

Obecność polichlorowanych bifenyli (PCB) i pestycydów chloroorganicznych (OCP) w osadach dennych ujścia Odry

Stanisław Piotrowski*

Presence of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in bottom sediments of the Odra River Estuary (NW Poland). *Prz. Geol.*, 51: 835–840.

Summary. In 1996, the contents of the seven examined PCB congeners (with an average of 8.6 ppb) in superficial sediments of the Odra River estuary downstream of Szczecin were low and generally did not exceed the boundary values for the 2nd water sediment cleanliness class. Higher concentrations of the polychlorinated biphenyls were found in the sediments of Szczecin port basins and canals (with an average of Σ PCB 38.1 ppb); consequently these sediments should be classified as the 4th cleanliness class sediments. Most of the analysed chloroorganic pesticides are found in trace concentrations (<0.01 ppb). The only exception are DDT, p,p'-DDE, DDD and β -HCH which show higher concentrations although they do not exceed the standards set for the 1st sediment cleanliness class (respectively the maximum values: 0.6; 0.5; 0.7 and 0.4 ppb). The concentrations of PCBs and OCPs in the sediment are likely to cause detrimental biological effects in the benthic organisms and pose risk to fishes.

Key words: the Odra River estuary, bottom sediments, PCBs, OCPs, pollution, toxicity

Skażenie środowiska naturalnego polichlorowanymi bifenyliami (PCB) jest postrzegane jako jeden z głównych problemów ekologicznych na świecie (Beran & Gryglewicz, 1997; Gałuszka, 2000; EPA, 1998). Polichlorowane bifenyly nie występują w przyrodzie jako naturalne związki chemiczne, a ich pojawienie się w środowisku naturalnym wynika z nieodpowiedzialnej działalności człowieka (Faroon i in., 2001a, b). PCB otrzymywano na skalę techniczną od 1929 r. w bezpośredniej reakcji bifenyli z chlorem, uzyskując mieszaniny kongenerów o składzie zależnym od proporcji chloru i bifenyli oraz od warunków przeprowadzonej syntezy (Trwałe zanieczyszczenia ..., 2001). Niewielkie ilości PCB mogą powstawać samorzutnie z odpowiednich prekursorów podczas spalania odpadów, chlorowania wody pitnej i ścieków, czy wybielania miazgi celulozowej chlorem (Fox i in., 2001; Struciński i in., 2001). Ocenia się, że około 400 tys. t wyprodukowanych PCB dostało się do środowiska naturalnego. Znaczna ich ilość pozostaje nadal uwieczniona w różnych urządzeniach, bądź jest składowana jako odpad (Struciński i in., 2001). Istotnym rezerwuarem polichlorowanych bifenyli są także osady dennie wielu rzek, jezior i mórz (Trwałe zanieczyszczenia ..., 2001).

PCB przenikają do środowiska w wyniku parowania, wycieków, podczas spopielania, usuwania ścieków przemysłowych oraz składowania odpadów (Starek, 2001). Oszacowano, że w ten sposób przedostawało się do środowiska 80% rocznej produkcji tych związków (Starek, 2001). Polichlorowane bifenyly przedostają się do wody głównie w miejscach odprowadzania ścieków przemysłowych i komunalnych do rzek, jezior i wód przybrzeżnych. Oczyszczanie ścieków usuwa jedynie PCB zaadsorbowane na cząsteczkach stałych zawieszonych w wodzie, natomiast frakcja rozpuszczona nie jest usuwana (Starek, 2001; Fox i in., 2001). Ich źródłem w osadach wodnych jest również opad aerozoli stałych obecnych w powietrzu (Starek, 2001).

Organizmy stanowiące kolejne ogniwa łańcucha troficznego gromadzą w swoich tkankach wzrastające ilości

związków chloroorganicznych (Kosior i in., 2002; Loizeau i in., 2001; Hyland i in., 1999, 2000; Klumpp i in., 2002a, b). Ponadto stężenia tych związków zależą od lokalnego skażenia środowiska, długości życia, a także sposobu odżywiania danego organizmu (Starek, 2001; Niewiadowska, 2001; Struciński i in., 2001; Gałuszka, 2000).

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem zaliczyła PCB do grupy 2A, tj. związków o prawdopodobnym działaniu rakotwórczym dla człowieka (Faroon i in., 2001a, b). W 2000 r. zaliczono PCB do 12. związków wysoko toksycznych dla środowiska, których produkcja (obecnie związki te nie są już produkowane) i stosowanie nie powinno mieć miejsca i które winny być sukcesywnie wycofywane z użycia (Struciński i in., 2001). Z tych powodów są rozwijane w szerokim zakresie badania dotyczące skutków oddziaływania tych związków na zdrowie ludzi (Faroon i in., 2001a, b). Szacuje się, że okres półtrwania polichlorowanych bifenyli w środowisku naturalnym wynosi od 10 do 15 lat (Trwałe zanieczyszczenia ..., 2001).

Pestycydy są grupą związków chemicznych służącą do zwalczania chorób roślin, usuwania i niszczenia chwastów, do zwalczania pasożytów u zwierząt i roślin, a także do zaprawiania ziarna siewnego. Pestycydy znalazły zastosowanie jako czynnik grzybobójczy w produkcji papieru i farb, jako środki impregnujące do dywanów i innych tkanin oraz w basenach jako czynnik kontrolujący wzrost glonów (Rózański, 1992; Dąbrowski, 2001). Obecnie roczną produkcję pestycydów na świecie szacuje się na kilkaset tysięcy ton, przy czym obserwuje się odwrót od stosowania pestycydów, które nie ulegają biodegradacji (Dąbrowski, 2001). Spośród związków stosowanych jako pestycydy wiele z nich ma działanie kancerogenne, mutagenne i teratogenne (Gałuszka, 2000).

Głównym źródłem obecności pestycydów w środowisku naturalnym jest stosowanie różnego rodzaju preparatów w ochronie roślin. Substancje wchodzące w skład chemicznych środków ochrony roślin mogą również ulegać rozkładowi pod wpływem działania fizycznych, chemicznych i biologicznych czynników środowiska. Powstające w tych reakcjach związki bywają niejednokrotnie bardziej toksyczne niż związki macierzyste. Trwałość pestycydów w osadach wodnych zależy od: struktury chemicznej związku, rodzaju preparatu, warunków hydrologicznych w zbiorni-

*Instytut Nauk o Morzu, Uniwersytet Szczeciński, ul. Felczaka 3a, 71-412 Szczecin; piotres@univ.szczecin.pl

ku, struktury osadu, temperatury i pH oraz stopnia natlenienia osadu i wody, rodzaju mikroorganizmów żyjących w osadzie (Dąbrowski, 2001). Wśród pestycydów wyróżniamy związki bardzo trwałe, których trwałość jest nieokreślona, i pestycydy nietrwałe rozkładające się w przeciągu 1–12 tygodni. Na przykład DDT w wodzie ulega rozkładowi po upływie 1 roku, a w glebie po 10 latach (Dąbrowski, 2001).

Problem zanieczyszczenia estuariów i obszarów przybrzeżnych dotyczy wielu obszarów i z uwagi na istotne znaczenie tych ekosystemów w środowisku przyrodniczym, zagadnienie to jest tematem wielu opracowań regionalnych i ponadregionalnych (m.in. Hyland i in., 1998). W USA ocenia się, że około 75% środowisk przybrzeżnych i estuariów odznacza się potencjalnie średnim stopniem toksyczności, a 5% tych środowisk wskazuje na wysoki stopień toksyczności (Daskalakis i in., 1995). Niemniej procentowy udział środowisk o wysokim stopniu toksyczności wyraźnie wzrósł w latach 90. XX w. i dla przykładu w latach 1994 i 1995 ponad 50% estuariów południowo-wschodniej części USA wykazywało nadal średnie poziomy zanieczyszczeń, jednakże w okresie tym zanotowano wyraźny wzrost obszarów o wysokim stopniu zanieczyszczenia, z 12% do 30%, (Hyland i in., 1998). Są również i takie obszary przybrzeżne, które odznaczają się potencjalnie silnym oddziaływaniem zanieczyszczeń z obszaru zlewni (np. Zatoka Galveston, Zatoka Tampa, delta Missisipi), a w osadach dennych rejestruje się względnie niskie koncentracje metali ciężkich, PCB, OCP czy WWA (Santschi i in., 2001). Estuaria, zwłaszcza te, które są położone w regionie intensywnego rolnictwa, w największym stopniu potencjalnego ryzyka są wystawione na toksyczne efekty ekspozycji pestycydów; szczególnie dotyczy to niekorzystnego oddziaływania tych związków na mięczaki i ryby, a przez ich konsumpcję również na zdrowie ludzi (Fulton i in., 1999; Yuan i in., 2001; Hyland i in., 2000).

Mutko i inni autorzy (1994) wykazują bardzo wysoki stopień zanieczyszczenia osadów Zalewu Szczecińskiego związkami chloroorganicznymi: pestycydami i polichlorowanymi bifenylami. Podane stężenia analizowanych związków chloroorganicznych są bardzo wysokie i nie notowane w innych obszarach. Skłoniło to autora niniejszej pracy to wykonania badań sprawdzających.

W ujściu Odry są prowadzone szeroko zakrojone prace pogłębiarskie, z których urobek (jeszcze w 2002 r.) był składowany na polach refulacyjnych. Z uwagi na wysoki stopień zanieczyszczenia tego materiału wieloma substancjami, a zwłaszcza metalami ciężkimi i WWA, prace te wstrzymano. Stąd istotnym jest dokładne rozpoznanie geochemicznej czystości osadów ujścia Odry oraz dróg migracji zanieczyszczeń, by w rezultacie wskazać, jak należy prowadzić prace pogłębiarskie i w jaki sposób składować wydobyte osady. W wielu publikacjach jest to wyraźnie akcentowane z uwzględnieniem konkretnych kroków postępowania (m.in. Cicero i in., 2000; Fulton i in., 1999).

Material i metoda

Zbadano koncentracje wybranych kongenerów PCBs oznaczonych numerami IUPAC 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180 oraz stężenia 17. związków pestycydów chloroorganicznych we frakcji <0,5 mm osadów dennych obszaru ujś-

cia Odry (Domiąża, Roztoka Odrzańska i Zalew Szczeciński), jak również osadów basenów i kanałów portowych Szczecina (Piotrowski, 1996). Badania wykonano w 1996 roku. W osadach ujścia Odry poniżej Szczecina średnia miąższość pobieranych próbek wynosiła 0,54 m i zmieniała się w zakresie od 0,15 do 1,9 m, natomiast w obszarze Szczecina średnia miąższość pobieranych osadów była większa i wynosiła 1,61 m i zawierała się w przedziale od 0,9 do 2,3 m. Duża miąższość analizowanych osadów podyktowana była głównym celem badań, w którym chodziło o geochemiczne rozpoznanie tej części osadów obszaru badań, która jest przewidywana do prac pogłębiarskich.

Oznaczenia polichlorowanych bifenyli i pestycydów chloroorganicznych dokonano metodą GC-ECD (chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów). Naważkę próbki umieszczano w kolbie o pojemności 50 ml i dodawano 25 ml n-heksanu. Kolbę umieszczano w myjce ultradźwiękowej i poddawano ekstrakcji ultradźwiękami przez 30 min. Następnie ekstrakt zlewano (ekstrakt I). Pozostałość przenoszono na sącdek i odsysano od pozostałości ekstraktu pod próżnią. Próbkę ponownie zalewano świeżą ilością n-heksanu w ilości 25 ml i poddawano ekstrakcji ultradźwiękami przez 30 minut. Następnie ekstrakt zlewano (ekstrakt II). Otrzymane ekstrakty poddawano procesowi oczyszczania w celu usunięcia obecnych zanieczyszczeń. Do 5 ml otrzymanego ekstraktu dodawano 3 ml stężonego (96%) kwasu siarkowego. Mieszaninę wytrząsano przez 15 min. Po rozwarstwieniu się mieszaniny pobierano 4 ml warstwy n-heksanowej, do której dodawano, w celu usunięcia resztek kwasu siarkowego, około 0,5 grama CaO. Oczyszczone ekstrakty zatężano do objętości 0,2 ml i poddawano analizie chromatograficznej. Oznaczenia wykonano na chromatografii gazowej HP 5890 II z detektorem wychwytu elektronów (ECD). Kolumna chromatograficzna HP 5 o długości 25 m i średnicy 0,2 mm. Temperatura dozownika — 265°C; temperatura detektora (ECD) — 310°C; temperatura początkowa — 60°C; czas izotermy początkowej 2 min; przyrost temperatury — 5°C/min; temperatura końcowa — 300°C; czas izotermy końcowej — 10 min; czas splitlesu — 2 min; gaz nośny — hel; przepływ gazu nośnego — 0,7 ml/min; gaz dodatkowy — azot; przepływ gazu dodatkowego — 59 ml/min; gaz omywający anodę — azot; przepływ gazu omywającego anodę — 6 ml/min; nastrzyk typu splitles — 1 µl. Identyfikacji jakościowej oznaczanych związków chloroorganicznych dokonano wykonując analizę mieszaniny wzorców. Oznaczeń ilościowych dokonano wykonując analizę otrzymanych ekstraktów stosując metodę krzywej kalibracyjnej (ESTD). Jako wynik końcowy przyjęto sumę wyznaczonych ilości poszczególnych składników z ekstraktu I i ekstraktu II.

Rezultaty badań i dyskusja

Polichlorowane bifenyle. Stężenia polichlorowanych bifenyli w osadach powierzchniowych ujścia Odry poniżej Szczecina (Domiąża, Roztoka Odrzańska i Zalew Szczeciński) są niskie i świadczą o słabym zanieczyszczeniu tego obszaru badanymi związkami. W odniesieniu do wartości granicznych podanych w propozycji klasyfikacji osadów wodnych (Bojakowska, 2001) koncentracje PCB 28,

Tabela 1. Koncentracje (ppb) polichlorowanych bifenyli w osadach powierzchniowych ujścia Odry poniżej Szczecina oraz w osadach basenów i kanałów portowych Szczecina

Table 1. Polychlorinated biphenyl concentrations (ppb) in superficial sediments of the Odra River estuary downstream of Szczecin and the sediments of Szczecin port basins and canals

	X±SD	Minimum	Maksimum
Domiąża, Rostoka Odrzańska, Zalew Szczeciński (n=17)			
PCB 28	0,717±0,535	0,089	1,922
PCB52	2,221±3,328	0,001	13,972
PCB101	0,378±0,979	0,001	3,547
PCB118	0,12±0,129	0,001	0,459
PCB138	0,387±0,472	0,001	1,861
PCB153	3,037±1,75	0,303	8,145
PCB180	1,718±0,736	0,303	2,985
Suma PCB Total PCB	8,56±4,606	2,128	19,648
Rejon Szczecina (n=7) <i>Szczecin area</i>			
PCB 28	2,75±2,288	1,214	7,509
PCB52	14,622±18,855	2,054	56,496
PCB101	1,601±4,232	0,001	11,199
PCB118	0,216±0,204	0,044	0,593
PCB138	3,166±6,194	0,339	17,151
PCB153	5,088±1,702	2,707	7,7
PCB180	10,644±20,47	0,926	56,685
Suma PCB Total PCB	38,086±46,888	16,956	144,26

PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 180 i suma PCB mieszczą się w I klasie czystości osadów, natomiast zawartości PCB 52 i PCB 153 wskazują na II klasę czystości (tab. 1). Tak więc osady badanego odcinka ujścia Odry możemy uznać za należące do II klasy czystości pod względem koncentracji w nich PCB. Nie są również przekroczone stężenia PCB podane w Projekcie ... (2001), powyżej których urobek z pogłębiania akwenów wodnych uznaje się za zanieczyszczony. W osadach Zalewu Szczecińskiego stwierdza się nieznacznie wyższe stężenia kongenerów PCB 28, PCB 52, PCB 118 oraz niższe koncentracje pozostałych kongenerów PCBs w stosunku do stężeń obserwowanych w osadach Domiąży i Rostoki Odrzańskiej.

Wyższe stężenia polichlorowanych bifenyli obserwuje się w osadach basenów i kanałów portowych Szczecina (tab. 1). Ze względu na koncentracje w nich PCB 52 osady te zaliczyć należy do IV klasy czystości. Zawartości PCB 180 mieszczą się w III klasie, stężenia PCB 28, PCB 101, PCB 138, PCB 153 i sumy PCB wskazują na II klasę czystości, natomiast koncentracje PCB 118 zawierają się w normach opisanych dla I klasy czystości osadów wodnych (*vide* Bojakowska, 2001). Wartości stężeń kongenerów PCB 52 i PCB 180 przekraczają dopuszczalne normy podane w Projekcie ... (2001) wskazując tym samym, iż urobek pochodzący z pogłębiania basenów i kanałów portowych Szczecina uznać należy za zanieczyszczony polichlorowanymi bifenylami.

Stwierdzone zawartości siedmiu badanych kongenerów PCB w osadach ujścia Odry poniżej Szczecina mieszczą się w zakresie od 0,001 ppb do 13,972 ppb i są zbliżone do wartości obserwowanych w osadach zbiornika

włocławskiego (Bojakowska i in., 2000). Wcześniejsze badania wskazują na bardzo wysoki stopień zanieczyszczenia osadów Zalewu Szczecińskiego związkami chloroorganicznymi. Podawane koncentracje PCB mieściły się w zakresie od 33,6 ppm do 1871 ppm (Mutko, 1994). Jeżeli w cytowanej pracy nie doszło do omyłkowego podania błędnych jednostek, to są to stężenia PCB nie notowane w osadach innych akwenów. Najczęściej stwierdzone koncentracje PCB w osadach rzecznych wahają się w granicach od 11 do 486 ppb (*vide* Mai i in., 2002). Całkowite koncentracje PCB w osadach przybrzeżnych, jakie są podawane w literaturze, mieszczą się w zakresie od 2–134 ppb w Zatoce Meksykańskiej (Wade i in., 1993) do poziomu 0,1–2000 ppb w przypadku pacyficznego wybrzeża USA (Brown i in., 1998). Zawartość tych związków w osadach Sekwany dochodzi do 300 ppb, a w osadach silnie zanieczyszczonego jeziora Järnsjön w Szwecji PCB występowały na poziomie rzędu kilku ppm (*vide* Bojakowska i in., 2000). Nieco wyższe stężenia PCB niż podane w niniejszej pracy zanotowano w podobnym okresie (lata 1996–1999) we współczesnych osadach południowego Bałtyku, w tym również w Zalewie Szczecińskim. Suma 7 oznaczanych kongenerów wahała się od 1 do 149 ppb, przyjmując wartość średnią około 40 ppb. Zauważono również malejący trend koncentracji PCB, jednak w 1996 r. były to nadal wielkości znaczne. Powódź z 1997 r. spowodowała wyraźny wzrost stężenia PCB w osadach południowego Bałtyku, po czym w latach następnych znów zaistniała tendencja malejąca tych związków (Konat i in., 2001). We wcześniejszych badaniach, z 1993 roku, koncentracje związków chlorobifenyli w osadach SW części Bałtyku wahały się od <0,01 do 2,6 ppb i były najwyższe w obszarze Zatoki Pomorskiej, co wyraźnie wskazywało na ich dostawę wraz z wodami Odry (Conyers i in., 1996).

Koncentracje PCB w osadach ujścia Odry poniżej Szczecina są niższe niż w innych estuariach. W estuarium Mersey maksymalne koncentracje sumy PCB (oznaczonej jako ΣICES 7) wynoszą 173 ppb i występują na głębokościach 10–20 cm osadów dennych. W osadach tego estuarium, począwszy od 1950 roku, odnotowano szybki wzrost koncentracji tych związków z maksimum przypadającym na lata 70. XX w., po czym nastąpiła wyraźna obniżka stężeń PCB do poziomu notowanego przed 1950 r. (Fox i in., 2001). Również w osadach Zatoki Weneckiej notuje się zdecydowanie wyższe koncentracje PCB, których wartości maksymalne osiągają poziom 239,15 ppb (Moret i in., 2001) i tym samym przekraczają nawet maksymalne koncentracje stwierdzone w osadach basenów portowych Szczecina. Z kolei w osadach portowych Livorno koncentracje PCB wahają się w przedziale od <0,1 do 111,3 ppb (Cicero i in., 2000). Są to więc koncentracje zdecydowanie wyższe niż notowane w osadach poniżej Szczecina, ale mniejsze niż stwierdzone w osadach portowych Szczecina. W osadach estuariów Północnej Karoliny suma oznaczanych PCB waha się od 2,2 do 190,8 ppb (Hyland i in., 2000). We współczesnych osadach delty Mississippi koncentracje PCB wynoszą 7 ppb, natomiast dla osadów zdeponowanych w latach 1950–1970 stężenia tych związków nieznacznie przekraczały 20 ppb (Santschi i in., 2001). Całkowite koncentracje PCB w osadach estuariów Minjiang, Jiulongjiang i Zhujiang wahają się od 2 do 14 ppb i są zbliżone do koncentracji notowanych w innych

estuariach Chin, a tym samym są to niskie wartości, które nie budzą niepokoju odnośnie stanu tych środowisk i ich oddziaływania na żyjące tam organizmy (Yuan i in., 2001). Natomiast w osadach delty rzeki Pearl (Chiny) koncentracje PCB są znacznie wyższe i wynoszą od 10 do 339 ppb (Mai i in., 2002).

Pomimo obecności PCB na bardzo niskim poziomie w wodach morskich i oceanicznych (stężenia w zakresie pg/l) odnotowano ich bardzo wysokie koncentracje w tkankach miękkich (w granicach od 1 do 100 ppm) szeregu morskich organizmów, co odpowiada wartości 10^8 współczynnika biologicznej akumulacji (Law i in., 1995). Dla przykładu, w małżach pobranych w pobliżu silnie zanieczyszczonego estuarium Sekwany koncentracje PCB 153, jednego z ważniejszych kongenerów w środowisku, mieszczą się w zakresie od 200 do 500 ppb s.m. (sucha masa), podczas gdy wartość średnia tego związku w próbkach pobranych wzdłuż całego wybrzeża Francji (Loizeau i in., 2001) wynosi tylko 50 ppb s.m. Koncentracje PCB w osadach poniżej Szczecina nie przekraczają wartości progowej poziomu ER-L (vide EPA, 1995), przy którym mogą wystąpić subletalne skutki u 10% organizmów bentonicznych. W osadach portowych Szczecina poziom ER-L jest przekroczony przez sumę oznaczonych PCB, jak i przez zawartości kongenerów PCB 52 i PCB 180. Nie jest natomiast przekroczony poziom ER-M, a więc takie koncentracje PCB powyżej których winniśmy zaobserwować skutki subletalne u 50% organizmów bentonicznych (EPA, 1995). Tym samym możemy określić ryzyko ekologiczne, pod kątem obecności związków PCB w osadach, jako niskie lub też nie występujące w ujściu Odry poniżej Szczecina oraz jako średnie w przypadku basenów portowych Szczecina. Jednakże koncentracje polichlorowanych bifenyli, jakie obserwuje się w żeńskich gonadach szczupaka z Zalewu Szczecińskiego uważa się za niepokojąco wysokie (Σ PCB do 76,29 ppb m.m.) i skłaniające do wykonania dodatkowych testów na obecność dioksyn i furanów (Kosior i in., 2001).

Pestycydy chloroorganiczne. Z 17. analizowanych pestycydów chloroorganicznych dla 13. stwierdzono ich stężenia na granicy wykrywalności przyjętej metody analitycznej, tj. poniżej 0,01 ppb. Do grupy tej należą: endryna, o,p'-DDE, heptachlor, γ -HCH, α -HCH, heksachlorobutadien, aldryna, izodryna, pentachlorobenzen, heksachlorobenzen, heptachloru epoksyd, α -Endosulfan i β -Endosulfan. Tylko cztery związki: DDT, p,p'-DDE, DDD i β -HCH występują w badanych osadach w większym stężeniu, ale nie przekraczającym wartości 1 ppb (tab. 2). Odnosząc stwierdzone koncentracje pestycydów do wartości granicznych w osadach wodnych (Bojakowska, 2001; Projekt ..., 2001) możemy z całkowitą odpowiedzialnością stwierdzić, iż osady ujścia Odry poniżej Szczecina nie są zanieczyszczone tymi związkami, a ich stężenia nie przekraczają norm opisanych dla osadów I klasy czystości.

We wspomnianej wyżej pracy dotyczącej osadów Zalewu Szczecińskiego (Mutko, 1994) stężenia pestycydów dochodziły do kilku tysięcy ppm, np. DDE — 3366,8 ppm, a Σ DDT — 9295,4 ppm. Również wysokie koncentracje stwierdzono w przypadku heksachlorobenzenu (646 ppm) i γ -HCH (515 ppm), a więc związków, które w 1996 roku oznaczono na granicy wykrywalności.

Tab. 2. Koncentracje (ppb) pestycydów chloroorganicznych w osadach powierzchniowych ujścia Odry poniżej Szczecina, n*=12

Table 2. Organochlorine pesticide concentrations (ppb) in superficial sediments of the Odra River estuary downstream of Szczecin, n*=12

	X \pm SD	Minimum	Maksimum
Endryna <i>Endrin</i>		<0,01	
DDT	0,156 \pm 0,18	0,019	0,599
p, p' -DDE	0,227 \pm 0,215	0,021	0,528
o, p' -DDE		<0,01	
DDD	0,173 \pm 0,216	0,01	0,678
Heptachlor		<0,01	
γ -HCH		<0,01	
α -HCH		<0,01	
β -HCH	0,093 \pm 0,106	0,01	0,369
Heksachlorobutadien <i>Hexachlorobutadiene</i>		<0,01	
Aldryna <i>Aldrin</i>		<0,01	
Izodryna <i>Isodrin</i>		<0,01	
Pentachlorobenzen <i>Pentachlorobenzene</i>		<0,01	
Heksachlorobenzen (HCB) <i>Hexachlorobenzene (HCB)</i>		<0,01	
Heptachloru epoksyd <i>Heptachlor epoxide</i>		<0,01	
α -Endosulfan		<0,01	
β -Endosulfan		<0,01	

*liczba próbek, number of samples

Koncentracje pestycydów chloroorganicznych (OCP) stwierdzone w osadach ujścia Odry są zdecydowanie niższe niż w innych estuariach. Stopień ekotoksyczności badanych osadów na organizmy bentoniczne, pod kątem obecności w nich OCP, jest niski. Dla DDT, p,p'-DDE i DDD stwierdzone stężenia są niższe od wartości progowych poziomu ER-L (vide EPA, 1998). Dla β -HCH nie podaje się wartości progowych (EPA, 1998). Najczęściej stwierdzone koncentracje OCP w osadach rzecznych wahają się w granicach od 12 do 158 ppb (vide Mai i in., 2002).

W 1997 roku stężenia tych związków w estuarium Tamizy były zdecydowanie niższe niż w estuarium Humber i zbliżone do koncentracji obserwowanych w innych estuariach Wielkiej Brytanii i Europy (Power i in., 1999). W wodach estuarium Humber stężenia pestycydów wahały się od dolnej granicy 5–11 ng/l do górnej granicy wynoszącej 35–53 ng/l (Maier i in., 1996). W estuarium Mersey, które uważa się za historycznie najbardziej zanieczyszczony tego rodzaju ekosystem w Europie, występujące tam poziomy różnych zanieczyszczeń były przyczyną pogorszenia stanu zdrowotnego ludzi tam zamieszkałych, jak również były przyczyną zachwiania reprodukcji u ryb i morskich ssaków (Fox i in., 2001). Maksymalne koncentracje HCB (heksachlorobenzen) w tych osadach wynoszą 22 ppb i są to wartości znacząco odbiegające od śladowych stężeń tego związku (<0,01 ppb) w osadach ujścia Odry. Najbardziej zanieczyszczone są w tym obszarze osady leżące na głębokościach od 10 do 60 cm, przy czym zaznaczają się tam wyraźne trzy okresy

wzrostu stężeń HCB: odpowiednio lata 1960, 1940 i 1890–1900. Jeszcze bardziej wysokie stężenia notuje się dla ΣDDT, wynoszące maksymalnie 773 ppb, podczas gdy w ujściu Odry notujemy stężenia <1 ppb. Również wysokie są stężenia HCH dochodzące do 22 ppb. Spośród izomerów HCH w estuarium Mersey najwyższe koncentracje osiąga β-HCH — 170 ppb (Fox i in., 2001). W ujściu Odry stężenia izomerów HCH albo występują na granicy oznaczalności (<0,01 ppb), albo też nie przekraczają 0,1 ppb. W osadach portowych Livorno maksymalne koncentracje oznaczanych pestycydów, takich jak: HCH, aldryna, chlordan, DDE, DDT wynoszą odpowiednio 95,2; 18,8; 32,4; 35,1 i 107 ppb (Cicero i in., 2000) i wielokrotnie przewyższają stężenia notowane w badanych osadach.

Maksymalne stężenia oznaczanych pestycydów chloroorganicznych w osadach estuariów Północnej Karoliny wynoszą: DDT — 213,2 ppb, p,p'-DDE — 24 ppb i γ-HCH — 15,2 ppb (Hyland i in., 2000). We współczesnych osadach delty Mississipi średnie koncentracje ΣDDT wynoszą 1,6 ppb i wyraźnie wskazują, iż mimo wycofania tych związków z użycia w latach 70. XX w., nadal są one wymywane i wynoszone z pól uprawnych (Santschi i in., 2001). Całkowite stężenia DDT w osadach estuariów Minjiang, Jiulongjiang i Zhujiang zawierają się w przedziale od 6 do 73 ppb i są efektem powszechnego stosowania tego związku w Chinach w latach 1960 i 1970. Pozostałe pestycydy chloroorganiczne występują w ilościach śladowych i dla przykładu koncentracje HCH zawierają się w zakresie od granic wykrywalności do 1,2 ppb (Yuan i in., 2001). Znacząco wysokie ilości OCP występują w osadach delty rzeki Pearl (Chiny), gdzie wynoszą od 6 do ponad 1658 ppb (Mai i in., 2002). W estuarium Wu-Shi (Tajwan) stężenia wybranych związków OCP sięgają następujących wartości maksymalnych: HCH — 14,5 ppb (średnio 3,79 ppb), cyclodiene — 13,4 ppb (średnio 4,87 ppb) i DDT (Σp,p'-DDD, p,p'-DDE i p,p'-DDT) — 11,4 ppb (średnio 2,51 ppb). W obszarze tym stwierdzono istotną zależność pomiędzy koncentracjami pestycydów chloroorganicznych w osadach a okresem pobierania próbek. Najwyższe wartości stężeń tych związków notowano dla próbek z wiosny (Doong i in., 2002).

Podsumowanie

Polichlorowane bifenyly i chloroorganiczne pestycydy są postrzegane jako główne zanieczyszczenia w środowiskach mórz przybrzeżnych i estuariach z uwagi na ich trwałość, toksyczność i zdolność do bioakumulacji (EPA, 1998). Z tych powodów jest prowadzonych wiele studiów odnośnie biodegradacji związków chloroorganicznych (np. Cham-en Kuo i in., 1999) oraz toksycznego ich oddziaływania na wybrane organizmy bentoniczne (np. Nemcsok i in., 1997). Estuaria są istotnymi obszarami, jeżeli chodzi o produkcję detrytus i zdolności podtrzymania życia, zwłaszcza w pierwszym okresie, wielu ważnych organizmów, a szczególnie ryb i mięczaków (Fulton i in., 1999; Hyland i in., 1999). Dla wielu obszarów przybrzeżnych i estuariowych istotnym jest śledzenie wędrowki związków chloroorganicznych w łańcuchu troficznym, zwłaszcza w kontekście spożywania przez człowieka różnych produktów (głównie ryb i mięczaków) pochodzących z tego typu zanieczyszczonych środowisk. Wykazano istotną

zależność pomiędzy stężeniami wspomnianych związków w rybach i mięczakach a poziomem zanieczyszczeń w środowisku wodnym (Klumpff i in., 2002a, b; Roots, 1995).

Badania wykonane w 1996 roku nie potwierdzają wcześniejszych sugestii o bardzo wysokim stopniu zanieczyszczenia osadów Zalewu Szczecińskiego związkami chloroorganicznymi — pestycydami i polichlorowanymi bifenylymi. Rozbieżność pomiędzy badaniami z roku 1994 i 1996 jest ogromna. Nie wydaje się, by w tak krótkim czasie doszło do naturalnego rozkładu badanych związków i to w tak dużym stopniu.

Przedstawione w niniejszej pracy dane odnośnie koncentracji związków chloroorganicznych w osadach delty ujścia Odry traktować należy jako zaniżone, z uwagi na przyjęcie do analiz próbek o znacznej miąższości. W konsekwencji zaobserwowanych różnic w koncentracji związków chloroorganicznych, jak i ich rodzajów oraz studium literaturowego celowym wydaje się wykonanie w obszarze ujścia Odry dokładnych badań odnośnie stopnia czystości i stopnia toksyczności osadów pod kątem zawartości w nich związków chloroorganicznych. Z uwagi na fakt stwierdzenia niepokojących koncentracji tych związków w żeńskich gonadach szczupaka, koniecznym staje się również wyjaśnienie dla tego obszaru dróg migracji i biologicznej koncentracji związków chloroorganicznych, zwłaszcza w odniesieniu do takich taksonów jak ryby i mięczaki.

Literatura

- BERAN E. & GRYGLEWICZ S. 1997 — PCB odpad niebezpieczny w środowisku. Wrocław.
- BOJAKOWSKA I. 2001 — Kryteria oceny zanieczyszczenia osadów wodnych. *Prz. Geol.*, 49: 213–218.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. & STRZELECKI R. 2000 — Trwałe zanieczyszczenia organiczne — wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyly i pestycydy chloroorganiczne — w osadach zbiornika wrocławskiego. *Prz. Geol.*, 48: 837–843.
- BROWN D.W., MCCAIN B.B., HORNESS B.H., SLOAN C.A., TILBURY K.L., PIERCE S.M., BURROWS D.G., CHAN S.L., LANDAHL J.T. & KRAHN M.M. 1998 — Status, correlations and temporal trends of chemical contaminants in fish and sediment from selected sites on the Pacific Coast of the USA. *Mar. Pollut. Bull.*, 37: 67–85.
- CHAM-EN KUO, SHIU-MEI LIU & CHIAREIY LIU 1999 — Biodegradation of Coplanar polychlorinated biphenyls by anaerobic microorganisms from estuarine sediments. *Chemosphere*, 39: 1445–1458.
- CICERO A.M., MECOZZI M., MORLINO R., PELLEGRINI D. & VESCHETTI E. 2000 — Distribution of chlorinated organic pollutants in harbor sediments of Livorno (Italy): A multivariate approach to evaluate dredging sediments. *Environm. Monitor. and Assess.*, 71: 297–316.
- CONYERS S.T., BELL C.H., LEBRUN M., GRENIER L., GOURDE P., BERGERON M.G., LABRECQUE G., BEAUCHAMP D. & DANNENBERGER D. 1996 — Chlorinated microcontaminants in surface sediments of the Baltic Sea — Investigations in the Belt Sea, the Arkona Sea and the Pomeranian Bight. *Mar. Pollut. Bull.*, 32: 772–781.
- DASKALAKIS K.D. & O'CONNOR T.P. 1995 — Distribution of chemical concentrations in US coastal and estuarine sediment. *Mar. Environm. Res.*, 4: 381–398.
- DĄBROWSKI Ł. 2001 — Pestycydy. www.pg.gda.pl/chem/Varia/AnalBase/pop/pes.htm
- DOONG R.A., PENG C.K., SUN Y.C. & LIAO P.L. 2002 — Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan. *Mar. Pollut. Bull.*, 45: 246–253.

- EPA/902-R-98-001 — Sediment quality of the NY/NJ harbor system. 1998
- FAROON O.M., KEITH S., JONES D. & DE ROSA C. 2001a — Carcinogenic effects of polychlorinated biphenyls. *Toxicology and Industrial Health*, 17: 41–62.
- FAROON O.M., KEITH S., JONES D. & DE ROSA C. 2001b — Effects of polychlorinated biphenyls on development and reproduction. *Toxicology and Industrial Health*, 17: 63–93.
- FOX W.M., CONNOR L., COPPLESTONE D., JOHNSON M.S. & LEAH R.T. 2001 — The organochlorine contamination history of the Mersey estuary, UK, revealed by analysis of sediment cores from salt marshes. *Mar. Environm. Res.*, 51: 213–227.
- FULTON M.H., MOORE D.W., WIRTH E.F., CHANDLER G.T., KEY P.B., DAUGOMAH J.W., STROZIER E.D., DEVANE J., CLARK J.R., LEWIS M.A., FINLEY D.B., ELLENBERG W., KARNAKY K.J. & SCOTT G.I. 1999 — Assessment of risk reduction strategies for the management of agricultural nonpoint source pesticide runoff in estuarine ecosystems. *Toxicology and Industrial Health*, 15: 201–214.
- GAŁUSZKA A. 2000 — Toksyczne związki organiczne w środowisku przyrodniczym. *Prz. Geol.*, 48: 713–719.
- HYLAND J.L., SNOOTS T.R. & BALTHIS W.L. 1998 — Sediment Quality of Estuaries in the Southeastern U.S. *Environm. Monitor. and Assess.*, 51: 331–343.
- HYLAND J.L., VAN DOLAH R.F. & SNOOTS T.R. 1999 — Predicting Stress in Benthic Communities of Southeastern U.S. Estuaries in Relation to Chemical Contamination of Sediments. *Environm. Toxicology and Chemistry*, 18: 2557–2564.
- HYLAND J.L., BALTHIS W.L., HACKNEY C.T. & POSEY M. 2000 — Sediment Quality of North Carolina Estuaries: An Integrative Assessment of Sediment Contamination, Toxicity, and Condition of Benthic Fauna. *Jour. Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*, 8: 107–124.
- KLUMPP D.W., HONG HUASHENG, HUMPHREY C., WANG XINHONG & CODI S. 2002a — Toxic contaminants and their biological effects in coastal waters of Xiamen, China. I. Organic pollutants in mussel and fish tissues. *Mar. Pollut. Bull.*, 44: 752–760.
- KLUMPP D.W., HUMPHREY C., HONG HUASHENG & FENG TAO. 2002b — Toxic contaminants and their biological effects in coastal waters of Xiamen, China. II. Biomarkers and embryo malformation rates as indicators of pollution stress in fish. *Mar. Pollut. Bull.*, 44: 761–769.
- KONAT J. & KOWALEWSKA G. 2001 — Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of the southern Baltic Sea — trends and fate. *The Science of the Total Environment*, 280 (1): 1–15.
- KOSIOR M., BARSKA I. & DOMAGAŁA-WIELOSZEWSKA M. 2002 — Heavy metals, ΣDDT and ΣPCB in the gonads of pikeperch females spawning in Southern Baltic Sea lagoons. *Pol. Jour. Environmen. Stud.*, 11: 127–133.
- LAW R., ALLCHIN C.R. & MORRIS R.J. 1995 — Uptake of organochlorines (chlorobiphenyls, dieldrin, total PCB and DDT) in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from Cardigan Bay, West Wales. *Chemosphere*, 3: 547–560.
- LOIZEAU V., ABARNOU A., CUGIER P., JAOUEN-MADOULET A., LE GUELLEC A.M. & MENESGUEN A. 2001 — A model of PCB bioaccumulation in the sea bass food web from the Seine Estuary (Eastern English Channel). *Mar. Pollut. Bull.*, 43: 242–255.
- MAI B.X., FU J.M., SHENG G.Y., KANG Y.H., LIN Z., ZHANG G., MIN Y.S. & ZENG E.Y. 2002 — Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China. *Environm. Pollut.*, 117: 457–474.
- MAIER D.E., ADAMS W.H., THRONE J.E., MASON L.J., KNOLL J., MIKLYA I., KNOLL B., MARKO R., KELEMEN K., ZHOU J.L., FILEMAN T.W., EVANS S., DONKIN P., MANTOURA R.F.C. & ROWLAND S.J. 1996 — Seasonal distribution of dissolved pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the Humber Estuary and Humber Coastal Zone. *Mar. Pollut. Bull.*, 32: 599–608.
- MORET I., PIAZZA R., BENEDETTI M., GAMBARO A., BARBANTE C. & CESCO P. 2001 — Determination of polychlorobiphenyls in Venice Lagoon sediments. *Chemosphere*, 43: 559–565.
- MUTKO T. (ed.) 1994 — Zalew Szczeciński. Wielki Zalew. Zmiany jakościowe w wieloletniu. *Bibl. Monitor. Środ.*, Warszawa: 63–79.
- NEMCSOK J., HIRIPI L., PATOCSKAI M., SALANKI J. & KUFCSAK O. 1997 — The effects of pesticides on monoaminergic system related to periodic activity of mussels (*Anodonta cygnea* L.). *General Pharmacology*, 29: 79–83.
- NIEWIADOWSKA A. 2001 — Badania pozostałości polichlorowanych bifenyli (PCB) w żywności zwierzęcego pochodzenia. Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP. Dolnośląska Fundacja Ekorozwoju.
- PIOTROWSKI S. 1996 — Soil samples' laboratory tests for the project „Szczecin–Świnoujście Fairway Modernization Study”. Część I, II. *Arch. Inst. Nauk o Morzu Uniw. Szcz.*
- POWER M., ATTRILL M.J. & THOMAS R.M. 1999 — Trends in agricultural pesticide (atrazine, lindane, simazine) concentrations in the Thames Estuary. *Environm. Pollut.*, 104: 31–39.
- Projekt** Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony, 2001.
- ROOTS O. 1995 — Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the ecosystem of the Baltic Sea. *Chemosphere*, 31: 4085–4097.
- RÓŻAŃSKI L. 1992 — Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku. Państw. Wyd. Roln. i Leśne, Warszawa.
- SANTSCHI P.H., PRESLEY B. J., WADE T.L., GARCIA-ROMERO B. & BASKARAN M. 2001 — Historical contamination of PAHs, PCBs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Mar. Environm. Res.*, 52: 51–79.
- STAREK A. 2001 — Polichlorowane bifenyle — toksykologia — ryzyko zdrowotne. Mater. konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP. Dolnośląska Fundacja Ekorozwoju.
- STRUCIŃSKI P., LUDWICKI J.K., GÓRALCZYK K., CZAJA K. & HERNIK A. 2001 — Środowiskowe narażenie na polichlorowane bifenyle — wybrane aspekty zdrowotne. Mat. konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP. Dolnośląska Fundacja Ekorozwoju.
- Trwale** zanieczyszczenia organiczne w Polsce (praca zbior.), 2001. Ogólnopol. Tow. Zagospodar Odpadów „3R”, Kraków.
- WADE T.L., JACKSON T.J., SERICANO J.L., WONG J.M., BROOKS J.M., SUMMERS J.K. & MACAULEY J.M. 1993 — Gulf coast sediment organic contaminant distribution: Results from EPA-EMAP-NC Program. [In:] *Proceedings of Marine Technology Society (MTS)* 93: 175–181.
- YUAN D., YANG D., WADE T.L. & QIAN Y. 2001 — Status of persistent organic pollutants in the sediment from several estuaries in China. *Environm. Pollut.*, 114: 101–111.