

Ocena wpływu migracji pestycydów chloroorganicznych z wybranych mogilników, zlokalizowanych w różnych warunkach geologicznych, na zanieczyszczenie osadów i wód podziemnych

Wojciech Wołkowicz¹



Assesment of organochlorine pesticides migration from selected disposal sites localized under different geological conditions and its impact on soil and groundwater contamination. Prz. Geol., 58: 1087–1097.

Abstract. The main objective of this work was to assess the environmental impact of disposal sites of obsolete pesticides, called "tombs", and particularly on soils in the aeration and saturation zone and ground water, and defining whether the sites pose a significant risk of contamination of the environment with pesticides. These stockpiles were mainly set up in the 1970s. Observations and testing of soils and ground water in the vicinity of 45 sites scattered across Poland, point to contamination of the environment around all the tested sites located in unfavorable geological conditions, most frequently in sandy deposits with a shallow ground water table. The work shows that the sites are a significant source of environmental contamination, although the reach of pesticide migration in

soils may be much greater. The research revealed variations of the pesticide composition in the aeration and saturation zone, caused by other changes of the compounds in question. Different rates in decay of pesticides at the bottom of the sites were also noted in comparison to changes in these compounds in soils.

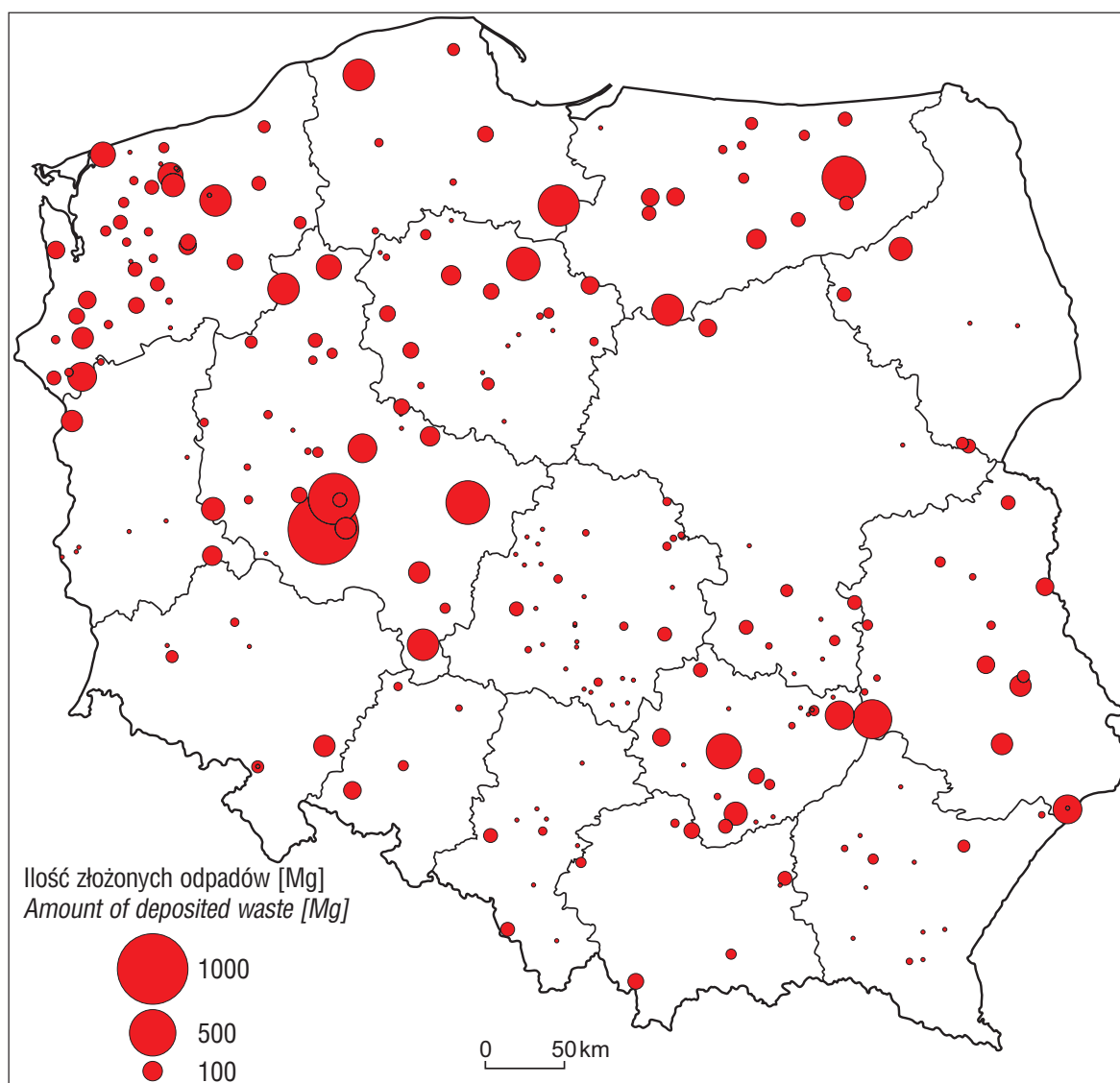
Keywords: organochlorine pesticides, persistent organic pollutants, tombs

Historia rozwoju metod ochrony roślin i płodów rolnych oraz stosowanych w tym celu środków jest bardzo długa. Już od najdawniejszych czasów człowiek usiłował ograniczyć straty upraw i plonów powodowane przez zwierzęta, a także grzyby i mikroorganizmy. Najstarsze opisy strat w uprawach i przechowywaniu plonów pochodzą z ok. 2500 r. p.n.e. z rejonu Mezopotamii. Nie znano jednak ich przyczyny i dlatego nie potrafiono sobie z nimi skutecznie radzić. Najczęściej używano metod mechanicznych (np. zbierano szkodniki) bądź stosowano zabiegi magiczne czy rytualne (Ordish, 1976). W miarę zdobywania doświadczeń i dzięki stopniowemu rozwojowi wiedzy i techniki do walki ze szkodnikami zaczęto stosować wyciągi z roślin, związki arsenu, miedzi, siarkę, olej skalny oraz różnego rodzaju produkty smołopochodne. Pierwsze informacje o stosowaniu środków ochrony roślin pochodzą z 1763 r. Zastosowano wówczas do zwalczania mszyc napar z tytoniu. W 1865 r. wykorzystano zieleń paryską ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_2)_2$) do zwalczania stonki ziemniaczanej, a w 1892 r. wprowadzono pierwszy pestycyd syntetyczny – dinitroortokrezolan potasu (Ordish, 1976). Przełomowym okresem była druga połowa lat 40. XX wieku, kiedy to odkryto aktywność biologiczną wielu substancji znanych już w wieku XIX, w tym związków chloroorganicznych. Rozpoczęła się wtedy zawrotna kariera związków chloroorganicznych w ochronie roślin, która trwała do początku lat 70. ubiegłego wieku. Ich światową produkcję i zużycie w rolnictwie można szacować w setkach tysięcy Mg rocznie. Współcześnie w Polsce nie stosuje się większości substancji chloroorganicznych, natomiast zużywa się ok. 9500 t innych pestycydów, co w przeliczeniu na substancje aktywne daje około 0,72 kg na ha upraw (Zalewski, 2003; Mieczkowski & Pruszyński, 2004). W efekcie szerokiego stosowania środków do niszczenia chwastów, szkodników i grzybów w ciągu kilku ostatnich dziesięcioleci nastąpił ogromny wzrost wydajności produkcji rolnej.

Pestycydy chloroorganiczne, wykorzystywane przez wiele lat do zwalczania chorób roślin, usuwania i niszczenia chwastów, do zwalczania pasożytów oraz do ochrony płodów rolnych przed stratami podczas ich magazynowania powodowały także niekorzystne zmiany w środowisku, ze względu na trwałość w wodach, glebach, jak też w organizmach zwierząt i ludzi (Ramamoorthy & Ramamoorthy, 1997; Namieśnik & Jaśkowski, 1995). Mimo że wiele spośród tych związków, ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie na organizmy zwierzęce (np. zaburzenie metabolizmu wapnia przez DDT) i bardzo małą podatność na hydrolizę i biodegradację w środowisku, zostało wycofanych z produkcji i użycia w wielu krajach, nadal są one produkowane i stosowane w krajach rozwijających się. Część pestycydów rozsiewanych do dziś na polach uprawnych i plantacjach, zwłaszcza w krajach tropikalnych, przedostaje się do atmosfery, jest transportowana wraz z masami powietrza na duże odległości w kierunku biegunów i trafia z opadami atmosferycznymi do gleb strefy umiarkowanej (Ramamoorthy & Ramamoorthy, 1997). Z grupy pestycydów chloroorganicznych największy problem stanowią pozostałości insektycydów, takich jak DDT i jego metabolity (p,p'-DDE, p,p'-DDD), stereoizomery heksachlorocykloheksanu (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH), heptachlor, aldryna i dieldryna. Pestycydy te są zaliczane do najbardziej trwałych w glebach i osadach wodnych; ich okres półtrwania w tych środowiskach przekracza kilka do kilkunastu lat (Mackay i in., 1997). Obecność w środowisku znacznych ilości pestycydów powoduje konieczność monitorowania ich występowania oraz migracji do wód podziemnych, gdyż skażenia pestycydowe stwarzają ryzyko dla zdrowia ludzi.

Dodatkowy problem stanowią pestycydy przeterminowane i nieprzydatne. W Polsce w latach 60. i 70. XX wieku nieprzydatne środki ochrony roślin umieszczano w składowiskach o różnej konstrukcji, zwanych mogilnikami.

¹Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; wojciech.wolkowicz@pgi.gov.pl



Ryc. 1. Rozmieszczenie i wielkość mogilników na terenie Polski
Fig. 1. Distribution of tombs throughout Poland with indication to size

Powstało wówczas ok. 300 takich obiektów, rozsianych na obszarze całego kraju. Rozwiązanie to stworzyło poważne problemy środowiskowe. Duża ich część emituje zgromadzone w nich środki chemiczne do środowiska. Rozmieszczenie mogilników jest nierównomierne (ryc. 1). Najwięcej tych obiektów znajduje się w Polsce północno-zachodniej: w województwach wielkopolskim (28) i zachodniopomorskim (40). W Wielkopolsce utworzono największe mogilniki w kraju – w Tworzymirkach-Gaju (pow. Gostyń) i w Mateuszewie (pow. Śrem). Na terenie tego województwa zdeponowano ponad 3866 Mg nieprzydatnych pestycydów. Na obszarze województwa zachodniopomorskiego złożono ponad 2500 Mg pestycydów.

W 1999 r. rozpoczęto proces likwidacji mogilników. W myśl zapisów Krajowego Planu Gospodarki Odpadami (KPGO 2010) wszystkie tego typu obiekty mają zostać definitywnie zlikwidowane do końca 2010 roku. Dotychczas zlikwidowano ponad 100 największych mogilników i unieszkodliwiono kilkanaście tysięcy Mg pestycydów i ich opakowań.

Metodyka prac, których celem była inwentaryzacja i waloryzacja składowisk przeterminowanych środków ochrony roślin oraz określenie ich wpływu na środowisko grunto-wodne, została opracowana w Państwowym Instytucie Geologicznym w latach 1996–2000 (Wołkowicz i in., 2001). W niniejszym artykule wykorzystano wyniki szczegółowych badań na terenie 45 mogilników.

Typy mogilników

Doły ziemne. W latach 60. XX wieku środki chemiczne do ochrony roślin składowano bezpośrednio w gruncie, bez żadnych zabezpieczeń (ryc. 2). Ten sposób składowania stosowano do końca lat 80. XX w. Doły ziemne wypełnione pestycydami są zlokalizowane na obszarze całego kraju. Najwięcej występuje ich w Małopolsce, na Podkarpaciu oraz w Wielkopolsce. W Małopolsce i na Podkarpaciu są to obiekty bardzo małe (o pojemności 50–200 kg), utworzone w latach 60. i na początku lat 70. XX w., bez żadnej dokumentacji, obecnie wielu z nich nie można odnaleźć. Na terenie Wielkopolski doły ziemne wykonywano nawet w



Ryc. 2. Mogilnik w Tworzymirkach-Gaju (pow. Gostyń). Fot. S. Wołkowicz

Fig. 2. Tomb in Tworzymirki-Gaj (Gostyń County). Photo by S. Wołkowicz



Ryc. 3. Mogilnik w Tworzymirkach-Gaju (pow. Gostyń). Fot. S. Wołkowicz

Fig. 3. Tomb in Tworzymirki-Gaj (Gostyń County). Photo by S. Wołkowicz



Ryc. 4. Mogilnik w Kolorówce (pow. Włodawa). Fot. D. Choromański

Fig. 4. Tomb in Kolorówka (Włodawa County). Photo by D. Choromański



Ryc. 5. Mogilnik w Dratowie (pow. Łęczna). Fot. D. Choromański

Fig. 5. Tomb in Dratów (Łęczna County). Photo by D. Choromański

latach 80. XX w., a więc w czasie, gdy składowanie pestycydów w gruncie było już zakazane. Ponadto są to obiekty duże i bardzo duże. Zdeponowano w nich po kilkadziesiąt, a nawet kilkaset Mg odpadów, np. w Zwoli (pow. Środa Wlkp.), Hiszpanii (pow. Konin) i w Tworzymirkach-Gaju (pow. Gostyń).

Zbiorniki betonowe wykonywane z kręgów studziennych. W latach 70. XX w. najpopularniejszym typem mogilników do składowania przeterminowanych środków ochrony roślin stały się zbiorniki betonowe o głębokości 2–3 m, zbudowane z kręgów studziennych średnicy najczęściej od 90 do 150 cm (ryc. 3). Projekty konstrukcji zbiorników wykonywano zazwyczaj zgodnie z międzyresortową instrukcją z dnia 21.05.1971 r. W większości przypadków zbiorniki montowano w wykopie o głębokości kilku metrów. Często wykorzystywano do tego celu zagłębienia terenu powstałe w wyniku eksploatacji kruszywa naturalnego. Kręgi ustawiano na podłożu z płyt betonowych (wykonywanych na miejscu bądź prefabrykowanych) lub bezpośrednio na gruncie. Wówczas wykonywano w dnie komory wylewkę betonową o grubości około 10 cm. Zdarzało się jednak, że komory nie miały żadnego zabezpieczenia dna, np. zbiorniki w Zwoli (pow. Środa

Wlkp.) czy w Biskupicach (pow. Świdnik). Po ułożeniu kręgów zbiorniki były obsypywane ziemią do naturalnego poziomu terenu. Wewnętrzną stronę zbiornika pokrywano cienką warstwą smoły lub lepiku. Po wypełnieniu, komory betonowano lub przykrywano prefabrykowanymi pokrywami i zazwyczaj przysypywano ziemią. Pokrywa ziemna miała najczęściej formę kopca o wysokości około 0,5 m.

W Gontach (pow. Kwidzyn) zbiorniki wykonano w nietypowy sposób, metodą wykorzystywaną do drażenia studni kopanych. Krąg był ręcznie podkopywany i gdy zagłębił się w ziemi, nakładano na niego następny element. Czynności te powtarzano aż do osiągnięcia głębokości około 7 m. Taka technika wykonywania komór spowodowała wystąpienie licznych nieszczelności pomiędzy kręgami i emisję zgromadzonych pestycydów do gruntu.

Nieco inne zbiorniki wybudowano w Anopolu (pow. Puławy). Mają one średnicę 5,5–6,0 m i zostały wykonane z prefabrykowanych, betonowych półkoli, łączonych na miejscu w trakcie wykonywania komór.

W celu zmniejszenia objętości, opakowania środków składowanych w mogilnikach były często zgniatanie lub tłuczone. Powstawała wówczas niejednorodna mieszanina przypominająca pulę (ryc. 4). Działanie takie powodowało zanieczyszczenie powierzchni terenu wokół składowiska.



Ryc. 6. Mogilnik w Słochach Annapolskich (pow. Siemiatycze). Fot. W. Wołkowicz
Fig. 6. Tomb in Słochy Annapolskie (Siemiatycze County). Photo by W. Wołkowicz

Zbiorniki prostopadłościennie z bloczków betonowych lub cegieł. Zbiorniki prostopadłościennie z bloczków betonowych lub cegieł wykonywano w formie jedno- albo wielokomorowej. Przypominają one ziemne piwniczki (ryc. 5). Głębokość komór wynosiła najczęściej około 2 m, a powierzchnia od kilku do około 80 m². Mogilniki te były nieuszczelnione, gdyż cegła jest materiałem porowatym i przez to zupełnie nieprzydatnym do budowy zbiorników na odpady toksyczne. Dodatkowo dogodne drogi migracji składowanych chemikaliów stanowiły liczne spoiny, nierzadko wykonywane z zaprawy o wątpliwej jakości.

Stare obiekty militarne. Do unieszkodliwiania nieprzydatnych pestycydów wykorzystywano również forty i bunkry z różnych epok i o zróżnicowanej kubaturze. W Polsce jednym z największych składowisk tego typu jest mogilnik w Żabicach (pow. Słubice), zlokalizowany w pruskiej forcie z czasów kanclerza Bismarcka. Nieprzydatne chemikalia składowano w nim w sposób uporządkowany, w drewnianych skrzyniach wybitych od wewnątrz papą. Opakowania jednostkowe nie były niszczone i chemikalia nie wydostawały się do środowiska. Równie duże składowisko tego typu znajdowało się w Nagórniku (pow. Kozienice), w pruskiej forcie z połowy XIX w. Jednak środki składowano w nim w sposób bezładny i było ono penetrowane przez okolicznych mieszkańców w celu odzyskania niektórych chemikaliów. Doprowadziło to do zaprószenia ognia i pożaru na składowisku.

Na terenie Polski na potrzeby składowania pestycydów wykorzystano również wiele mniejszych bunkrów, głównie z czasów II wojny światowej. Takie obiekty znajdują się w Anusinie i Słochach Annapolskich (pow. Siemiatycze) (ryc. 6), Sierzchowie (pow. Skierniewice) czy Skrzydłowie (pow.

Koło Brzeg). Większość tego typu obiektów ma solidne zabezpieczenie od góry, zapewniające im trwałość w przypadku ataku militarnego, jednak podłoże wykonywano w sposób o wiele mniej staranny. Taka konstrukcja bunkrów spowodowała, że z wielu urządzonych w nich składowisk nastąpiła emisja zanieczyszczeń do środowiska.

Inne obiekty. Do składowania nieprzydatnych pestycydów wykorzystywano również obiekty dość nietypowe, jak stare silosy na kiszonkę, np. w Dąbrówce (pow. Sępólno Kraj.) lub piwnice w zrujnowanych budynkach, np. w Zasiekach (pow. Żary) czy Lasowicach (pow. Legnica). Składowiska tego typu były niewielkie. Ilość złożonych w nich odpadów nie przekraczała 3–5 Mg.

Zakres i metodyka badań

Metodyka badań obejmowała w pierwszej kolejności kompleks metod geofizyczno-geologicznych umożliwiających określenie budowy geologicznej podłoża badanych składowisk oraz stwierdzenie występowania w nim ewentualnych zanieczyszczeń, gdyż brakowało tego typu danych o zdecydowanej większości badanych mogilników. W celu uzyskania tych informacji w pierwszym etapie prac wykonano sondowania geoelektryczne, dzięki którym uzyskano dane o właściwościach elektrooporowych warstw podłoża do głębokości kilkudziesięciu metrów. Wyniki pomiarów sondowań geoelektrycznych, po poddaniu obróbce i korelacji z wykonanymi otworami, przedstawiono w postaci przekrojów geologiczno-geofizycznych, które dostarczyły informacji o głębokości występowania wód podziemnych.

Kolejnym etapem prac było wykonywanie profilowań elektrooporowych umożliwiających uzyskanie map zmien-

ności oporów w określonym przedziale głębokościowym. Wyniki profilowań dostarczyły informacji o ewentualnych nieszczelnościach zbiorników i emisji środków chemicznych do środowiska. Głębokość penetracji profilowań elektrooporowych ustalano zazwyczaj nieco poniżej posadowienia zbiorników oraz na poziomie występowania zwierciadła wód podziemnych. Interpretacja wyników profilowań elektrooporowych wymaga doświadczenia i pewnej ostrożności, ponieważ niektóre obniżenia oporów mogą być spowodowane występowaniem soczew glin lub ilów w obrębie piasków. Uzyskiwane wówczas ujemne anomalie oporowe mogą zostać błędnie odczytane jako obraz zanieczyszczenia.

Ze względu na to, że większość związków chloroorganicznych jest słabo rozpuszczalna w wodzie, handlowe preparaty pestycydów zawierały często substancję czynną w formie roztworu w rozpuszczalniku organicznym. Najczęściej były to związki z grupy ksylenu. Pomiaru atmochemiczne, wykonane aparatem fotojonizacyjnym PID, umożliwiły obserwację par rozpuszczalników organicznych w powietrzu glebowym. Obecność anomalii atmochemicznych świadczyła o nieszczelności komór i wydobywaniu się par rozpuszczalników na zewnątrz. Pośrednio świadczyła też o emisji środków chemicznych do gruntu. Zastosowane metody geofizyczne szczegółowo opisano w pracy S. Wołkowicza i in. (2001).

Analiza wstępnych pomiarów geofizycznych umożliwiła określenie miejsc przypuszczalnej migracji pestycydów. W miejscach tych wyznaczono lokalizację otworów wiertniczych, z których pobrano do badań próbki gruntów i wód pierwszego poziomu wodonośnego celem oznaczenia pozostałości w nich pestycydów chloroorganicznych.

Materiał do badań uzyskano również w trakcie prac związanych z likwidacją mogilników. Próbkę gruntu pobierano wówczas głównie z warstwy zalegającej na głębokości posadowienia komór, z warstwy odpowiadającej stropowej części horyzontu wodonośnego, a także ze spągu warstwy wodonośnej. W celu określenia zasięgu zanieczyszczenia spowodowanego migracją pestycydów ze zbiorników próbki gruntu pobierano spod dna komór, z interwału 0,0–0,5 m (warstwa a) oraz 0,5–1,0 m (warstwa b). W przypadku stwierdzenia obecności pestycydów metodą organoleptyczną w innym interwale osadu, również z niego pobierano do badań dodatkowe próbki.

Próbki wód podziemnych pobierano z piezometrów po przepompowaniu 3 objętości słupa wody w otworze. Przechowywano je w temperaturze około 4 °C, w pojemnikach izotermicznych i w przeciągu 24 godzin od chwili pobrania przekazywano do ekstrakcji do Centralnego Laboratorium Chemicznego Państwowego Instytutu Geologicznego, w którym były wykonywane badania laboratoryjne.

W próbkach wód podziemnych i gruntów oznaczono zawartość 16 pestycydów chloroorganicznych: α -HCH, β -HCH, γ -HCH (lindan), δ -HCH, heptachloru, epoksydu heptachloru, aldryny, dieldryny, endosulfanu I, endosulfanu II, endryny, aldehydu endryny, p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE i metoksychloru.

Oznaczenia pestycydów chloroorganicznych w wodach wykonano po wydzieleniu analizowanych związków heksanem przy użyciu ekstrakcji typu ciecz–ciecz. Otrzymane ekstrakty zateżono przy użyciu wyparki ze spiralnym nadmuchem azotu (TurboVap II Zymark). Analizę ilościową

przeprowadzono metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwyty elektronów (GC(5890II)/ECD Hewlett Packard). Rozdzielenie analizowanych pestycydów chloroorganicznych przeprowadzono na niepolarniej kolumnie kapilarnej typu HP-5MS, zastosowano metodę wzorca zewnętrznego i certyfikowany standard pestycydów chloroorganicznych firmy *ULTRA Scientific*.

Oznaczenia pestycydów chloroorganicznych w gruntach wykonano po wydzieleniu analizowanych związków metodą ekstrakcji typu ciecz–ciało stałe przy użyciu mieszaniny heksan/acetone i aparatu do przyspieszonej ekstrakcji (ASE200 DIONEX). Otrzymane ekstrakty po odsiarczeniu oczyszczono ze związków polarnych metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy/tlenek glinu) i zateżono przy użyciu wyparki ze spiralnym nadmuchem azotu (TurboVap II Zymark). Analizę ilościową przeprowadzono metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwyty elektronów (GC(5890II)/ECD Hewlett Packard). Rozdzielenie analizowanych pestycydów chloroorganicznych przeprowadzono na niepolarniej kolumnie kapilarnej typu HP-5MS, zastosowano metodę wzorca zewnętrznego i certyfikowany standard pestycydów chloroorganicznych firmy *ULTRA Scientific*.

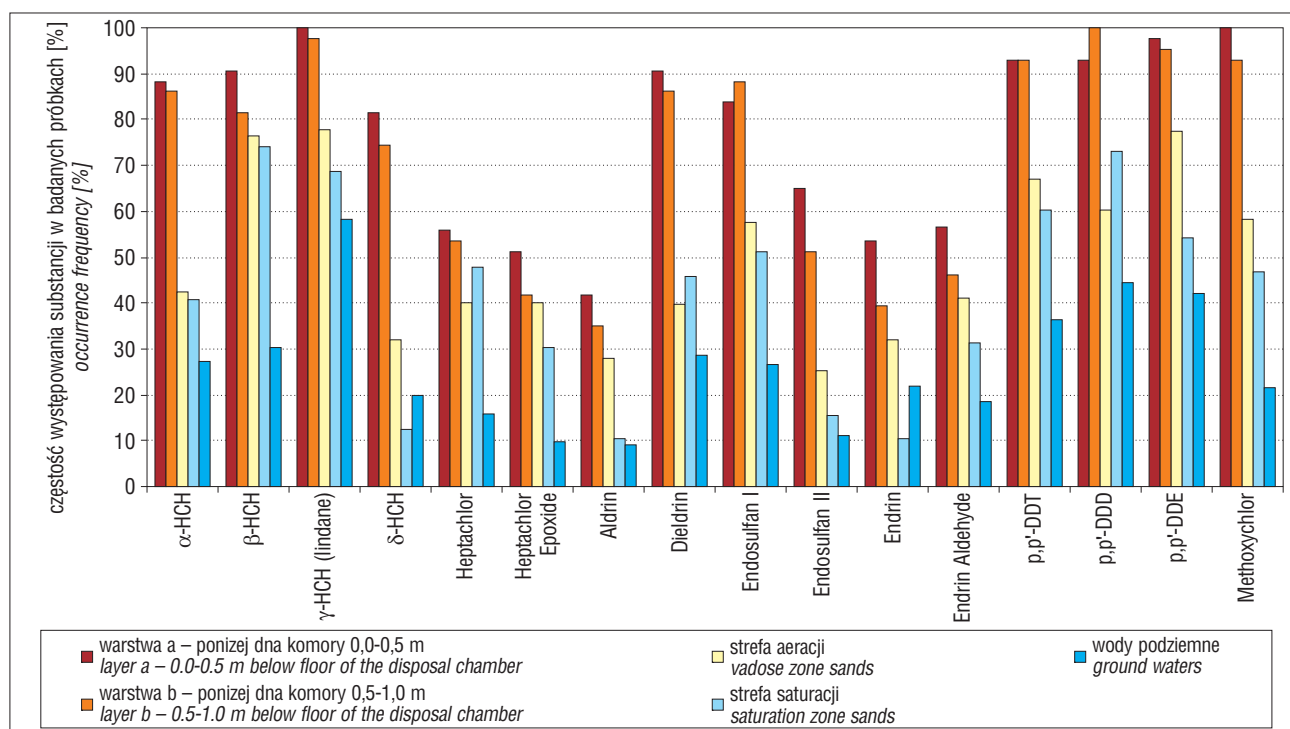
Wyniki badań

We wszystkich zbadanych próbkach pochodzących z podłoża komór mogilników wykryto obecność pestycydów. Najczęściej wykrywano w nich lindan, metoksychlor, p,p'-DDE i p,p'-DDD (ryc. 7). Spośród oznaczonych pestycydów największą zawartość w próbkach miały metoksychlor i DDT.

Obecność pestycydów stwierdzono również we wszystkich próbkach gruntu, które pobrano w trakcie wiercenia sond rozpoznawczych i piezometrów w sąsiedztwie mogilników. Jednak zawartość pestycydów była w nich o wiele mniejsza od stwierdzonej w próbkach pobranych z podłoża komór. Najmniejszą zawartość sumy oznaczanych związków (0,03 $\mu\text{g}/\text{kg}$) stwierdzono wokół obiektu w Karnicach (pow. Gryfice), w piaskach gliniastych na głębokości 2,0–2,2 m. Maksymalną zawartość sumy oznaczanych związków (606,71 $\mu\text{g}/\text{kg}$) oznaczono na terenie składowiska w miejscowości Rów (pow. Myślibórz), w niezawodnionych piaskach na głębokości 2,5–3,0 m. Stężenia pestycydów oznaczone w próbkach pobranych wokół mogilników są podobne do stężeń oznaczanych w glebach na terenach rolniczych (Wołkowicz, 1998).

Wszystkie pestycydy stwierdzone w gruntach wokół mogilników są związkami bardzo trwałymi w środowisku i mają bardzo wysokie wartości współczynnika podziału (K_{oc}). W myśl zasad zaproponowanych przez Gustafsona (1989) oraz Rao i Hornsby (2001) związki te nie powinny stanowić zagrożenia dla jakości wód podziemnych. Jednak migracja stężonych produktów z nieszczelnych zbiorników, nierzadko wprost do strefy saturacji, z pominięciem buforowego oddziaływania gleby, powoduje, że związki te często występują w wodach podziemnych w pobliżu badanych obiektów. Około 40% badanych próbek wód podziemnych zawierało pestycydy w ilości przekraczającej normę dla wód pitnych.

Do porównania zawartości pestycydów w różnych typach osadów zastosowano graficzne przedstawienie



Ryc. 7. Porównanie częstości występowania poszczególnych substancji w różnych wydzieleniach
Fig. 7. Comparison of occurrence frequency of chlorinated pesticides in the tested areas

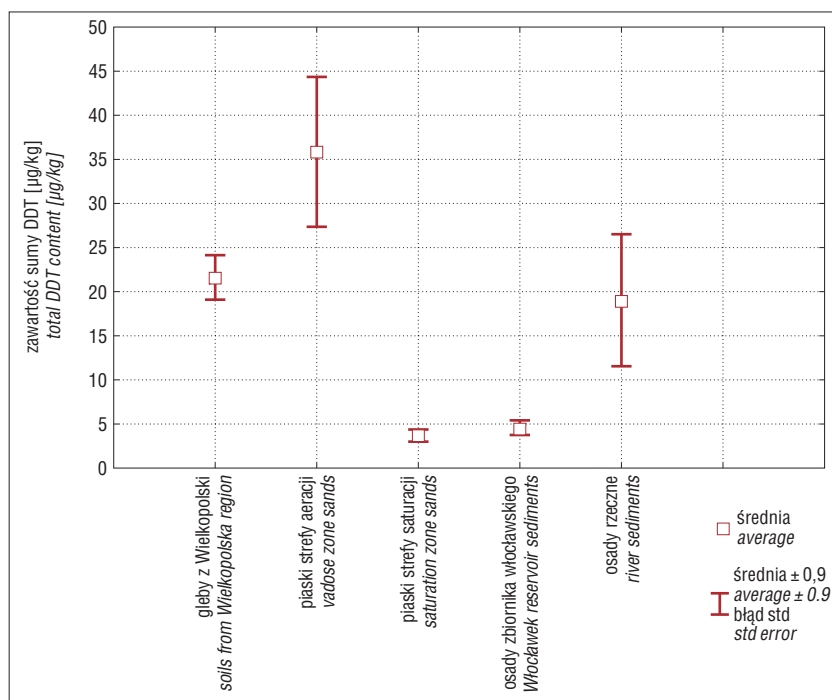
wyników za pomocą wykresu ramkowego. Porównanie zawartości sumy DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDD + p,p'-DDE) i sumy HCH (izomerów α , β , γ) – związków chloroorganicznych najczęściej występujących w badanych osadach w otoczeniu mogiłników, a także w glebach na terenie Wielkopolski (Wołkowicz, 1998), osadach rzecznych (Bojakowska & Gliwicz, 2005) oraz osadach zbiornika wrocławskiego (Bojakowska i in., 2000) – miało na celu określenie, czy

emisja zanieczyszczeń z tych obiektów może stanowić poważne ognisko tych związków w środowisku.

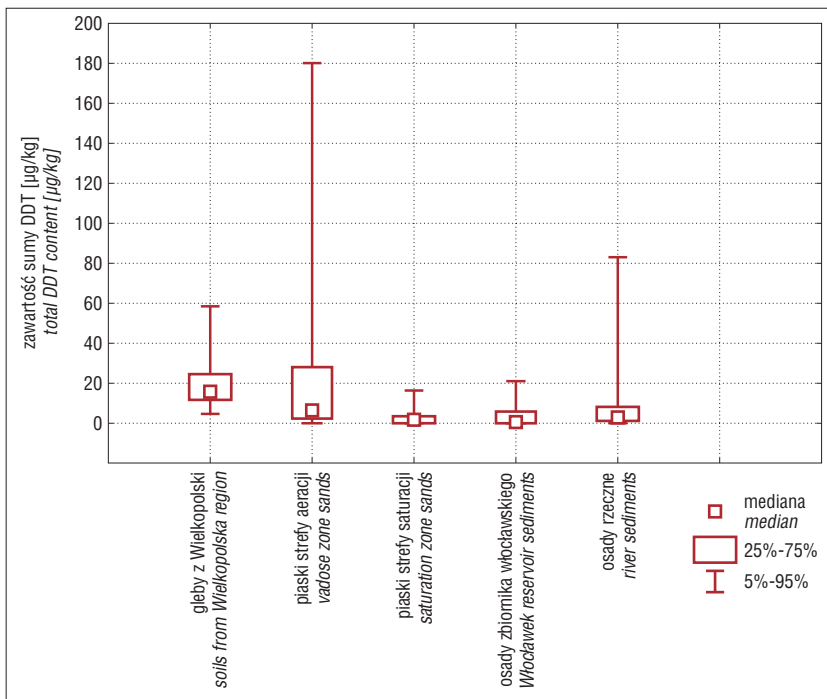
Porównując średnią zawartość DDT w poszczególnych wydzieleniach (ryc. 8) można wyróżnić dwie grupy. Pierwsza, w której skład wchodzi gleby z Wielkopolski, osady rzeczne i piaski strefy aeracji, charakteryzuje się wyższymi wartościami sumy DDT. Najwyższą średnią stwierdzono w piaskach strefy aeracji. Druga grupa, w skład której wchodzi piaski strefy saturacji i osady zbiornika wrocławskiego, charakteryzuje się niższymi średnimi. Najniższą średnią stwierdzono w piaskach strefy saturacji. Obserwując mediany DDT w poszczególnych wydzieleniach można stwierdzić najwyższą wartość tego parametru w glebach z Wielkopolski (ryc. 9). W pozostałej grupie najwyższą wartość mediany wykazują piaski strefy aeracji. Wartość percentyla 75 w glebach z Wielkopolski i piaskach strefy aeracji różni się nieznacznie, natomiast wartość percentyla 95 jest zdecydowanie najwyższa w piaskach niezawodnionych.

W przypadku zawartości sumy HCH w omawianych osadach najwyższą średnią wartość zaobserwowano w piaskach strefy aeracji (ryc. 10), natomiast najwyższą medianę zawartości HCH w glebach z Wielkopolski. Najwyższa wartość percentyla 75 odnosi się do piasków strefy aeracji, a nieco niższa do gleb z Wielkopolski.

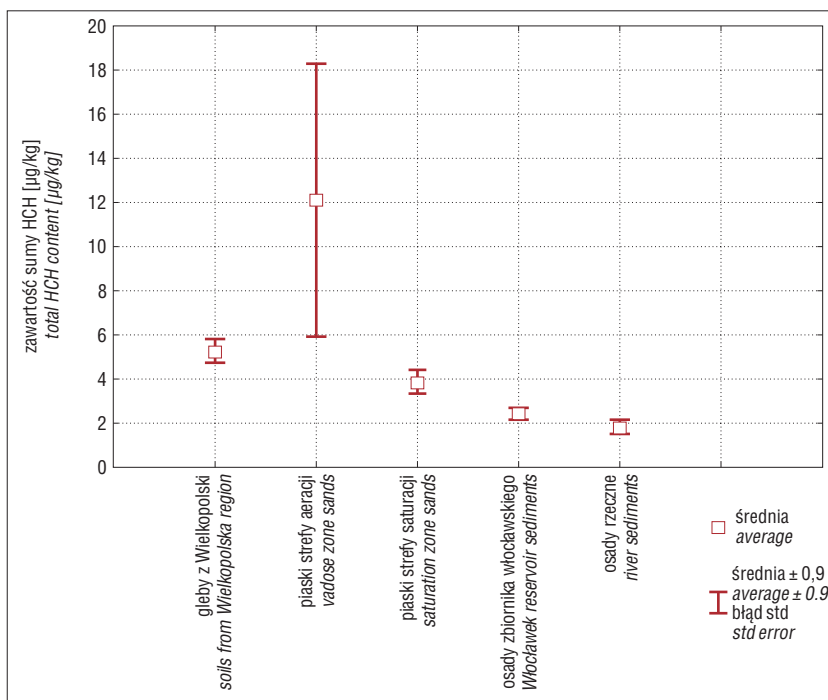
Wartość percentyla 95 zawartości sumy HCH, podobnie jak w przypadku sumy DDT, jest zdecydowanie najwyż-



Ryc. 8. Średnie zawartości sumy DDT w opisywanych wydzieleniach
Fig. 8. Average DDT levels in described units



Ryc. 9. Mediany zawartości sumy DDT w opisywanych wydzieleniach
Fig. 9. Median DDT levels in described units



Ryc. 10. Średnie zawartości sumy HCH w opisywanych wydzieleniach
Fig. 10. Average HCH levels in described units

sza w przypadku piasków strefy aeracji, ale już w glebach z Wielkopolski i piaskach strefy saturacji wartości tego parametru są zbliżone (ryc. 11).

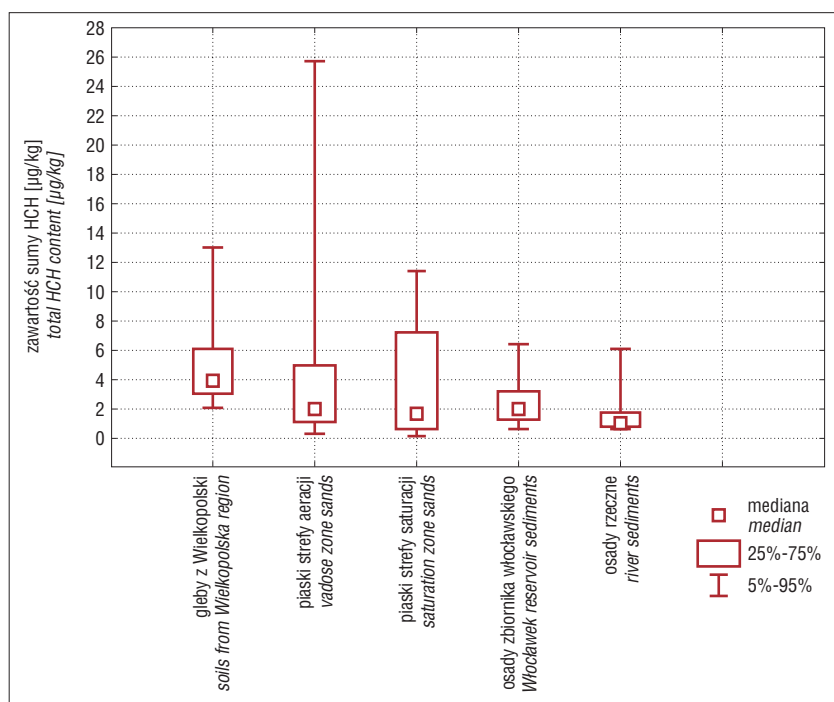
Wyniki przeprowadzonej analizy wskazują, że zawartość pestycydów chloroorganicznych występujących w podłożu mogilników nie różni się znacząco od zawartości pestycydów w glebach czy osadach wodnych, w których występowanie pestycydów wiąże się z ogniskami powierzchniowymi (rolnictwem). Na tej podstawie można stwierdzić, że migrujące z nieszczelnych zbiorników

związki z grupy DDT czy HCH mogą stanowić zagrożenie dla jakości gruntów jedynie w bliskim sąsiedztwie ogniska zanieczyszczeń. W bezpośrednim podłożu komór (na głębokości 1 m pod komorą) zawartość pestycydów jest bardzo wysoka – może dochodzić nawet do 0,5%. Jednak migracja zachodzi prawie wyłącznie w pionie i ma niewielki zasięg.

Próbki pobierane w trakcie wierceń rozpoznawczych w sąsiedztwie obiektu pobierano w odległości od około kilku do kilkuset metrów od zbiorników. Przeprowadzona analiza uzyskanych danych wskazuje, że migracja tych związków zachodzi powoli i w niewielkim stopniu. Tak więc można stwierdzić, że w odniesieniu do pestycydów chloroorganicznych mogilniki stanowią zagrożenie dla jakości gruntów, jednak tylko w bezpośrednim sąsiedztwie zbiorników. Już w odległości kilkunastu, kilkudziesięciu metrów od zbiorników zawartości sumy DDT, czy HCH zazwyczaj są zbliżone do zawartości rejestrowanych w glebach uprawnych czy osadach rzecznych.

W celu określenia tempa procesu rozkładu omawianych związków chloroorganicznych w badanych typach osadów porównano wyniki struktury sumy związków z grupy DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDD + p,p'-DDE) i sumy HCH (izomery α , β , γ) z podłoża mogilników i w sąsiedztwie badanych obiektów z ich zawartościami w glebach rolnych i osadach rzecznych. DDT jest związkiem bardzo trwałym w środowisku, a okres jego połowicznego rozpadu może dochodzić nawet do 30 lat (Mischke i in., 1985). W glebach panują warunki o wiele bardziej sprzyjające rozkładowi tego związku niż w głębiej zalegających osadach (niewielka liczba mikroorganizmów, brak światła, mniejsza ilość tlenu). Tak więc w glebach należy się spodziewać dużo większej ilości produktów rozpadu p,p'-DDT (p,p'-DDT i p,p'-DDE) niż w analizowanych środowiskach (utwory strefy aeracji, utwory strefy saturacji, wody podziemne).

Badania występowania pestycydów w glebach z terenu Czech (Holoubek 2006), Polski, USA (Serdar, Era-Miller 2004) wskazują na przewagę produktów rozpadu nad substancją macierzystą. Średnio zawartość p,p'-DDT nie przekracza 30–40% sumy związków z grupy DDT. Wśród produktów rozkładu zazwyczaj dominuje p,p'-DDE. Wyniki analiz gruntów w podłożu i sąsiedztwie mogilników wskazują, że we wszystkich badanych środowiskach p,p'-DDT stanowi średnio ponad 60% sumy związków z grupy DDT. Obecność w glebach większej procentowej zawartości produktów rozpadu świadczy



Ryc. 11. Mediany zawartości sumy HCH w opisywanych wydzieleniach
Fig. 11. Median HCH levels in described units

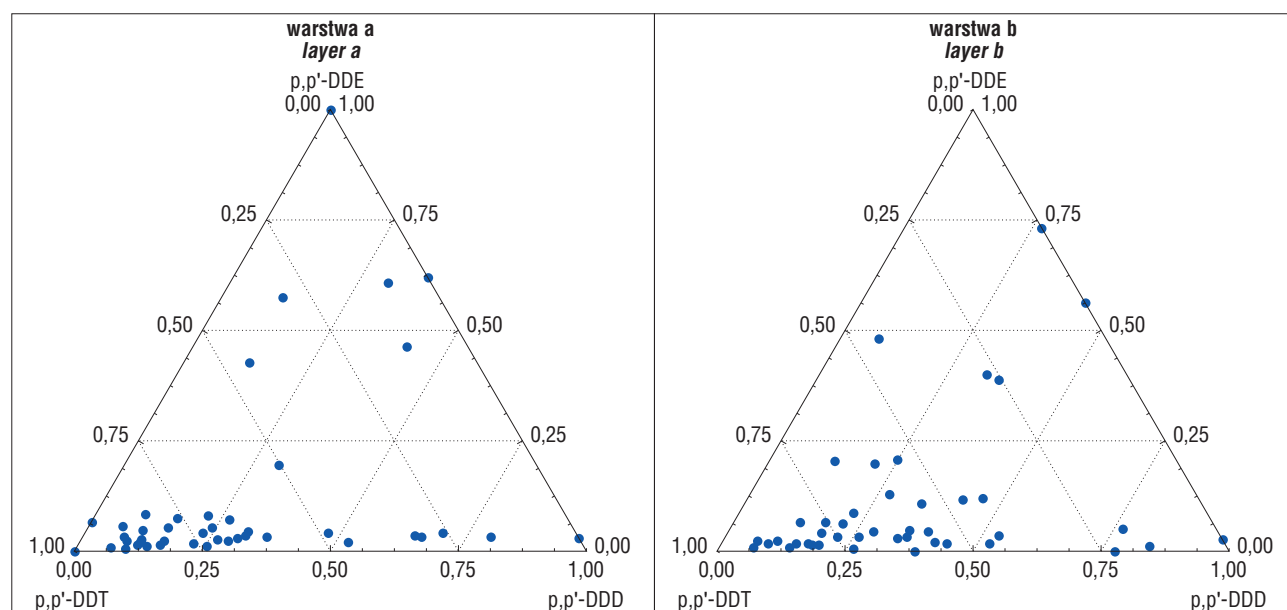
o szybszym tempie rozkładu p,p'-DDT. Podwyższenie zawartości produktów rozpadu może być również w pewnym stopniu związane z dłuższym upływem czasu od wprowadzenia DDT do gleb pól uprawnych w porównaniu do czasu jego zalegania w mogilnikach. Może wynikać to z faktu, że już w latach 50. ub. wieku związek ten powszechnie stosowano w praktyce rolnej, a składowanie w mogilnikach rozwinęło się głównie w latach 70. Na terenie mogilników najwyższe zawartości procentowe DDT stwierdzano w podłożu zbiorników.

Wysokiej zawartości p,p'-DDT towarzyszy tu stosunkowo wysoka zawartość p,p'-DDD i niska p,p'-DDE (ryc. 12). Świadczy to o fakcie, że w zbiornikach proces rozkładu zgromadzonych chemikaliów zachodzi bardzo powoli. Przewaga DDT nad produktami rozkładu pozwala stwierdzić, że brak jest korelacji pomiędzy trwałością tego pestycydu w środowisku glebowym, a jego trwałością pod zbiornikami. Duża ilość p,p'-DDD w stosunku do p,p'-DDE świadczy o przewadze warunków redukcyjnych panujących w zbiornikach i w ich podłożu. Warunki redukcyjne występujące w migrującej plamie zanieczyszczeń potwierdzają również pomiary warunków redox w piezometrach ujmujących wody podziemne w najbliższym sąsiedztwie obiektów.

Migracja p,p'-DDT, zwłaszcza w strefie aeracji, powoduje intensyfikację procesów rozkładu. Znaczący wpływ na rozkład ma również czynnik czasu, związany z prędkością migracji. W próbkach pobranych w tej strefie coraz większy udział ma p,p'-DDE, a spada

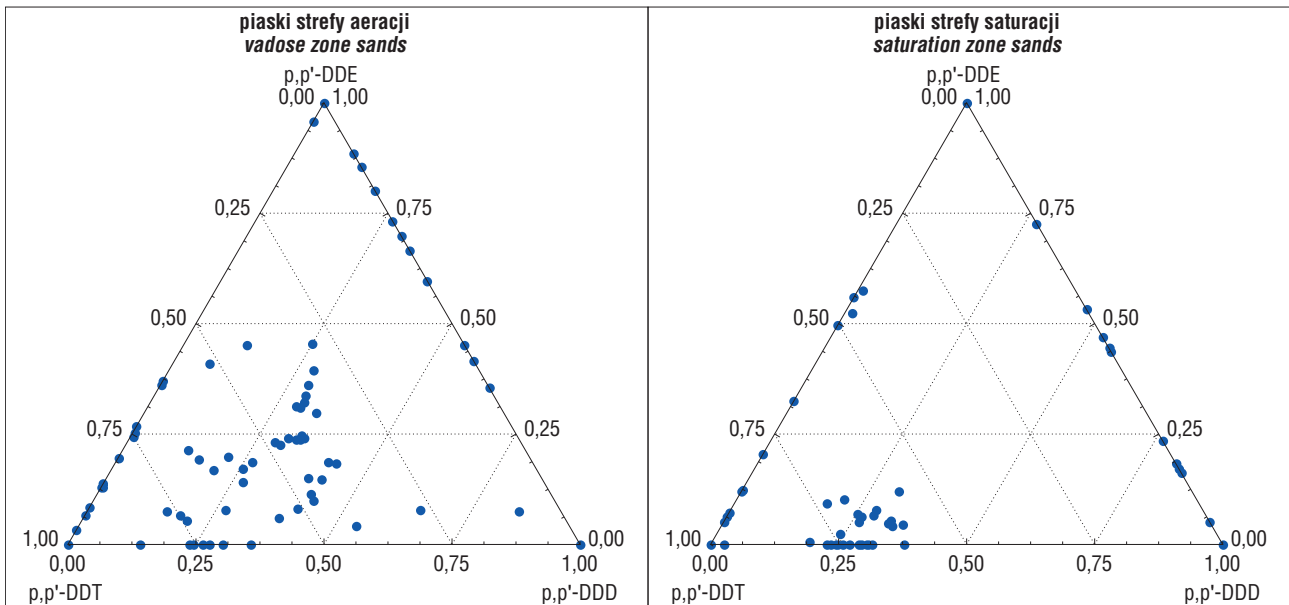
zawartość p,p'-DDT (ryc. 13).

Zaobserwowano obniżanie się zawartości produktów rozpadu DDT wraz z głębokością poboru próbki. W strefie do głębokości 4 m średnia zawartość DDT osiągała 57%, natomiast w próbkach z przedziału głębokościowego 4–8 m – 83%, a w próbkach z głębokości poniżej 8 m 77% DDTs. Dane te wskazują na to, że migracja pionowa może prowadzić do spowolnienia procesów rozkładu DDT. Najprawdopodobniej spowolnienie procesów rozkładu DDT jest związane występowaniem zwierciadła wód podziem-



Ryc. 12. Struktura DDT i jego produktów rozpadu w osadach występujących 0,0–0,5 m (warstwa a) i 0,5–1,0 m (warstwa b) pod dnem zbiorników

Fig. 12. Structure of DDT and its breakdown components in sediments occurring 0.0–0.5 m (layer a) and 0.5–1.0 m (layer b) beneath bottom of the containers



Ryc. 13. Struktura DDT i jego produktów rozpadu w piaskach aeracji (n = 93) i saturacji (n = 73)

Fig. 13. Structure of DDT and its breakdown products in aeration (n = 93) and saturation sands (n = 73)

nych. Za faktem tym przemawia również przewaga DDT nad produktami rozkładu w badanych wodach podziemnych (ryc. 14).

Techniczne HCH jest mieszaniną izomerów, głównie: 60–70% α , 5–12% β , 10–15% γ . Czysty lindan zawiera ponad 99% izomeru γ (Kutz i in., 1991). Spośród izomerów HCH najlepiej poznano przemiany najczęściej występującego izomeru γ . Jego okres połowicznego rozpadu w glebach jest szacowany na 3 lata. Wyniki analiz gruntów występujących bezpośrednio w podłożu komór wskazują na zdecydowaną przewagę lindanu nad pozostałymi izomerami. Większość próbek zawiera ponad 80% tego izomeru (ryc. 15). Może to wskazywać na fakt, że w

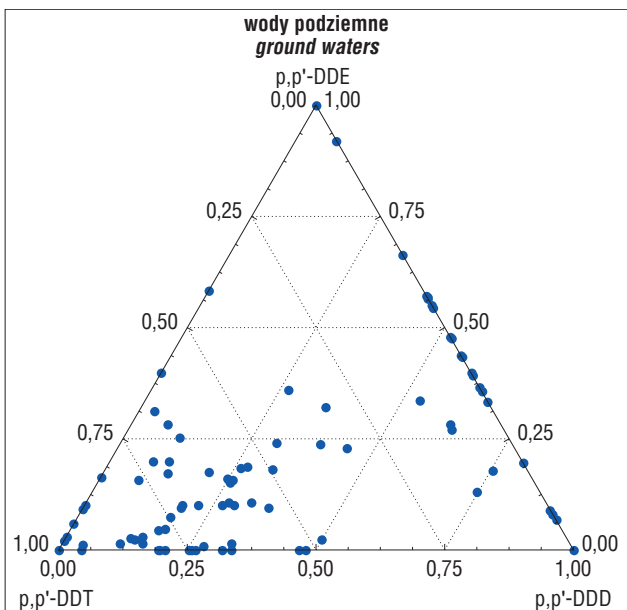
mogilnikach składowano głównie oczyszczony lindan, a nie produkt techniczny.

Wysoka częstość występowania pozostałych izomerów w tym środowisku wskazuje jednak na to, że pewne ilości technicznego HCH były również składowane. W środowisku glebowym zachodzi proces izomeryzacji, powodujący przemianę izomeru γ w izomery α i β (Barbash & Resek, 1996). Jest prawdopodobne, że podobny proces zachodzi w trakcie migracji HCH w strefie aeracji. W tym środowisku zawartość izomeru γ w stosunku do pozostałych spada znacząco i wynosi średnio około 61% sumy oznaczanych izomerów (ryc. 16).

Wydaje się, że obok procesu izomeryzacji znaczącą rolę w malejącym udziale lindanu odgrywa jego większa tendencja do migracji i dyspersji, związana z większą rozpuszczalnością w stosunku do innych izomerów, a także jego większa lotność. Spośród substancji powszechnie występujących w mogilnikach jest to związek o najwyższej rozpuszczalności. Znajduje to odzwierciedlenie w częstości występowania w wodach podziemnych – 58,3%. Jest to najczęściej wykrywany pestycyd spośród badanych wokół mogilników (ryc. 17).

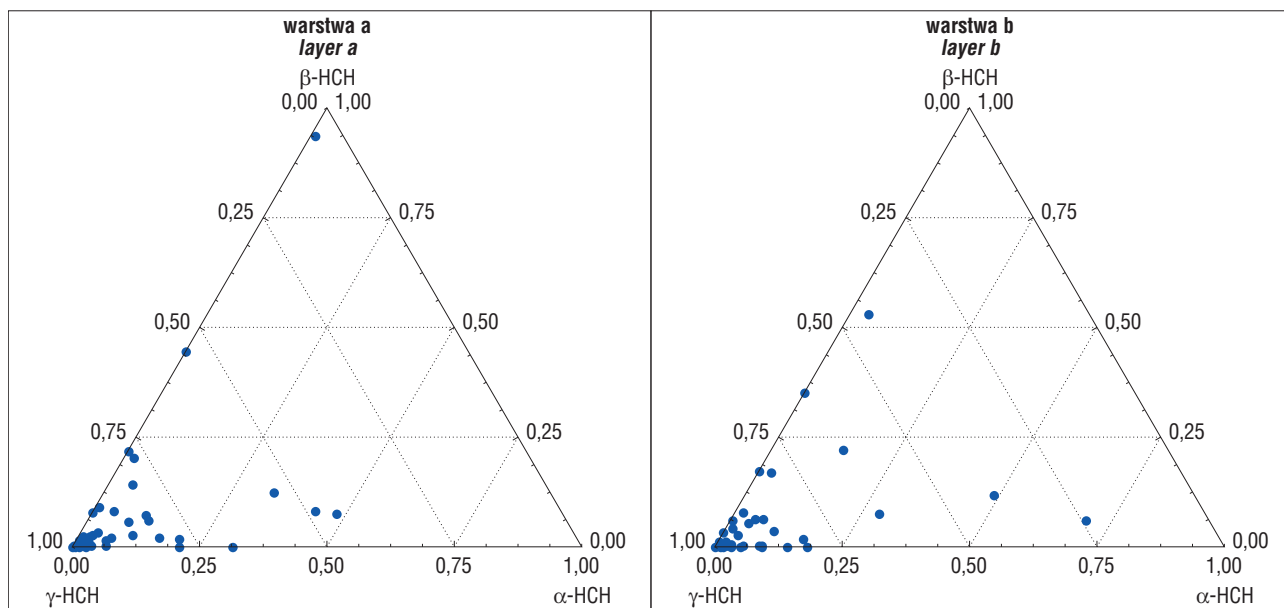
W mogilnikach na terenie Polski złożono 15–16 tys. Mg nieprzydatnych pestycydów. Przy założeniu, że ilość zdeponowanych środków należy pomniejszyć o 20%, które mogą stanowić opakowania, uzyskamy około 13–14 tys. Mg środków chemicznych. Najtrwalsze i najbardziej szkodliwe preparaty chloroorganiczne mogą stanowić 50% liczby, co daje 6–7 tys. Mg. Dodatkowo należy uwzględnić fakt, że składowano nie czyste substancje aktywne, lecz preparaty handlowe, które zazwyczaj zawierają od kilku o kilkudziesięciu procent czystych związków. Jeśli przyjmujemy, że zawartość substancji biologicznie czynnych wynosiła średnio 30% to uzyskamy liczbę 2–2,5 tys. Mg. Dla porównania, w latach 1958–1975 roczna produkcja tylko DDT w Polsce przekraczała 2,5 tys. Mg.

W ostatnim czasie pojawiają się zarzuty ze strony misji Unii Europejskiej ds. ochrony roślin, że składowanie

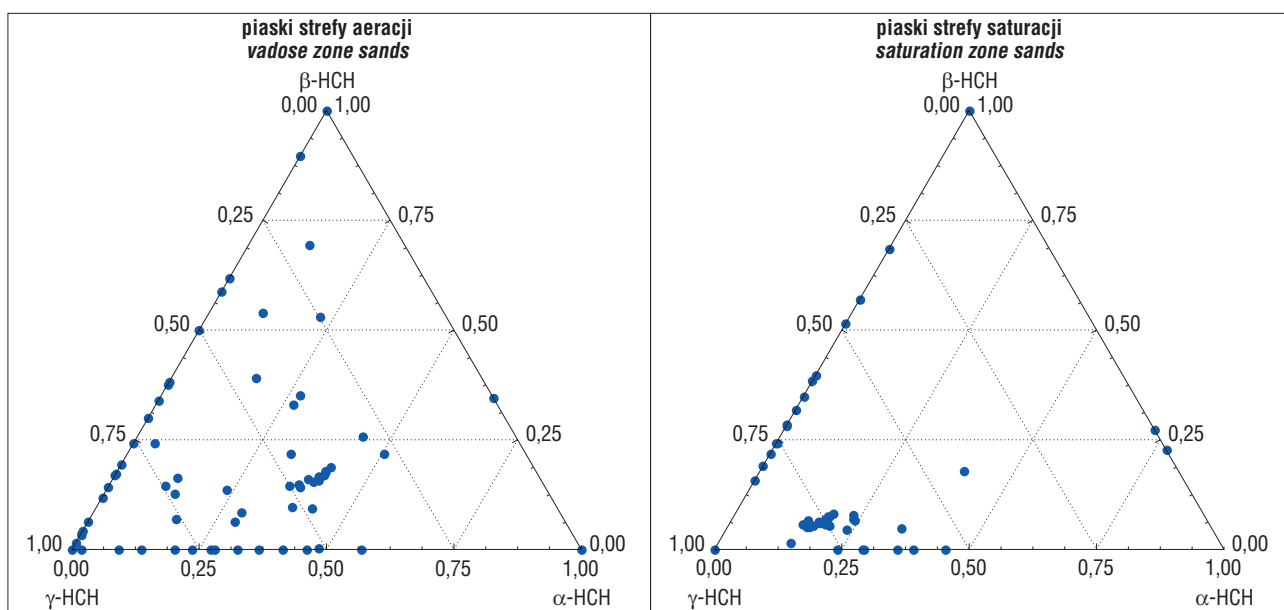


Ryc. 14. Struktura DDT i jego produktów rozpadu w wodach podziemnych (n = 209)

Fig. 14. Structure of DDT and its breakdown products in ground water (n = 209)



Ryc. 15. Struktura izomerów HCH w osadach występujących 0,0–0,5 m (warstwa a) i 0,5–1,0 m (warstwa b) pod dnem zbiorników (n = 43)
Fig. 15. Structure of HCH isomers in sediments occurring 0.0–0.5 m (layer a) and 0.5–1.0 m (layer b) beneath bottom of the containers (n = 43)



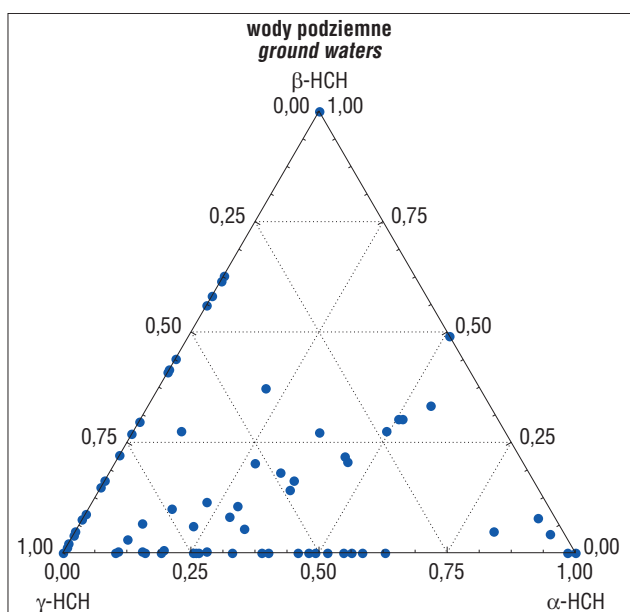
Ryc. 16. Struktura izomerów HCH w piaskach strefy aeracji (n = 93) i saturacji (n = 73)
Fig. 16. Structure of HCH isomers in aeration (n = 93) and saturation sands (n = 73)

pestycydów w mogiłnikach może stanowić zagrożenie dla jakości gleb i produktów rolnych. Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy wskazują, że nie ma takiego zagrożenia. Jedyne strefy, w których stwierdzano wysokie zawartości pestycydów w gruntach to bezpośrednie podłoże komór. Pozostałe badane środowiska wykazują stosunkowo niewielkie zawartości tych substancji. Wartości te są porównywalne z zawartościami w glebach z terenu Wielkopolski i w osadach rzecznych w Polsce. Na niewielkie zagrożenie ze strony pestycydów w gruntach wskazuje brak statystycznie istotnych różnic w rozkładzie zawartości w osadach wokół mogiłników i w glebach. W Polsce zużycie środków ochrony roślin w rolnictwie zawsze było niewielkie i osiągało około 0,6–0,8 kg na hektar w przeliczeniu na substancje aktywne. W krajach

Europy Zachodniej zużywano średnio 10-krotnie więcej pestycydów niż w Polsce. Z tego powodu poziom pozostałości pestycydów w glebach jest w Polsce wielokrotnie niższy.

Wnioski

1. Badania geologiczne w rejonie mogiłników wykazały, że zdecydowana większość z nich była zlokalizowana w bardzo niekorzystnych warunkach z punktu widzenia rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Badane obiekty zazwyczaj sytuowano w utworach piaszczystych.
2. Najczęstszym typem konstrukcji komór mogiłników były zbiorniki wykonane z betonowych kręgów studziennych. Wadliwe wykonawstwo prac budowlanych, niska



Ryc. 17. Struktura izomerów HCH w wodach podziemnych (n = 209)
 Fig. 17. Structure of HCH isomers in ground waters (n = 209)

jakość stosowanych materiałów oraz składowanie odpadów w nietrwałych opakowaniach spowodowało migrację do środowiska zgromadzonych w mogilnikach szkodliwych substancji.

3. Mogilniki są istotnym ogniskiem zanieczyszczenia osadów, ale na bardzo małym obszarze. Zasięg migracji pestycydów (aureola zanieczyszczeń) jest stosunkowo niewielki. Pestycydy chloroorganiczne mogą migrować w sprzyjających warunkach geologicznych na odległości rzędu kilku kilometrów (zazwyczaj jednak odległość ta wynosi od kilkudziesięciu do stu metrów), a zawartości tych substancji w gruntach są porównywalne do zawartości w glebach uprawnych czy osadach wodnych. Opisywane obiekty są natomiast istotnym zagrożeniem dla jakości wód podziemnych w rejonie mogilników ze względu na stwierdzone zawartości pestycydów przekraczające dopuszczalne standardy dla wód podziemnych.

4. Stwierdzono zdecydowaną przewagę stężenia p,p'-DDD nad stężeniem p,p'-DDE w podłożu mogilników, podczas gdy w glebach wśród produktów rozpadu dominuje zazwyczaj p,p'-DDE. Przewaga stężenia p,p'-DDD nad stężeniem p,p'-DDE wskazuje na występowanie w tej strefie warunków redukcyjnych

5. Zaobserwowano zróżnicowanie w składzie mieszaniny p,p'-DDT i jego produktów rozpadu w sąsiedztwie mogilników i w glebach, spowodowane różnym tempem rozkładu tego związku. W sąsiedztwie mogilników we wszystkich badanych środowiskach p,p'-DDT stanowi średnio ponad 60% sumy p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, podczas gdy w glebach na ogół p,p'-DDT stanowi 30–40% sumy p,p'-DDT i produktów rozkładu.

6. Stwierdzono spadek procentowego udziału γ -HCH wśród pozostałych izomerów tego związku, w miarę wzro-

stu odległości od ogniska zanieczyszczeń jakim są zbiorniki mogilników.

Niniejszy artykuł zawiera główne tezy rozprawy doktorskiej przygotowanej pod kierunkiem pani prof. dr hab. Izabeli Bojakowskiej. Autor pragnie podziękować również recenzentom pracy panom profesorom Andrzejowi Paulo i Stanisławowi Speczikowi za cenne uwagi do pracy.

Literatura

- BARBASH J.E. & RESEK E.A. 1996 — Pesticides in Groundwater. Distribution, trends and governing factors. Ann. Arbor. Press.
- BOJAKOWSKA I. & GLIWICZ T. 2005 — Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyle w osadach rzek Polski. *Prz. Geol.*, 53: 649–655.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. & STRZELECKI R. 2000 — Trwałe zanieczyszczenia organiczne — wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle i pestycydy chloroorganiczne — w osadach zbiornika wrocławskiego. *Prz. Geol.*, 48: 837–843.
- GUSTAFSON D.I. 1989 — Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8: 339–357
- HOLOUBEK I. (red.) 2006 — Národní implementační plán stockholmské úmluvy o persistentních organických polutantech. TOCOEN, Rep. No 293, Brno.
- KUTZ F.W., WOOD P.H. & BOTTIMORE D.P. 1991 — Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 120: 1–82.
- MACKAY D., WAN-YING SIU & KUO-CHING MA 1997 — Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume V — pesticide chemicals. Lewis Publishers.
- MIECZKOWSKI J. & PRUSZYŃSKI S. 2004 — Rynek środków ochrony roślin. Analizy rynkowe ARR i IERIG 2004.
- MISCHKE T., BRUNETTI K., ACOSTA V., WEAVER D. & BROWN M. 1985 — Agricultural sources of DDT residues in California's environment: A Report Prepared in Response to House Resolution, No. 53 1984: California Department of Food and Agriculture, Environmental Hazards Assessment Program.
- NAMIEŚNIK J. & JAŚKOWSKI J. (red.) 1995 — Zarys ekotoksykologii. EKOPharma, Gdańsk.
- ORDISH G. 1976 — The Constant Pest; A Short History of Pests and Their Control, Charles Scribner's Sons, New York.
- RAMAMOORTHY S. & RAMAMOORTHY S. 1997 — Chlorinated organic compounds in the Environment. Lewis Publishers.
- RAO P.S.C. & HORNSBY A.G. 2001 — Behavior of Pesticides in Soils and Water. Fact Sheet SL40 series of the Soil and Water Science Department, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida First published: May 1993. Revised: December 2001.
- SERDAR D. & ERA-MILLER B. 2004 — DDT Contamination and Transport in the Lower Mission Creek Basin, Chelan County. Total Maximum Daily Load Assessment. Washington State Department of Ecology. Environmental Assessment Program Olympia, Washington 98504–7710.
- WÓLKOWICZ S., TKACZYK A. & WÓLKOWICZ W. 2001 — Ocena oddziaływania mogilników na środowisko gruntowo-wodne przy zastosowaniu metod geologiczno-geofizycznych. *Mat. Konf. Geofizyka w Inżynierii i Ochronie Środowiska dla Potrzeb Samorządności Lokalnej*, Dębe 2001 Jarzyna J. red..
- WÓLKOWICZ W. 1998 — Metodyka badań skażeń gleb i wód podziemnych pestycydami na obszarach rolniczych. *Arch. PIG*.
- ZALEWSKI A. 2003 — Rynek środków produkcji dla rolnictwa: Biuletyn Informacyjny Agencji Rynku Rolnego 6 (144).

Praca wpłynęła do redakcji 18.09.2008 r.

Po recenzji akceptowano do druku 15.09.2009 r.