

УДК 661. 183:676.082:676.083/.085

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБАРИЛА, 1-НАФТОЛА, МОНО- И ДИХЛОРФЕНОЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ВОДОРΟΣЛЯХ *CERATORHYLLUM TANAITICUM* ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

© А.С. Губин, Я.Р. Арустамов, П.Т. Суханов*, Е.В. Чурилина, Ю.А. Сальникова, Е.С. Рябцева

Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции, 19, Воронеж, 394036 (Россия), e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Разработан способ определения остаточных количеств карбарилла и хлорфенолов в воде и водном растении (на примере роголистника донского *Ceratophyllum tanaiticum*). Изучена динамика аккумуляции и биодеградации карбарилла, его метаболита и хлорфенолов в водоросли.

Ключевые слова: извлечение из водных сред, определение, карбарил, 1-нафтол, хлорфенолы, водорастворимые полимеры, биоконцентрирование, биодеградация, водоросли.

Введение

Проблема определения экотоксикантов в природных водных средах на уровне ПДК, более низких, следовых концентраций сегодня и в ближайшее будущее будет оставаться актуальной [1]. При установлении нанесенного вреда окружающей среде достаточно сложно доказать наличие остаточных количеств загрязнителя, поскольку биологические среды и естественные природные воды химически весьма активны, обитающая в воде биота способна накапливать и трансформировать загрязнения. С применением большинства аттестованных методик определяют загрязняющие вещества с допустимой погрешностью на уровне 0,5–1,0 ПДК. Важной задачей является не только установить *on line* содержание микроколичеств веществ, но и изучить динамику изменения концентрации веществ, их метаболитов в водной среде во времени. По количеству метаболита и остаточным количествам токсиканта можно установить, сколько прошло времени с момента загрязнения.

В качестве объектов исследования выбраны карбарил и хлорфенолы. Карбарил – пестицид, быстро разрушающийся в биосредах с образованием 1-нафтола, метиламина и углекислого газа [2]. По изменению концентрации 1-нафтола можно судить о применении карбарилла в сельском хозяйстве.

Моно- и дихлорфенолы являются метаболитами многочисленных представителей хлороорганических пестицидов, например, широко применяемой в сельском хозяйстве 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

Карбарил, нафтолы и хлорфенолы проявляют эффект биоконцентрирования и биомагнификации. Они способны передаваться по пищевой цепи, увеличивая

Губин Александр Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений
Арустамов Янис Рудольфович – выпускник кафедры технологии бродильных и сахаристых производств
Суханов Павел Тихонович – проректор по учебной работе, профессор кафедры физической и аналитической химии, e-mail: pavel.suhanov@mail.ru
Чурилина Елена Васильевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров
Сальникова Юлия Александровна – студентка
Рябцева Екатерина Сергеевна – студентка

свою концентрацию на каждом трофическом уровне [5]. Биологические системы часто характеризуются толерантностью к экотоксикантам, многие живые организмы и водные растения могут выдерживать многократно превышающие ПДК пестицидов и их метаболитов без видимых признаков функциональных и морфологических отклонений. Это свойство можно использовать для концентрирования (с целью дальнейшего определения) и для биологической очистки (если происходит биодеградация) [6].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 1. ПДК карбарила, 1-нафтола и хлорфенолов (мг/л) в водах [3, 4]

Вода	Карбарил	1-нафтол	2-хлорфенол	2,4-дихлорфенол
Питьевая	0,02	0,1	0,001	0,002
Природная	0,0005	0,01	0,0001	0,0001

Изучение таких процессов относится к новому направлению науки – метаболомике [7].

В качестве объекта исследования для изучения аккумуляции и биодеградации карбарила и хлорфенолов в биоте выбран донской роголистник (*Ceratophyllum tanaiticum*). Все виды роголистника служат пищей для рыб и водоплавающих птиц, в том числе домашних. В культуре роголистник используют как аквариумное растение, а также как водное растение в садовых прудах. Он также является удобным объектом для изучения процессов биодеградации загрязняющих веществ, самоочищения водоемов и передачи токсикантов по пищевым цепям.

Остаточные концентрации пестицидов и их метаболитов находятся на уровне микроконцентраций, поэтому для их надежного определения необходимо применение концентрирования. Водорастворимые полимеры на основе N-виниламидов применены для экстракции природных (антоцианы) и синтетических фенолов, а также для получения концентратов в-каротина [8–10].

В работе изучено распределение карбарила, 1-нафтола, 2-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола (аналиты) между водорастворимыми полимерами на основе N-виниламидов и водно-солевыми растворами, выбраны условия их концентрирования из водных сред, разработан способ определения в гидробиоте.

Экспериментальная часть

Для приготовления растворов карбарила (КЛ) использовали ГСО (7709-99), для 2,4-дихлорфенола и 2-хлорфенола – соответственно ГСО (7198-95) и СОП (0202-03).

Препарат 1-нафтола (1-НФ) очищали сублимацией по известной методике и идентифицировали по температуре плавления или молекулярным коэффициентам поглощения [11].

Для высаливания применяли коммерческий препарат (х.ч.) сульфат аммония, дважды перекристаллизованный из бидистиллированной воды.

Для концентрирования аналитов применяли водорастворимые полимеры на основе N-винилпирролидона (ПВП) и N-винилкапролактама (ПВК) с молекулярной массой $M_{\text{ш}} = 1104$, полученные по известным методикам [8, 9] на кафедре ВМС и коллоидов Воронежского государственного университета.

В качестве биологического объекта исследования выбран роголистник (чистая культура *Ceratophyllum tanaiticum*, предоставленная океанариумом Воронежа «Океанариум Star&Mlad (Сити-парк «Град»)).

Для установления характеристик распределения аналитов в термостатируемые сосуды с пришлифованными пробками помещали 5 см³ водного раствора карбарила, 1-нафтола, 2- или 2,4-дихлорфенола с концентрациями, от 0,001 до 0,005 мг/дм³ и известным значением рН. Добавляли 1 см³ 1% мас. раствора полимера и кристаллический сульфат аммония до насыщения. Полученный раствор разбавляли насыщенным водным раствором сульфата аммония до 10 см³. Экстрагировали на вибросмесителе до достижения межфазового равновесия (3–5 мин). Концентрат отделяли фильтрованием через пористый стеклянный фильтр с диаметром пор 8–10 мкм. Фильтр с полимером помещали в сушильный шкаф и сушили при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до полного удаления воды. По разнице масс фильтра до и после фильтрования находили массу полимера. По результатам пятикратных измерений установлена масса полимерной фазы ($0,0100 \pm 0001\text{ г}$, $P = 0,95$), которую учитывали при расчете экстракционных характеристик систем.

Фотометрическое определение аналитов в концентрате (предварительно разбавляли в 1 мл воды) и водном растворе после его отделения проводили по реакции с 4-аминоантипирином в присутствии аммонийного буферного раствора (рН 9,2) и персульфата аммония (окислитель) [12]. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV 1240 (Япония) в кварцевых кюветах при $\lambda_{\text{max}} = 540\text{ нм}$ (1-нафтол), $\lambda_{\text{max}} = 490\text{ нм}$ (карбарил, 2-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол). Молярные коэффициенты поглощения ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) для карбарила, 1-нафтола, 2-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола соответственно равны 19150, 18200, 12500 и 10050.

Степени извлечения (R , %), коэффициенты распределения (D , см³/г) и коэффициенты концентрирования (K) при $R = 95\text{--}99\%$ рассчитывали по уравнениям:

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100$$

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m}$$

$$K = m_{\text{вод}} / m_{\text{орг}}$$

где c_0 и c – концентрации определяемого соединения в водном растворе до и после экстракции соответственно, ммоль/см³; V – объем водного раствора, см³; $m_{\text{вод}}$ и $m_{\text{орг}}$ – массы водной и органической фаз соответственно, г.

Для определения объектов анализа в роголистнике готовили серию модельных растворов с концентрациями 0,001; 0,002; 0,004; 0,01 мг/дм³ объемом 1 дм³, помещали в них водное растение (роголистник), обеспечивали необходимый для вегетации тепловой режим и освещение. Для изучения процесса биодеградации через 24, 48, 72–168 определяли аналиты в водном растворе и в навеске биологического объекта.

Обсуждение результатов

Первоначально устанавливали чувствительность роголистника к карбарилу, хлорфенолу и 2,4-дихлорфенолу. При воздействии на растение карбарила и хлорфенолов на уровне ПДК, 5 ПДК, 10 ПДК, 25 ПДК не отмечено каких-либо изменений при экспозиции продолжительностью 1 месяц. Концентрации на уровне 50 ПДК для карбарила приводят к заметному снижению цветения воды к концу периода экспозиции, потемнению или пожелтению побегов, существенному замедлению или отсутствию роста; хлорфенолы частично замедляют рост (сравнение с контрольной пробой в отсутствие токсиканта). Концентрации на уровне 75 ПДК вызывают в 50% случаев гибель растения на 8–11-е сутки, концентрация на уровне 100 ПДК вызывает гибель растения на 2–3-и сутки.

Изучено влияние pH на эффективность извлечения аналитов из водного раствора водорастворимыми полимерами. При pH < 5 карбарил подвергается деструкции до 1-нафтола [2], поэтому его распределение изучали при pH 5 [13]. Максимальная степень извлечения 2-хлорфенола (pK_a = 8,48) достигается при pH 3 (рис. 1). Уменьшение степени извлечения при pH < 3 объясняется конкурирующей экстракцией кислоты полимером. Введение второго атома хлора в молекулу хлорфенола приводит к повышению кислотных свойств. Максимальная степень извлечения 2,4-дихлорфенола (pK_a = 7,85) полимерами достигается при pH 5. Все изученные соединения – органические кислоты, характеризуются константами кислотной диссоциации K_a ≤ 10⁻⁵, извлекаются из водных растворов в молекулярной форме при pH 3–7 [14].

Независимо от природы полимера извлечение КЛ всегда менее эффективно, чем 1НФ; а 2,4-дихлорфенола чем 2-хлорфенола. При распределении карбарила это объясняется тем, что в молекуле пестицида образование водородородной связи происходит NH-группой, а в молекуле 1НФ – OH-группой (кислород более электроотрицателен, чем азот; взаимодействие с полимером метаболита приоритетней, чем пестицида). Распределение хлорфенолов обусловлено сочетанием двух факторов: их растворимостью в воде и сродством к гидрофильному полимеру. Извлечение монозамещенного хлорфенола осуществляется полнее, чем дизамещенного: экстракция, вероятно, в первую очередь определяется сродством монозамещенного к фазе полимера и в меньшей степени растворимостью в воде (для дихлорфенола – наоборот).

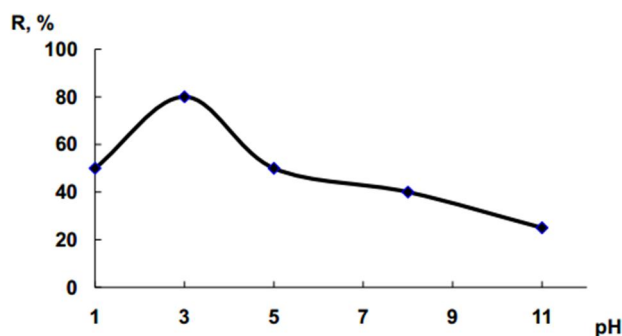


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 2-хлорфенола от pH раствора в системе ПВК – сульфат аммония

В системах с ПВК для всех распределяемых соединений коэффициенты распределения всегда выше, чем в системах с ПВП (табл. 2); это объясняется более выгодной пространственной конформационной структурой ПВК по сравнению с ПВП и, следовательно, большей доступностью активных групп [15]. Эти данные коррелируют с результатами, полученным для других фенольных соединений в аналогичных системах [8, 9].

На основании исследований выбран наиболее эффективный полимер (ПВК) и разработан способ концентрирования КЛ, 1-НФ, 2-ХФ и 2,4-ДХФ, который применен для определения этих соединений в биологических объектах. Наиболее эффективные системы (табл. 3) позволяют извлекать 95% и более компонентов и достигать коэффициентов концентрирования 400 и более.

Определение поглощенных роголистником аналитов проводили по следующей методике. От зарослей роголистника отрывали стебель, промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. Навеску высушенного растения массой 0,2000 г переносили в ступку, добавляли мелкоизмельченный кварцевый песок и растирали 10–15 мин, к полученному порошку добавляли 10 см³ воды. Песок отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр. Фильтрат подкисляли HCl до pH 3 (при необходимости), добавляли 1 мл расчетного количества раствора ПВК (табл. 3) и кристаллический сульфат аммония до насыщения. Перемешивали на вибросмесителе до достижения межфазового равновесия (3–5 мин). Органическую фазу отделяли и разбавляли в 1 мл воды, проводили фотометрическое определение по реакции с 4-аминоантипирином на спектрофотометре Shimadzu при определенных длинах волн для каждого аналита. Рассчитывали содержание загрязнителей в роголистнике в мг/кг.

Для оценки эффективности концентрирования токсикантов растением рассчитывали коэффициент биоконцентрирования (Bcf) [4]:

$$Bcf = C_p/C_v,$$

где C_p и C_v – содержание карбарила, 1-нафтола или хлорфенолов в биологическом объекте и в воде, мг/кг, плотность воды принята 1,0 г/см³).

Концентрация карбарила в роголистнике быстро возрастает в течение первых суток, достигая максимума в течение 24 ч (рис. 2). В дальнейшем концентрация КЛ постепенно снижается в результате биодegradации ферментными системами растения с образованием 1-нафтола, по количеству которого можно судить о содержании исходного пестицида.

Содержание хлорфенолов постепенно увеличивается в течение первых семи суток, при этом биодegradация практически не происходит. На 8-е сутки начинается процесс деструкции, при этом роголистник достаточно устойчив к хлорфенолам, их накопление не вызывает нарушения жизнедеятельности (рис. 3). Содержание карбарила в водном растворе быстро снижается, и после 48-часовой экспозиции он не обнаруживается, расчет коэффициентов биоконцентрирования роголистником для всех токсикантов проводили после 24 часовой экспозиции (табл. 4).

Таблица 2. Извлечение объектов анализа водорастворимыми полимерами на основе N-виниламидов из водных растворов ($V = 10 \text{ см}^3$, $m_{\text{пвп}} = 0,010 \text{ г}$, $m_{\text{пвк}} = 0,008 \text{ г}$), $n = 3$; $P = 0,95$

Полимер	Вещество	R, %	D, см ³ /г
ПВП	1-НФ	51	1040 ± 100
	2-ХФ	69	2230 ± 220
	2,4-ДХФ	40	670 ± 70
	КЛ	44	780 ± 80
ПВК	1-НФ	63	2130 ± 210
	2-ХФ	82	5700 ± 570
	2,4-ДХФ	50	1250 ± 120
	КЛ	55	1530 ± 150

Таблица 3. Концентрирование карбарила, 1-нафтола и хлорфенолов водорастворимым полимером на основе ВК ($V_{\text{пр}} = 10 \text{ мл}$) $n = 3$; $P = 0,95$

Вещество	pH	m_c	R, %	K
1-НФ	5	0,02	97	500
2-ХФ	3	0,016	98	625
2,4-ДХФ	5	0,025	95	400
КЛ	5	0,025	95	400

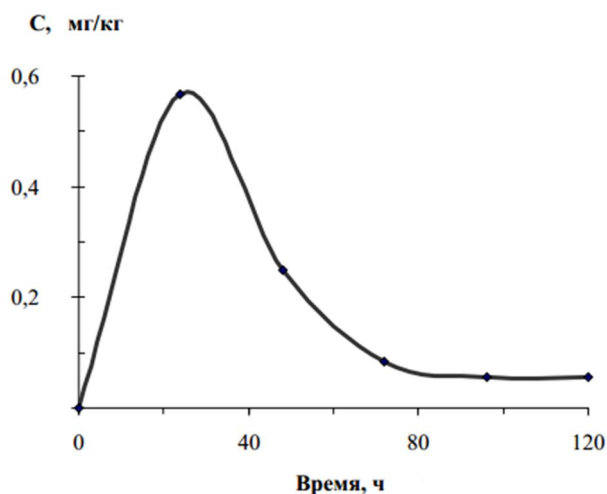


Рис. 2. Динамика изменения концентрации карбарила в роголистнике

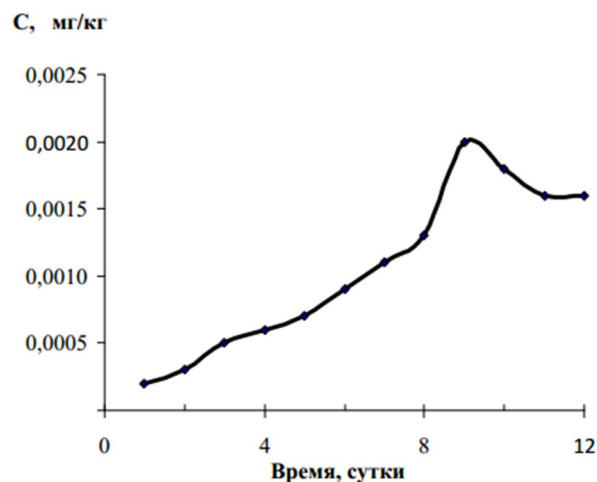


Рис. 3. Динамика накопления 2-хлорфенола в роголистнике

Для всех систем загрязнитель – биологический объект значения $B_{cf} \geq 10$, что свидетельствует о накоплении экотоксиканта, возможности его передачи по пищевым цепям и влиянии на состояние экосистемы [6]. Коэффициент биоконцентрирования в отношении органических веществ для водорослей редко составляет более 60–80 [16, 17]. Как видно из таблицы 4, B_{cf} для карбарила превышает это значение, что обусловлено большим сродством токсиканта к биосорбентам по отношению к аналогичным органическим соединениям. При этом для карбарила характерна наибольшая способность к аккумуляции в водорослях и цианобактериях по сравнению с остальными карбаматными пестицидами [18].

Таблица 4. Коэффициенты биоконцентрирования карбарила и хлорфенолов роголистником

Токсикант	B_{cf}
КЛ	85
2-ХФ	10
2,4-ДХФ	15

Выводы

Разработан способ определения остаточных количеств пестицида и метаболитов в водных растворах. Изучена динамика биodeградации карбарила и хлорфенолов в водных растворах и биоте. Установлены коэффициенты биоконцентрирования загрязнителей роголистником.

Список литературы

1. Soriano J., Jimenez B., Font G., Molty J. Analysis of carbamate pesticides and their metabolites in water by solid phase extraction and liquid chromatography // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2001. Vol. 31. Pp. 19–52.
2. Venkateswarlu K., Chendrayan K., Sethunathan N. Persistence and Biodegradation of Carbaryl in Soils // *N. Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1981. N26. Pp. 548–553.
3. СанПиН 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения.
5. Akerlund R. Bioaccumulation and Biomagnifications of hydrophobic persistent compounds as exemplified by hexachlorobenzene // *Chemicals in the aquatic environment*. 1989. Pp. 128–149.
6. Филенко О.Ф., Михеева И.В. Основы водной токсикологии. М., 2007. 144 с.
7. Hardy N.W., Hall R.D.. *Plant Metabolomics. Methods and Protocols* // *Methods in molecular biology*. 2012. Vol. 860. Pp. 340–347.
8. Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Коренман Я.И., Ильин А.Н., Шаталов Г.В., Болотов В.М. Коэффициенты распределения фенола и его замещенных в системе сульфат аммония – поли-N-винилпирролидон – вода // *Журнал физической химии*. 2011. Т. 85. N4. С. 644–648.
9. Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Шаталов Г.В., Коренман Я.И., Ильин А.Н., Болотов В.М. Извлечение нитрофенолов из водных растворов полимерами на основе N-винилкапролактама и N-винилазолов // *В мире научных открытий*. 2010. №1–4. С. 99–104.
10. Чурилина Е.В., Коренман Я.И., Суханов П.Т., Болотов В.М., Шаталов Г.В. Извлечение натуральных красителей гидрофильными полимерами // *Химия растительного сырья*. 2010. №2. С. 153–158.

11. Gorman R.P., Sejnowski T.J. Analysis of hidden units in a layered network trained to classify sonar targets // *Neural Networks*. 1988. Vol. 1. N1. Pp. 75–89.
12. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984. 448 с.
13. Арустамов Я.Р., Суханов П.Т., Губин А.С., Перегудов Ю.С., Чурилина Е.В., Шаталов Г.В., Королева Е.В. Сорбция карбарила и нафтолов полимерами на основе N-виниламидов из водных растворов // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86. №8. С. 1319.
14. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М., 1977. 200 с.
15. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М., 1998. 252 с.
16. Geyer H., Politzki G., Freitag D. Prediction of ecotoxicological behaviour of chemicals: Relationship between n-octanol/water partition coefficient and bioaccumulation of organic chemicals by alga *Chlorella* // *Chemosphere*. 1984. Vol. 13. N2. Pp. 269–284.
17. Geyer H., Viswanathan R., Freitag D., Korte F. Relationship between water solubility of organic chemicals and their bioaccumulation by the alga *Chlorella* // *Chemosphere*. 1981. Vol. 10. N11–12. Pp. 1307–1313.
18. Jianyi Ma, Ninghai Lu, Wendi Qin, Ruifu Xu, Yunbing Wang, Xining Chen Differential responses of eight cyanobacterial and green algal species, to carbamate insecticides // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2006. Vol. 63, N2. Pp. 268–274.

Поступило в редакцию 10 декабря 2013 г.

После переработки 30 мая 2014 г.

Gubin A.S., Arustamov Ya.R., Suhanov P.T.*, Churilina E.V., Sal'nikova Yu.A., Rjabceva E.S. EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF 1-NAPHTOL, MONO- AND DICHLOROPHENOLS IN WATERS AND ALGAE CERATOPHYLLUM TANAITICUM

Voronezh State University of Engineering Technology, pr. Revolyucii, 19, Voronezh, 394036 (Russia),
e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

The new method of trace amounts determination of carbaryl and chlorophenols in water solutions and water plants was investigated. The accumulation dynamics and biodegradation rate of carbaryl of carbaryl and chlorophenol in algae was studied.

Keywords: carbaryl, 1-naphtol, chlorophenols, bioaccumulation, water soluble polymers, algae

References

1. Soriano J., Jimenez B., Font G., Molty J. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2001, vol. 31, pp. 19–52.
2. Venkateswarlu K., Chendrayan K. Sethunathan N. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1981, no. 26, pp. 548–553.
3. SanPiN 4630-88. *Sanitarnye pravila i normy ohrany poverhnostnyh vod ot zagryaznenija*. [SanPiN 4630-88. Sanitary rules and norms for the protection of surface waters from pollution]. (in Russ.).
4. SanPiN 2.1.4.1074-01. *Pit'evaja voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody centralizovannyh sistem pit'evogo vodosnabzhenija*. [SanPiN 2.1.4.1074-01. Drinking water Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems]. (in Russ.).
5. Akerlund R. *Chemicals in the aquatic environment*, 1989, pp. 128–149.
6. Filenko O.F., Miheeva I.V. *Osnovy vodnoj toksikologii*. [Fundamentals of aquatic toxicology]. Moscow, 2007, 144 p. (in Russ.).
7. Hardy N.W., Hall R.D. *Methods in molecular biology*, 2012, vol. 860. pp. 340–347.
8. Churilina E.V., Suhanov P.T., Korenman Ja.I., Il'in A.N., Shatalov G.V., Bolotov V.M. *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2011, vol. 85, no. 4, pp. 644–648. (in Russ.).
9. Churilina E.V., Suhanov P.T., Shatalov G.V., Korenman Ja.I., Il'in A.N., Bolotov V.M. *V mire nauchnyh otkrytij*, 2010. no. 1–4. pp. 99–104. (in Russ.).
10. Churilina E.V., Korenman Ja.I., Suhanov P.T., Bolotov V.M., Shatalov G.V. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2010, no. 2, pp. 153–158. (in Russ.).
11. Gorman, R.P., Sejnowski T.J. *Neural Networks*, 1988, vol. 1, no. 1, pp. 75–89.
12. Lur'e Ju.Ju. *Analiticheskaja himija promyshlennyh stochnyh vod*. [Analytical chemistry of industrial waste water]. Moscow, 1984, 448 p. (in Russ.).
13. Arustamov Ja.R., Suhanov P.T., Gubin A.S., Peregudov Ju.S., Churilina E.V., Shatalov G.V., Koroleva E.V. *Zhurnal prikladnoj himii*, 2013, vol. 86, no. 8, p. 1319. (in Russ.).
14. Korenman I.M. *Jekstrakcija v analize organicheskikh veshhestv*. [Extraction of the organic substances in the analysis]. Moscow, 1977, 200 p. (in Russ.).
15. Kirsh Ju.Je. *Poli-N-vinilpirrolidon i drugie poli-N-vinilamidy*. [Poly-N-vinylpyrrolidone, and other poly-N-vinylamides]. Moscow, 1998, 252 p. (in Russ.).
16. Geyer H., Politzki G., Freitag D. *Chemosphere*, 1984, vol. 13, no. 2, pp. 269–284.
17. Geyer H., Viswanathan R., Freitag D., Korte F. *Chemosphere*, 1981, vol. 10, no. 11-12, pp. 1307–1313.
18. Jianyi Ma, Ninghai Lu, Wendi Qin, Ruifu Xu, Yunbing Wang, Xining Chen. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, vol. 63, no. 2, pp. 268–274.

Received December 10, 2013

Revised May 30, 2014

* Corresponding author.

