

Toksyczne związki organiczne w środowisku przyrodniczym

Agnieszka Gałuszka*

Skażenia toksycznymi związkami organicznymi w środowisku przyrodniczym niosą ze sobą wiele negatywnych skutków, co wiąże się z ich potencjalnymi właściwościami kancerogennymi, mutagennymi i teratogennymi. Wiele toksyn organicznych przyczynia się do globalnych zmian środowiskowych, obejmujących efekt cieplarniany i dziurę ozonową. Znaczna liczba tych związków charakteryzuje się też niezwykłą trwałością w środowisku przyrodniczym. Inną niepokojącą cechą jest możliwość bioakumulacji toksyn organicznych w kolejnych ogniwach łańcucha pokarmowego, co stwarza największe zagrożenie dla konsumentów II i III rzędu. Badania koncentrują się obecnie nad śledzeniem „ścieżek” wędrówki i dystrybucji węglowodorów w różnych systemach przyrodniczych, interakcji geochemicznych oraz depozycji, remobilizacji i rozpadu związków organicznych.

Słowa kluczowe: toksyczne związki organiczne, środowiska geochemiczne, sorpcja, degradacja, bioakumulacja, badania skażeń organicznych

Agnieszka Gałuszka — **Toxic organic compounds in the environment.** Prz. Geol., 48: 713–719.

S u m m a r y. This report gives a short description and examples of studies of the most toxic organic compounds in the environment. Contamination by these compounds is a serious problem, because most of them cause carcinogenic, mutagenic or teratogenic effects. Many of them lead to global changes, such as the greenhouse effect or the ozone hole. Many of the organics are very persistent in the environment. Another concern is the possibility of organic toxin bioaccumulation in subsequent links to the food chain, which brings about the highest risk for consumers of II and III line. The studies are now focused on tracing "pathways" and distribution of hydrocarbons in various ecosystems, geochemical interactions, and deposition, remobilization and disintegration of organics.

Key words: toxic organics, geochemical environments, sorption, degradation, bioaccumulation, organics pollution studies

Związki organiczne stanowią podstawę rozwoju życia na Ziemi, a ich geochemia jest ściśle związana z obiegiem węgla. Wchodzą one nie tylko w skład struktur budujących organizmy żywe (węglowodany, tłuszcze, białka), lecz również koordynują procesy w nich zachodzące (enzymy, hormony). Z drugiej jednak strony, istnieje spora liczba związków organicznych, które mogą stanowić potencjalne źródło skażeń środowiska przyrodniczego. Wiele z tych substancji lub ich metabolitów wykazuje działanie toksyczne (kancerogenne, mutagenne, teratogenne) dla organizmów żywych. Wiele spośród związków organicznych wykazuje lipofilność, związki te mogą być magazynowane w tkance tłuszczowej zwierząt i człowieka, a ich toksyczność rośnie wraz z długością łańcucha pokarmowego. Związki organiczne, szczególnie chlorowcopochodne węglowodorów, nie podlegają na ogół szybkiej biodegradacji i mogą przebywać w środowisku przyrodniczym przez dłuższy czas. Ze względu na trudność usunięcia ze środowiska, są one nazywane *Persistent Organic Pollutants*, czyli trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi.

O właściwościach toksycznych związków organicznych decyduje ich struktura (układ atomów w cząsteczce), obecność niektórych grup funkcyjnych (aminowej, nitrowej, nitrozowej, nitrozoaminowej, cyjanowej, winylowej i fenylowej, a także ich położenie (np. para- grup metylowych w związkach aromatycznych) (Skinder, 1991). Toksyczne związki organiczne składają się prawie wyłącznie z biopierwiastków: węgla, wodoru, azotu, fosforu, siarki i tlenu. Do najczęściej spotykanych w przyrodzie należą: węglowodory alifatyczne (WA), jedno- i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (JWA i WWA), polichlorowane bifenyly (PCB) i pestycydy chloroorganiczne.

Wiele związków WA, JWA i WWA ma pochodzenie naturalne — geologiczne (ekshalacje wulkaniczne, złoża

kaustobiolitów, formacje skalne wzbogacone w substancje organiczną) lub biologiczne (fermentacja bakteryjna, gnicie, procesy fizjologiczne organizmów). Związki organiczne pochodzące z wymienionych źródeł nie stanowią w zasadzie poważnego zagrożenia dla środowiska przyrodniczego, choć ich udział w bilansie globalnym może być dość znaczny. Niebezpieczeństwo pojawia się jednak w wyniku niewłaściwej eksploatacji, transportu lub składowania ciekłych paliw kopalnych. Jednym z przykładów był wyciek kilku tysięcy ton ropy z tankowca *Exxon Valdez* w 1989 r., który doprowadził do dewastacji ekosystemów nadbrzeżnych w rejonie Prince William Sound (Alaska). Zginęło wówczas ok. 300 000 ptaków morskich (Gough, 1993). Znacznie poważniejsze w skutkach są źródła antropogeniczne, związane ze spalaniem i przeróbką kaustobiolitów, biomasy oraz odpadów. W trakcie tych procesów dochodzi często do powstawania toksycznych związków organicznych, np. dioksyn czy furanów (ryc. 1). Tworzenie się tych ostatnich warunkuje obecność w surowcu chloru, np. w węglach do 0,1%.

Osobną grupę stanowią syntetyczne związki organiczne stosowane jako rozpuszczalniki (np. chloroform), środki do konserwacji drewna (np. pentachlorofenol), chłodziwo transformatorów (PCB), środki przeciw szkodnikom (pestycydy), itp.

Produkcja coraz większej liczby i ilości syntetycznych substancji toksycznych stawia nowe wyzwania dla geochemii środowiska i związanej z nią analityki chemicznej. W ostatniej dekadzie obserwuje się wzrost liczby badań w zakresie ocen oddziaływania tych związków na różne elementy biosfery oraz zachodzących między nimi interakcji (Bojakowska, 1994).

Przegląd ważniejszych toksycznych związków organicznych

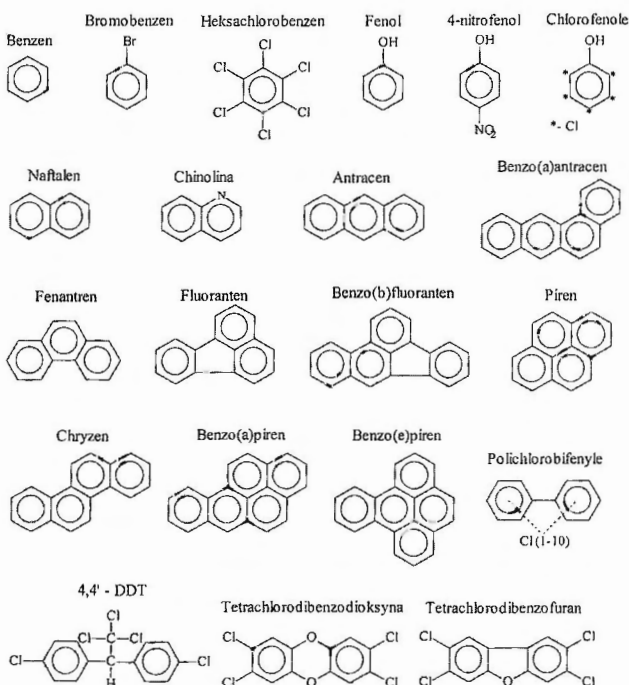
Niskocząsteczkowe węglowodory alifatyczne są lotne, co ułatwia ich przenikanie przez układ oddechowy. Metan (CH₄) — naturalny produkt rozkładu materii organicznej jest gazem przyczyniającym się do powstania efektu cie-

*Zakład Geochemii i Ochrony Środowiska, Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Kielcach, ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce

plamianego. Węglowodory alifatyczne i aromatyczne w obecności tlenków azotu i przy inwersji temperatury tworzą smog fotochemiczny. Bezpośrednia ekspozycja na węglowodory alifatyczne powoduje dermatitis, chorobę wywołaną rozpuszczaniem tłuszczów w skórze. Wymienione związki są również przyczyną raka jelit. Ponadto węglowodory o 5–8 atomach węgla w łańcuchu oddziałują niekorzystnie na centralny układ nerwowy (Manahan, 1994). Jeszcze bardziej toksyczne są pochodne halogenowe węglodorów alifatycznych, np. chloroform (CHCl_3), bromoform (CHBr_3), czterochlorek węgla (CCl_4), dibromoetan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$), dichloroetan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), chlorek winylu ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$), heksachlorobutadien (C_4Cl_6). Wiele z nich wykazuje właściwości kancerogenne. Zagrożenie dla zdrowia człowieka może stanowić też woda chlorowana zanieczyszczona związkami organicznymi, w tym też substancjami humusowymi, które w obecności chloru wpływają na powstawanie toksycznych trihalometanów (Dojlido, 1995).

Freony (pochodne halogenowe metanu lub etanu), szczególnie freon 12 — CCl_2F_2 , freon 11 — CCl_3F , 3reon 113 — $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, zdobyły złą sławę jako związki przyczyniające się do powstania i potęgowania efektu dziury ozonowej. Same nie są toksyczne, lecz wywołują procesy prowadzące do większego narażenia na promieniowanie UV, powodującego nowotwory skóry.

Dużą toksyczność wykazują także **jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne** (ryc. 1), a zwłaszcza ich pochodne halogenowe. Najprostszy JWA — benzen wpływa na układ odpornościowy, a w szczególności produkcję immunoglobulin, obniża odporność komórkową i zdolność do fagocytozy. Przy chronicznym narażeniu na wdychanie par benzenu może dojść do wystąpienia pancytopenii (obniżonej produkcji komórek krwi), mogącej prowadzić do białaczki (Zakrzewski, 1997). Heksachlorobenzen stosowany do zaprawy owsa w celu ochrony przed rozwojem grzybów, powoduje nadwrażliwość na światło, uszkodzenie wątroby, neuropatie. Bromobenzen, używany jako



Ryc. 1. Najważniejsze węglowodory aromatyczne omówione w tekście

Fig. 1. The most important aromatic hydrocarbons discussed in the text

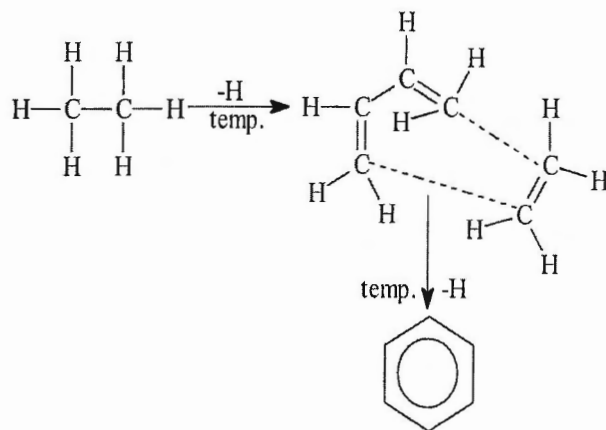
dołek do olejów silnikowych, wykazuje działanie nefrotoksyczne. Fenole (hydroksylowe pochodne związków aromatycznych), znajdujące się w ściekach z koksowni, gazowni, zakładów produkcji tworzyw sztucznych, barwników, są substancjami silnie toksycznymi powodującymi zniszczenie komórek centralnego układu nerwowego. Ostre zatrucie fenolami objawia się zaburzeniami w układzie wydalniczym i krążenia oraz mdłościami. Chroniczna ekspozycja na wymienione związki prowadzi do zaburzeń funkcji trzustki, śledziony i nerek (Manahan, 1994). Efekt toksyczności jest potęgowany możliwością przenikania fenoli przez skórę.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zawierają w swej cząsteczce co najmniej dwa pierścienie aromatyczne (ryc. 1). Uważa się, że wiele związków należących do WWA ma właściwości toksyczne, kancerogenne i mutagenne (Cerniglia & Heitkamp, 1989). Jednym z nich jest benzo(a)piren, który wykazuje największe właściwości rakotwórcze w opisywanej grupie związków (Dojlido, 1995).

Polichlorowane bifenyle, stosowane do produkcji tworzyw sztucznych, plastyfikatorów, farb, smarów, transformatorów, chłodziw układów elektrycznych, są bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie (ryc. 1). Ich rozpuszczalność maleje ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce. PCB działają immunosupresyjnie, wywołują powstawanie guzów i powodują zaburzenia w gospodarce wapniowej, wpływając na kierunek procesów enzymatycznych. Są one także przyczyną bezpłodności.

Dioksyny są to związki, w skład których wchodzi polichlorowane i polibromowane dibenzo-p-dioksyny i dibenzofurany (ryc. 1). Nie są one wykorzystywane do określonego celu, ale powstają jako zanieczyszczenia przy produkcji innych związków (np. trichlorofenolu), a także niektórych pestycydów. Powszechne zainteresowanie toksycznością dioksyn wzbudził wypadek zatrucia drobiu olejem z paszy zawierającej te związki w Belgii w kwietniu 1999 r., chociaż najbardziej tragicznym w skutki było zatrucie ok. tysiąca osób, w wyniku awarii zakładów Givaudan pod Sevesco we Włoszech w 1976 r., w wyniku którego stwierdzono zwiększoną śmiertelność na choroby nowotworowe w populacji narażonej na skażenie (Zakrzewski, 1997).

Pestycydy to związki syntetyczne wykorzystywane do zwalczania szkodników — owadów (insektycydy), ślimaków (moluskocydy), nicieni (nematocydy), gryzoni (rodentycydy), bakterii (bakteriocydy), roztoczy (akaracy-



Ryc. 2. Pirosynteza etanu (C_2H_6) (Manahan, 1994)

Fig. 2. Pyrosynthesis of ethane (C_2H_6) (Manahan, 1994)

dy) oraz grzybów (fungicydy) i chwastów (herbicydy). Należą do nich: chlorowane węglowodory, związki fosforoorganiczne, pochodne fenylomocznika, kwasu fenyl-octowego, karbaminiany i triazyny. Najlepiej poznaną grupę wśród pestycydów stanowią pestycydy chloroorganiczne, np. DDT (ryc. 1), aldryna, dieldryna, endryna, heptachlor, toksafen, mireks, metoksychlor. Paration, malation, diozynn, fosdrin są najczęściej stosowanymi pestycydami fosforoorganicznymi.

Pestycydy z natury swej są truciznami. Najczęściej powodują one zmiany w wątrobie, nerkach, układzie oddechowym (np. parakwat) i nerwowym (np. aldryna, dieldryna, endryna). Kumulacja pestycydów w tkance tłuszczowej jest z jednej strony ochroną przed ich bezpośrednim działaniem na komórki, z drugiej może być poważnym zagrożeniem podczas długiego okresu głodu, kiedy uwolnione związki mogą spowodować utratę zdrowia, a nawet życia. Pestycydy chloroorganiczne mają zdolność przenikania przez łożysko. Ujawniają one działanie neurotoksyczne i immunosupresyjne. Pestycydy fosforoorganiczne łatwo podlegają hydrolizie, lecz rozpuszczone w wodzie stają się bardziej toksyczne. Są one inhibitorami enzymu — esterazy acetylocholin i powodują objawy podobne do porażenia nerwowego. Pestycydy te przyczyniają się do niedotlenienia mózgu, a także powodują zmiany w wątrobie. Karbaminiany są łatwo wchłaniane przez przewód pokarmowy. Większość z tych związków to substancje szkodliwe, dające objawy neurotoksyczności, wywołujące zmiany biochemiczne i wykazujące działanie teratogenne.

Obieg toksycznych związków organicznych w przyrodzie

Źródła. Najbardziej rozpowszechnionym węglowodorem w przyrodzie jest metan (CH_4), którego ogromne ilości powstają w wyniku rozkładu przez bakterie anaerobowe substancji organicznej zawartej w wodzie, osadach i glebach. Znaczne ilości tego gazu są też wydzielane przez zwierzęta hodowlane w procesach trawienia bakteryjnego (ok. 85 mln ton rocznie), w warunkach anaerobowych panujących na polach ryżowych (ok. 100 mln ton rocznie) oraz w wyniku erupcji wulkanicznych. Metan jest też podstawowym składnikiem gazu ziemnego oraz produktem naturalnej gazyfikacji węgla w warunkach metamorfizmu termicznego. Liczne gazowe, ciekłe i stałe węglowodory alifatyczne występują w różnych złożach kaustobiolitów oraz w postaci rozproszonej w formacjach skalnych. W niewielkich ilościach rośliny wytwarzają węglowodory, np. n-heptadekan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), etylen (C_2H_4), terpeny, estry (Manahan, 1994), bromoform (Atlas & Schauffler, 1990).

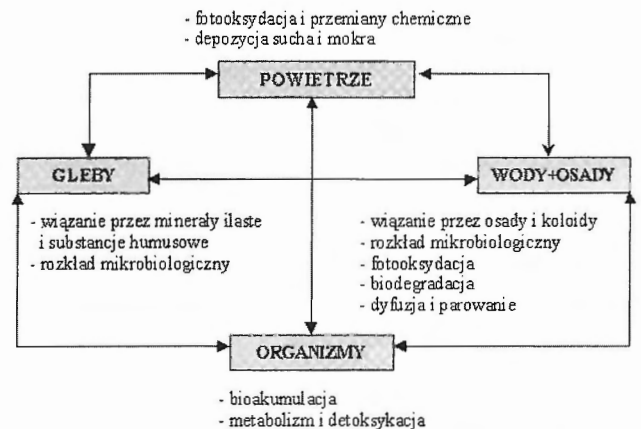
Naturalnymi źródłami JWA, WWA i fenoli w środowisku przyrodniczym są kaustobiolity. Niektóre rodzaje ropy naftowej z Wenezueli zawierają ok. 1660 mg/dm^3 benzo(a)pirenu (cyt. z Bojakowskiej, 1994). Niewielkie ilości wymienionych związków powstają też w procesach metabolizmu bakterii lub roślin, np. BaP lub 4-nitrofenol (Manahan, 1994). Największe jednak ilości węglodorów aromatycznych tworzą się w trakcie spalania i przeróbki paliw kopalnych. W wyniku pirosyntezy węglodorów alifatycznych w temperaturze ok. 500°C dochodzi do rozzerwania wiązań C-H i C-C i powstania wolnych rodników, które odwodornione wiążą się w struktury pierścieniowe (ryc. 2). W czasie spalania paliw do atmosfery uwalnianych jest ok. 150 związków z grupy WWA. Ostatnie z wymienionych dostają się do środowiska przyrodniczego

podczas ścierania asfaltowej nawierzchni dróg i opon oraz są obecne w spalinach samochodowych (Mc Elroy i in., 1989). Odrębny problem stanowi zastąpienie w benzynie tradycyjnego środka przeciwstukowego — czteroetylku ołowiu $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ przez JWA. Jest to tylko przesunięcie punktu ciężkości negatywnego oddziaływania spalin samochodowych na organizmy żywe (Migaszewski & Gałuszka, 1998).

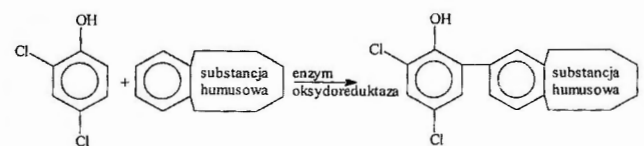
Dioksyny dostają się do środowiska przyrodniczego ze ściekami przemysłowymi pochodzącymi z garbarni oraz niektórych zakładów chemicznych, produkcji środków ochrony roślin i przemysłu celulozowego. Mogą się one też tworzyć podczas spalania odpadów; zawartość dioksyn w popiele ze spalarni wynosi ok. $100\text{--}1000 \text{ mg kg}^{-1}$ (Moore, 1984 [W:] Dojlido, 1995).

Na ryc. 3 przedstawiono w zarysie obieg toksycznych związków organicznych w przyrodzie.

Atmosfera. Wśród węglodorów zanieczyszczających atmosferę przewagę stanowią węglowodory alifatyczne i aromatyczne o niskich masach cząsteczkowych, ok. 7/8 występujących w troposferze związków organicznych pochodzi ze źródeł naturalnych, wśród których prym wiodzie metan, którego koncentracja dochodzi do 1,4 ppm (Manahan, 1994). Występują one w postaci lotnej (głównie alkanany z 1 do 6 atomami węgla), aerozoli lub też cząstek stałych (Graedel, 1978). WWA o wysokich masach cząsteczkowych, są adsorbowane przez aerozole oraz cząstki węglowe i pyłów lotnych. Związki te mogą przez dłuższy czas przebywać w atmosferze, podlegając fotooksydacji lub degradacji chemicznej, np. metan w wyniku reakcji fotochemicznej przechodzi częściowo w tlenek węgla i ozon. Obecne w powietrzu związki organiczne mogą być przenoszone z wiatrem na dalekie odległości od źródeł skażeń. W ten sposób można tłumaczyć dużą zawar-



Ryc. 3. Obieg toksycznych związków organicznych w przyrodzie
Fig. 3. Circulation of toxic organic compounds in the environment



Ryc. 4. Sorpcja 2,4-dichlorofenolu przez substancję humusową (Manahan, 1994)

Fig. 4. Sorption of 2,4-bichlorophenol by humic substance (Manahan, 1994)

tość związków organicznych w Arktyce, gdzie niska temperatura sprzyja ich kondensacji, np. PCB w porostach (Villeneuve & Holm, 1984). Pyły zawierające związki organiczne osiadają na powierzchni ziemi w różnym tempie zależnym od średnicy cząstek oraz warunków klimatycznych i topograficznych.

Gleby. W glebach związki organiczne mogą być częściowo wiązane przez minerały ilaste i substancje humusowe. Silny mechanizm sorpcyjny w znacznym stopniu redukuje mobilność i bioaktywność związków organicznych. Zjawisko to rysuje się szczególnie wyraźnie w przypadku sorpcji przez minerały ilaste z grupy smektytu i mieszanopakietowych typu smektyt-illit. Związki organiczne przenikają wraz z wodą między rozsuwające się warstwy strukturalne wymienionych minerałów, gdzie ulegają unieruchomieniu. Ich sorpcja wzrasta wraz ze wzrostem zawartości rozproszonej substancji organicznej. Najczęściej jednak podlegają one zróżnicowanej biodegradacji (szybszej w przypadku węglowodorów o niskich masach cząsteczkowych), przebiegającej z udziałem bakterii glebowych, a także reakcjom chemicznym i fotochemicznym. Procesy te często są katalizowane przez obecne w glebie metale. Biodegradację związków organicznych przyspiesza nadmiar azotu i fosforu (Graham i in., 1999). W wyniku opisanych procesów dochodzi w poziomach glebowych O (organicznym) i A (próchnicznym) do wyraźnej koncentracji WWA z pięcioma i sześcioma pierścieniami w cząsteczce (Maliżewska-Kordybach, 1993). W trakcie procesów ewapotranspiracji, wiele węglowodorów aromatycznych, PCB i pestycydów przedostaje się do atmosfery w postaci aerozoli (Spencer & Cliath, 1990). Związki o prężności pary 10^{-3} mmHg (np. dieldryna, heptachlor), wykazują spadek koncentracji w glebie i roślinności do 90% w ciągu 2–3 dni (Spencer & Cliath, 1990).

Wody i osady. Z atmosfery i gleb związki organiczne docierają do wód powierzchniowych, gdzie ulegają częściowemu rozpuszczeniu. Frakcje lotne oraz cząsteczki węglowodorów zaadsorbowane przez parę wodną wracają do atmosfery. Ponieważ związki organiczne wykazują zazwyczaj właściwości hydrofobowe (małą rozpuszczalność w wodzie), dlatego też są one transportowane i deponowane wraz z koloidami i zawiesinami. W skład tych ostatnich wchodziły minerały ilaste, substancje humusowe i ich wzajemne połączenia kompleksowe. Stopień sorpcji związków hydrofobowych jest na ogół odwrotnie proporcjonalny do ich rozpuszczalności w wodzie.

Ponieważ większość osadów jest pozbawiona zdolności wymiany anionów, dlatego też związki organiczne o ładunkach ujemnych nie są wystarczająco wiązane przez naturalne sorbenty. Efektem tego zjawiska jest zwiększona mobilność, bioaktywność i biodestruktywność omawianych związków. Sorpcję węglowodorów wchodzących w skład ropy naftowej można wytłumaczyć obecnością sił Van der Waalsa. Proces sorpcji powoduje usunięcie większości związków z wody, ograniczając tym samym ich kontakt z organizmami. Ma to szczególne znaczenie w przypadku obecności w wodzie pestycydów. W niektórych przypadkach toksyczny związek organiczny jest przyłączany do pierścienia aromatycznego substancji humusowej w obecności enzymu oksydoreduktazy (wytworzanego przez niektóre organizmy). Powstałe „trwałe reziduum” jest niezwykle odporne na działanie kwasów, zasad, wysokich temperatur i mikroorganizmów. Jednym z przykładów takiego procesu jest sorpcja 2,4-dichlorofenolu (ryc. 4).

Największe niebezpieczeństwo dla wód powierzchniowych stanowią jednak związki organiczne hydrofobowe. Nie są one rozcieńczane i odprowadzane przez wodę, jak to ma miejsce w przypadku związków hydrofilowych, lecz wchodzi w rozmaite interakcje z koloidami, zawiesinami i osadami dennymi (Cox i in., 1994; Rostad i in., 1994, 1995; Lopes i in., 1997). W osadach rzecznych obserwuje się wzrost zawartości związków organicznych na ogół w dolnym biegu rzek, z wyjątkiem miejsc zrzutu ścieków z niektórych zakładów przemysłowych (Rostad i in. 1994). W badaniach nad zawartością związków organicznych w wodach, istotne znaczenie ma tzw. współczynnik podziału, wyznaczający koncentrację badanego związku w osadzie w stosunku do jego zawartości w wodzie. Współczynniki te są charakterystyczne dla danego związku chemicznego i wahają się od 1 do 10 000 000; wysokie wartości świadczą o tym, że związki te będą się łączyć z osadem, materią organiczną i zawiesinami (Cox i in. 1994; Rostad i in., 1995). Koncentracje WWA w osadach wodnych wahają się od 5 — Alaska do $1,79 \cdot 10^6$ mg kg^{-1} — Southampton, Wielka Brytania, (Johnson & Larsen, 1985 [W:] Cerniglia & Heitkamp, 1989).

Związki organiczne infiltrowują też przez glebę i podłoże skalne, docierając do wód podziemnych. Proces ten zachodzi szybko w górotworze spękanym i skrasowiałym, nie zawierającym warstw skalnych o właściwościach sorpcyjnych. Potencjalne zagrożenie dla wód podziemnych stanowią wtórne nagromadzenia produktów ropopochodnych ponad poziomami wodonośnymi (Kozłowski, 1991). Węglowodory lotne i ciekłe, a szczególnie ich pochodne halogenowe, przenikają do poziomów wodonośnych nawet przez warstwy naturalnych sorbentów. Rozkład chlorowcopochodnych w wodach podziemnych zachodzi bardzo wolno, przy czym związki te nie są podstawową pożywką dla bakterii anaerobowych, np. biodegradację czterochloru węgla CCl_4 przyspieszają w znacznym stopniu octany (Semprini i in., 1992).

Organizmy. Do szczególnie niebezpiecznych należy bioakumulacja toksycznych związków organicznych w organizmach. Zakrzewski (1997) podaje za Hilemanem, że dla pięćoogniwowego łańcucha pokarmowego stopień biologicznego zwielokrotnienia PCB wynosi aż 49 600, co stwarza ogromne zagrożenie dla konsumentów wyższych rzędów. W przypadku roślin, PCB wpływają na obniżenie zawartości chlorofilu i tempo fotosyntezy. Koncentracja WWA w organizmach zamieszkujących ekosystemy wodne waha się od 0,0 do ponad 5000 mg kg^{-1} (suchej masy) (McElroy i in., 1989).

Jak już wyżej wspomniano, ogromną rolę w degradacji (i detoksykacji) związków organicznych odgrywają mikroorganizmy. Zjawisko to wykorzystuje się w procesach oczyszczania ścieków. Tempo biodegradacji w środowisku przyrodniczym zależy od podobieństwa strukturalnego naturalnych i „obcych” syntetycznych związków organicznych. W przypadku związków aromatycznych następuje najczęściej epoksydacja, czyli rozerwanie wiązania w pierścieniu aromatycznym przez utlenienie związku, np. epoksydacja toluenu przez grzyb *Cunninghamella elegans*. Z kolei, węglowodory alifatyczne podlegają oksydacji i często hydroksylacji (przyłączeniu grupy -OH) z udziałem mikroorganizmów z rodzajów: *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium*, *Nocardia*. Biodegradację węglowodorów powodują też pierścienice. Przypadek taki zanotowano w Zatoce Chedabucto (Kanada), gdzie gatunek *Arenicola marina* usunął węglowodory z osadu w ciągu 2–4 lat (Gordon i in., 1978 [W:] McElroy i in., 1989).

Niewiele informacji istnieje odnośnie produktów metabolizmu niektórych toksycznych związków organicznych. Badania wykonane na rybach i mięczakach wykazały, że utlenione produkty metabolizmu PCB stanowią 89–99% całkowitej zawartości PCB (Gosset i in., 1983; Brown i in., 1986 [W:] McElroy i in., 1989). Badając ryby stwierdzono, że niektóre produkty transformacji enzymatycznej są bardziej toksyczne niż ich formy niezmetylowane.

Przykłady badań skażeń związkami organicznymi

Najbardziej dynamiczny rozwój geochemii, biogeochemii i biochemii związków organicznych obserwuje się w USA — kraju o największej produkcji związków organicznych. Zakres badań obejmuje obecnie „ścieżki” wędrówki i dystrybucji węglowodorów w różnych systemach przyrodniczych, interakcje geochemiczne oraz depozycję, remobilizację i rozpad związków organicznych. Wśród wymienionych zagadnień kluczowe znaczenie posiadają badania procesów sorpcji, biodegradacji, biometylacji i biodemetylacji zwłaszcza w systemach wodnych (D'Itri, 1990).

Do szczególnie interesujących należą badania prowadzone z wykorzystaniem biowskaźników (głównie małży) do oceny stopnia skażenia zbiorników wodnych związkami organicznymi. Jako przykład może służyć program oceny zanieczyszczenia Sekwany (Francja) z wykorzystaniem racicznicy (*Dreissena polymorpha*) jako biowskaźnika skażenia wody PCB i wybranymi pestycydami chloroorganicznymi (Chevreuil i in., 1996).

Jednym z celów, realizowanego obecnie w USA programu National Water-Quality Assessment (NAWQA), jest określenie zawartości i dystrybucji pestycydów w wodach powierzchniowych i węglowodorów lotnych w wodach podziemnych. W ramach programu wykonano oznaczenia wymienionych grup związków w wodach wschodniej części stanu Washington (Roberts & Wagner, 1996). W 97% próbek wód powierzchniowych stwierdzono występowanie pestycydów, natomiast w 25% próbek wód podziemnych pestycydów i węglowodorów lotnych. W wodach podziemnych oznaczono 6 pestycydów (w porównaniu z 29 w wodach powierzchniowych) i 5 węglowodorów lotnych. Koncentracje tych ostatnich (chloroformu, tetrachlorometanu, chloroetanu, tetrachloroetanu i trichlorotrifluoroetanu) wahały się od 0,2 do 2 mg/dm³, nie przekraczając wartości dopuszczalnych dla wody pitnej.

Badania zawartości węglowodorów półlotnych (w tym fenolu, naftalenu, pirenu, fluorantenu, antracenu, fenantrenu, chryzenu, chinoliny) w osadach dennych cieków powierzchniowych na obszarze USA wykazały obecność od 1 do 44 związków w 93,7% z 443 pobranych próbek. Całkowite koncentracje tych związków wahały się od 0 do 93 000 mg kg⁻¹ (Lopes i in., 1997). Wyznacznikiem stopnia skażenia osadów WWA jest stosunek fluorantenu do pirenu; w omawianym przypadku wahał się on nieznacznie — od 0,48 do 1,9 (średnio 1,14), nie odbiegając od zakresów (0,95–1,7) zarejestrowanych dla osadów słodkowodnych i morskich z NE części USA (Gschwend & Hites, 1981). Stwierdzono dodatnią korelację między tymi koncentracjami a stopniem wykorzystania terenu pod zabudowę mieszkaniową, gęstością zaludnienia i wielkością emisji toksycznych związków organicznych (Lopes i in., 1997). Inny wskaźnik: fenantrenu do antracenu wahał się w 154 próbkach osadu od 0,32 do 8,17 (średnio 2,80), zależnie od rodzaju źródła i reaktywności wymienionych związków. W

różnych rodzajach ropy naftowej wskaźnik ten wynosił 2–50 (Radke, 1987), natomiast w węglach i pyłach miejskich ok. 10 (Wise i in., 1988 — cyt. z Lopes'a i in., 1997). Ponieważ antracen jest bardziej podatny na degradację fotolityczną (fotochemiczną) niż fenantren, dlatego też długotrwała ekspozycja tych związków na światło słoneczne powoduje wzrost tego stosunku (powyżej 10) w cząstkach pochodzących ze spalania węgla. Wzrost ten ogranicza większa rozpuszczalność fenantrenu. Koncentracje fenoli w osadach dochodziły do 3500 mg kg⁻¹ i pochodziły częściowo ze źródeł naturalnych.

Najczęściej oznaczanym związkiem z grupy WWA jest benzo(a)piren (BaP). Większość oznaczeń wykonuje się na mięczakach, wyróżniających się szybką akumulacją WWA i małą pojemnością dla ich metabolitów. Ryby ujawniają zawsze niższe koncentracje WWA niż mięczaki, zamieszkujące to samo środowisko. Eadie i in. (1982 — cyt. z McElroy'a i in., 1989) dokonali oznaczeń fenantrenu, antracenu, fluoroantenu, pirenu, chryzenu, benzo(a)pirenu, benzo(e)pirenu i benzo(ghi)perylenu w osadach i bezkręgowcach Jeziora Erie (USA), w odległości 1, 5 i 10 km od dużej elektrowni węglowej. Koncentracje większości związków wynosiły w osadzie ok. 100 mg kg⁻¹ [benzo(ghi)perylenu do 200 mg kg⁻¹], natomiast w organizmach wahały się od ok. 10 do 160 mg kg⁻¹.

W badaniach wykorzystuje się powszechnie radionuklidy ¹⁴C i ³H, jako radiomarkery do śledzenia przemieszczania się toksycznych związków organicznych w ekosystemach wodnych. Oznaczenia ¹⁴C-WWA w rybach i mięczakach wykazały istnienie trzech źródeł bioakumulacji — osadu, wody i diety. Najszybciej pobierane przez organizmy są węglowodory występujące w wodzie na co wskazują, między innymi, oznaczenia zawartości ¹⁴C-benzo(a)pirenu w larwach małży. Wymieniony związek jest szybciej przyswajany z wody niż ze skażonych alg (Dobroski & Epifanio, 1980 — cyt. z McElroy i in., 1989). Pojedyncze osobniki ryb i ślimaków, umieszczone w modelowym środowisku zawierającym ¹⁴C-benzo(a)piren, wykazują różnicowaną zawartość wymienionego radiomarkera (przy jego braku w rybach), natomiast umieszczone wspólnie wraz z innymi organizmami ujawniają silne skażenie. Benzo(a)piren znaczone izotopem ³H wykorzystuje się często do prześledzenia dystrybucji tego związku i jego metabolitów w tkankach różnych organizmów wodnych, np. gatunków ryb *Parophrys vetulus* (Jodnica) i *Esox lucius* (Szczupak pospolity) (Varanasi i in., 1989).

Badania nad zawartością związków organicznych w różnych elementach środowiska przyrodniczego (m. in. Maliszewska-Kordybach, 1993; Bojakowska & Sokowska, 1998; Bojakowska & Belok, 1998) oraz w ściekach (Bodzek & Janoszka, 1999) prowadzone są w Polsce dopiero od kilkunastu lat. Różne jednostki naukowo-badawcze oraz specjalistyczne firmy (np. EXBUD-HYDROTECHNIKA) wykonują też badania (połączone z monitoringiem) i prace nad usuwaniem skażeń gleb i wód węglowodorami i ich pochodnymi. Na uwagę zasługują również badania osadów dennych Bałtyku, prowadzone przez Instytut Oceanologii PAN (Kowalewska & Konat, 1999).

W latach 1996–1998 badano w glebach i biowskaźnikach roślinnych Gór Świętokrzyskich rozkład koncentracji WWA, PCB, fenoli i pestycydów chloroorganicznych (Migaszewski i in., 1996; Migaszewski, 1999) oraz ponad 30 pierwiastków śladowych (Migaszewski & Paślowski, 1996; Migaszewski, 1998). Były to dotąd jedyne w kraju

kompleksowe badania geochemiczne i biogeochemiczne w ekosystemach leśnych. Najwyższe koncentracje 114 WWA ($1905,83 \text{ mg kg}^{-1}$), 17 PCB ($21,36 \text{ mg kg}^{-1}$) i 117 pestycydów ($244,91 \text{ mg kg}^{-1}$) zarejestrowano w poziomie glebowym A na Łysicy, natomiast z fenoli tylko 4-nitrofenolu ($7,37 \text{ mg kg}^{-1}$) odpowiednio na górze Wierzejskiej. Dla porównania zakres całkowitej zawartości WWA w glebach użytków rolnych w Polsce wynosił od 20 do 300 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias i in., 1995), w glebach leśnych byłego województwa legnickiego od $<33,5$ do 1782 mg kg^{-1} (Bojakowska & Sokowska, 1998), natomiast w torfach z NE Polski od <82 do 922 mg kg^{-1} (Bojakowska i in., 2000 — w druku). Wysokie koncentracje WWA zanotowano także w plechach porostów *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl., np. benzo(a)antracenu (do $7,07 \text{ mg kg}^{-1}$), benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fluorantenu (do $49,10 \text{ mg kg}^{-1}$), chryzenu (do $26,17 \text{ mg kg}^{-1}$), fluorantenu (do $29,47 \text{ mg kg}^{-1}$) i pirenu (do $20,70 \text{ mg kg}^{-1}$). Z pozostałych związków organicznych zawartość PCB dochodziła do $2,21 \text{ mg kg}^{-1}$, natomiast z pestycydów: aldryna do $10,89 \text{ mg kg}^{-1}$, 4,4'-DDT do $22,48 \text{ mg kg}^{-1}$ i endosulfan I do $17,18 \text{ mg kg}^{-1}$. W igłach sosny *Pinus sylvestris* L. wśród WWA dominował piren (do $277,64 \text{ mg kg}^{-1}$). Maksymalne koncentracje PCB ($4,57 \text{ mg kg}^{-1}$) i pestycydów ($39,33 \text{ mg kg}^{-1}$) zanotowano na Łysicy. Obecność fenoli (4-nitrofenolu do $29,77 \text{ mg kg}^{-1}$) w igłach należy przypuszczać głównie z procesami metabolizmu.

Zakończenie

Na „czarnej” liście trwałych zanieczyszczeń organicznych znajdują się: pestycydy (aldryna, chlordan, DDT, dieldryna, endryna, heksachlorobenzen, heptachlor, mireks, toksafen), PCB oraz dioksyny i furany. Aby ochronić środowisko przyrodnicze przed toksycznym oddziaływaniem tych związków należałoby więc znacznie zmniejszyć ich produkcję, co w obecnej sytuacji z uwagi na szerokie zastosowanie jest niemożliwe. W latach siedemdziesiątych zaniechano produkcji i stosowania DDT, jednak w krajach trzeciego świata nadal się go wykorzystuje. Trwają więc badania nad odkryciem pestycydów, które wraz z produktami rozpadu, charakteryzowałyby się wybiórczą toksycznością, małą trwałością w środowisku (podatnością na rozkład mikrobiologiczny, fotochemiczny lub chemiczny) oraz niewielkim stopniem bioakumulacji. Duże nadzieje wiąże się z rozwojem inżynierii genetycznej, zajmującej się modyfikacją mikroorganizmów w stopniu umożliwiającym szybki rozkład wyjątkowo trwałych w środowisku związków organicznych.

Rozwój współczesnej cywilizacji wyznaczają, między innymi, paliwa kopalne oraz syntetyczne związki organiczne wytwarzane dla potrzeb rolnictwa i różnych gałęzi przemysłu. Trudno wyobrazić sobie codzienne życie człowieka bez obecności mas plastycznych, rozpuszczalników, środków konserwujących, farb, lakierów, itp. Z faktem tym wiążą się jednak określone zagrożenia dla środowiska przyrodniczego. Działalność gospodarcza nosi w sobie charakter sprzężenia zwrotnego; człowiek staje się nie tylko producentem toksycznych węglowodorów lecz również ich konsumentem. Dlatego ważne jest, by wraz z rozwojem gospodarczym zaczęto stosować skuteczne metody ochrony środowiska przyrodniczego przed destrukcyjną, choć konieczną działalnością przemysłu.

Dziękuję Panu Prof. dr hab. Zdzisławowi Migaszewskiemu z Zakładu Geochemii i Ochrony Środowiska,

Instytutu Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Kielcach za inspirację do napisania niniejszego artykułu, cenne uwagi i udostępnienie materiałów, które pomogły mi w szerszym ujęciu opisywanego zagadnienia. Podziękowania kieruję też do Recenzenta za wnikliwe i cenne uwagi.

Literatura

- ATLAS L. E. & SCHAUFFLER S. 1990 — Concentration and Variation of Trace Organic Compounds in the North Pacific Atmosphere. [W:] D. A. Kurtz (ed.) Long Range Transport of Pesticides. Lewis Publishers, Inc.: 161–183.
- BODZEK D. & JANOSZKA B. 1999 — Comparison of Polycyclic Aromatic Compounds and heavy metals contents in sewage sludges from industrialized and non-industrialized region. Water, Air, and Soil Pollut., 111:359–369.
- BOJAKOWSKA I. 1994 — Wpływ czynnika antropogenicznego na procesy geochemiczne w powierzchniowych warstwach litosfery. Instrukcje i Metody Badań Geologicznych, 53. PIG, Warszawa.
- BOJAKOWSKA I. & BELLOK A. 1998 — Chlorowcoorganiczne związki (AOX) w wodach Neru. Prz. Geol., 46: 1086–1090.
- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1998 — Tło geochemiczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach leśnych. Prz. Geol., 46: 1083–1085.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. & SZTUCZYŃSKA A. (w druku) — Występowanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w torfach. Prz. Geol.
- CERNIGLIA C. E. & HEITKAMP M. A. 1989 — Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the Aquatic environment. [W:] U. Varanasi (ed.). Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida: 42–68.
- CHEVREUIL M., BLANCHARD M., TEIL M. J., CARRU A. M., TESTARD P. & CHESTERIKOFF A. 1996 — Evaluation of the pollution by organochlorinated compounds (polichlorobiphenyls and pesticides) and metals (Cd, Cr, Cu and Pb) in the water and in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha* Pallas) of the river Seine. Water, Air and Soil Pollut., 88: 371–381.
- COX S. E., FEREMAN W. T., BORTLESON G. C. & GREENE K. A. 1994 — Distribution of selected trace elements and chlorinated dioxins in water and suspended sediment of the Columbia River at Northport, Washington. Proceedings from the Technical Sessions. Canada/United States Technical Workshop on the Upper Columbia River Basin. 15–16.11.1994: 57–61.
- D'ITRI F. M. 1990 — The biomethylation and Cycling of selected Metals and Metalloids in Aquatic Sediments. [W:] R. Baudo, J. P. Giesy & H. Muntau (eds.). Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants. Lewis Publishers, Inc. Boston: 163–214.
- DOJLIDO J. R. 1995 — Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomika i Środowisko. Białystok.
- GOUGH L. P. 1993 — Understanding Our Fragile Environment. Lessons from Geochemical Studies. U.S. Geol. Surv. Circular, 1105: 1–34.
- GRAEDEL T. E. 1978 — Chemical Compounds in the Atmosphere. Academic Press. New York.
- GRAHAM D. W., SMITH V. H., CLELAND D. L. & LAW K. P. 1999 — Effects of nitrogen and phosphorus supply on hexadecan biodegradation in soil systems. Water, Air, and Soil Pollut., 111: 2–18.
- GSCHWEND P. M. & HITES R. A. 1981 — Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. Geochim. Cosmochim. Acta, 45: 2359–2367.
- KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A. & PIETRUCH C. 1995 — Podstawy chemicznego zanieczyszczenia gleb; metale ciężkie, siarka i WWA. Bibl. Monit. Ochr. Środow. Warszawa.
- KOWALEWSKA G. & KONAT J. 1999 — Determination of Polychlorinated Biphenyls in the Marine Sediments Using Gas Chromatography. Chem. Anal., 44: 223–233.
- KOZŁOWSKI S. 1991 — Gospodarka a środowisko przyrodnicze. PWN. Warszawa.

- LOPES T. J., FURLONG E. T. & PRITT J. W. 1997 — Occurrence and Distribution of Semivolatile Organic Compounds in Stream Bed Sediments, United States, 1992–1995. [W:] E. E. Little, B. M. Greenberg & A. J. DeLonay (eds.) Environmental Toxicology and Risk Assessment: Seventh Volume. ASTM. U.S.A.: 105–119.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B. 1993 — Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. IUNG Puławy. Rozprawy habilitacyjne, 4.
- MANAHAN S. E. 1994 — Environmental Chemistry. CRC Press, Inc.
- Mc ELROY A. E., FARRINGTON J. & TEAL J. 1989 — Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. [W:] Varnasi U. (ed.). Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida: 2–39.
- MIGASZEWSKI Z. M. 1998 — Geochemistry of soils and vegetation of the Holy Cross Mts. between 1994 and 1996. Geol. Quart., 42: 99–110.
- MIGASZEWSKI Z. M. 1999 — Determining organic compound ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mts, Poland. Water, Air, and Soil Pollut., 111: 123–138.
- MIGASZEWSKI Z. M., DOBIESZYŃSKA Z., GRABIEC-RACZAK E., JANASZ M., KAMIŃSKA B. & SZTUCZYŃSKA A. 1996 — Wstępne wyniki oznaczeń związków organicznych w glebach, igłach sosny i porostach z obszaru Gór Świętokrzyskich (komunikat). Prz. Geol., 44: 933–935.
- MIGASZEWSKI Z. M. & GAŁUSZKA A. 1998 — Toksykologia litosfery — nowa dziedzina nauk o Ziemi. Prz. Geol., 46: 1270–1275.
- MIGASZEWSKI Z. M. & PASŁAWSKI P. 1996 — Trace element and sulfur stable isotope ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mountains. Kwart. Geol., 40: 575–594.
- ROBERTS L. M. & WAGNER R. J. 1996 — Pesticides and Volatile Organic Compounds in Ground and Surface Water of the Palouse Subunit, Washington and Idaho. USGS Fact Sheet 204–96.
- ROSTAD C. E., BISHOP L. M., ELLIS G. S., LEIKER T. J., MONSTERLEET S. G. & PEREIRA W. E. 1995 — Polychlorinated biphenyls and other synthetic organic contaminants associated with sediments and fish in the Mississippi River. U.S. Geol. Surv. Circular, 1133: 103–115.
- RADKE M. 1987 — Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. [W:] J. Brooks & D. Welte (eds.). Advances in Organic Geochemistry, v. 2. Academic Press, New York: 141–207.
- ROSTAD C. E., PEREIRA W. E. & LEIKER T. J. 1994 — Distribution and transport of selected anthropogenic organic compounds on Mississippi River suspended sediment (U.S.A.), May/June 1988. J. Contaminant Hydrology, 16: 175–199.
- SEMPRINI L., HOPKINS G. D., MCCARTY P. L. & ROBERTS P. V. 1992 — *In situ* Transformation of Carbon Tetrachloride with Other Halogenated Compounds Resulting from Biostimulation under Anoxic Conditions. Environ. Sci. Technol., 26: 2454–2461.
- SKINDER N. W. 1991 — Chemia i ochrona środowiska. Wyd. Szkolne i Pedagog. Warszawa: 1–208.
- SPENCER W. F. & CLIATH M. M. 1990 — Movement of Pesticides from Soil to the Atmosphere. [W:] D. A. Kurtz (ed.). Long Range Transport of Pesticides. Lewis Publishers, Inc.: 1–16.
- VILLENEUVE J. P. & HOLM E. 1984 — Atmospheric background of chlorinated hydrocarbons studied in Swedish lichens. Chemosphere, 13: 1133–1138.
- ZAKRZEWSKI S. F. 1997 — Podstawy toksykologii środowiska. PWN. Warszawa.