matter in ambient air from the Krakow City, Poland., DIOXIN'97, 17th International Symposium on Chlorinated Dioxins, PCBs and Related Compounds., Indianapolis, USA, August., Organohalogen. Comp., 32, 76-80.
20. GROCHOWALSKI A., 2000. Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodioksyn, dibenzofuranów i bifenyli., Monografia 272., Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej, Kraków 2000.
21. GROCHOWALSKI A., 2001. Dioksyny. Międzynarodowa Konferencja "Dioksyny w przemyśle i środowisku", Kraków, 21-22.06.2001.
22. GROCHOWALSKI A., 2002. Normalizacja., 4, 3-10.
23. JANCEWICZ A., DMITRUK U., KWIATKOWSKA A., 2011: Badanie zawartości wybranych substancji halogenoorganicznych (AOX) w wodzie i ściekach., Ochrona Środowiska., 33 (1), 25-29.
24. JUSZCZYK D., BEBEK M., MITKO K., 2010. Oznaczanie adsorbowlanych organicznie związanych chlorowców (AOX) w wodzie i ściekach., Prz.Geol., 58 (1), 65-68.
25. KNYPL E., KNYPL M., 1997. Dioksyny mniej straszne., Regionalne Centrum Edukacji Ekologicznej., Bielsko-Biała.
26. KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., 2009. Oczyszczanie wody., Wyd.PWN, Warszawa.
27. LABTECH., <http://www.labtech.eu>.
28. LULEK J., 2000. PCB czy dioksyny węzłem gordyjskim końca stulecia?., Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB – STOP., Wrocław.
29. MAKLES Z., ŚWIĄTKOWSKI A., GRZYBOWSKI S., 2001. Niebezpieczne dioksyny., Wyd.Arkady, Warszawa.
30. NAWROCKI J., 2005. Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat., Ochr.Środ., 27 (4), 3-12.
31. OLSIŃSKA U., FIGNA E., 2007. Monitoring adsorbowlanych chlorowc pochodnych związków organicznych (AOX) w wodach powierzchniowych i podziemnych ujmowanych dla celów wodociągowych, cz.1., Ochr.Środ., 29 (1), 16-20.
32. PIAŚCIK M., 2006. Parametr AOX jako wskaźnik zanieczyszczenia środowiska związkami chloroorganicznymi., Analityka Nauka i Praktyka, 4, 23-27.
33. PŁAZA G., 1994. Dioksyny-niebezpieczne związki., Ochrona powietrza i problemy odpadów, 28 (2), 39-42.
34. PN-EN ISO 9562:2007. Jakość wody. Oznaczanie adsorbowlanych, organicznie związanych chlorowców (AOX).

35. PN-C-04579-1, 1999. Badanie zawartości wybranych polichlorowanych bifenyli (PCB). Oznaczanie PCB nr.28,52,101,118,138, 153,180 w wodzie metodą chromatografii gazowej.
36. PN-C-04549-1, 1999. Woda i ścieki: Badanie zawartości chlorowcowych pochodnych. Węglowodorów. Oznaczanie chloroformu, bromoformu, dibromochlorometanu, bromodichlorometanu, dichlorometanu, tetrachlorometanu, trichloroetyleny, tetrachloroetyleny, 1,1,1-trichloroetanu oraz 1,1,2,2-tetrachloroetanu w wodzie metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem bezpośredniego dozowania próbki.
37. RADOVIĆ U., 1997. Zanieczyszczenia atmosfery. Źródła oraz metody szacowania wielkości emisji zanieczyszczeń., Opracowanie Zakładu Ergonometrii, Centrum Informatyki Energetyki, Warszawa.
38. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny wód podziemnych. Dz. U. nr 143, poz. 896.
39. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie 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 27, poz. 169.
40. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z 14 lipca 2006 r. w sprawie realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych. Dz. U. nr 136, poz. 964.
41. SCHULZ S., HAHN H., 1998. Generation of halogenated organic compounds in municipal waste water., *Water Sci. Tech.*, 37 (1), 303-309.
42. SOKOŁOWSKI M., 1994. Dioksyny - ocena zagrożeń środowiska naturalnego oraz metody ich wykrywania., *Biblioteka Monitoringu Środowiska*, Warszawa.
43. STAREK A., 2001. Polichlorowane bifenyle – toksykologia – ryzyko zdrowotne., V Konferencja szkoleniowo-informacyjna programu PCB – STOP, Wrocław 27.04.2001.
44. SZEWCZYK R., DŁUGOŃSKI J., 2007. Mikrobiologiczny rozkład pentachlorofenolu., *Biotechnologia.*, 1 (76), 121-134.
45. SZPERLIŃSKI Z., 2002. Chemia w ochronie i inżynierii środowiska., *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*, Warszawa.
46. TUPPURAINEN K., HALONEN I., RUOKJARVI I., TARHANEN J., RUUSKANEN J., 1998. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: a review., *Chemosphere*, 36, 1493-1511.
47. VAN DEN BERG M. i in., 1998. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife., *Environ. Health Perspect.*, 106, 775-792.

48. WESOŁOWSKI A., 2010. Przyszłość czynników chłodniczych., Chłodnictwo i klimatyzacja., 8 (146), 11.
49. WIELGOSIŃSKI G., 2001. Powstawanie dioksyn w procesach termicznej utylizacji odpadów., Międzynarodowa Konferencja "Dioksyny w przemyśle i środowisku", Kraków, 21-22.06.2001
50. WIELGOSIŃSKI G., 2002. Ograniczanie emisji dioksyn z procesu spalania odpadów., VI Konferencja Naukowa "Dioksyny w przemyśle i środowisku", Kraków, 26-27.09.2002.
51. WŁODARCZYK-MAKUŁA M., JANOSZ-RAJCZYK M., 2006. Wymywanie WWA, AOX i metali ciężkich z mieszaniny gleby i osadów ściekowych. Inżynieria i ochrona środowiska., 9 (4), 409-420.

CHLORINATED ORGANIC POLLUTANTS OF ENVIRONMENT AND AOX INDEX

S u m m a r y

The classification, properties and importance of chlorinated organic compounds as environmental pollutants were discussed. It was indicated that the chromatographic methods are the only ones to complete analysis of chloroorganic pollutants in environmental samples. It was shown that the easiest way for assessment of environmental hazard state by these pollutants can be through a AOX index

Key words: chlorinated pollutants, halogenated hydrocarbons, adsorbable halogenated organic compounds, AOX