

Kumulacja WWA i związków chloroorganicznych w wodach powierzchniowych

Maria Włodarczyk-Makuła*

Wstęp

Monitoring wód powierzchniowych jest prowadzony od 1992 r. Wynika to z realizacji założeń Programu Państwowego Monitoringu Środowiska PMŚ, a pierwszy z nich obejmował okres 1992-1993. Obowiązek ten prawnie wprowadzono Ustawą z dnia 20 lipca 1991 r. o Inspekcji Ochrony Środowiska [Ustawa 1991]. Według tego dokumentu określono warunki ogólnego prowadzenia państwowego monitoringu środowiska. Polegają one na opracowywaniu cyklicznie kilkuletnich programów PMŚ, realizacji zaplanowanych zadań, gromadzeniu informacji o środowisku pozyskanych w wyniku badań, a także ich przetwarzanie, ocenianie stanu środowiska i opracowywanie raportów. Zadania poszczególnych programów są zbieżne z założeniami dotyczącymi międzynarodowej wymiany informacji o stanie środowiska, które z kolei wynikają ze współpracy z Europejską Agencją Środowiska oraz Europejską Siecią Informacji i Obserwacji Środowiska [Dz. Urz. UE 2009]. W ramach badań monitoringowych prowadzi się ocenę stanu jakości wód oraz osadów dennych. Do 2012 r. interpretację wyni-

ków badań monitoringowych w zakresie klasyfikacji wód i osadów dennych prowadzono zgodnie z odpowiednimi rozporządzeniami Ministra Środowiska z 2012 r. [Dz.U. Nr 162, poz. 1008, 2008, Dz.U. Nr 257, poz. 1545, 2011, Dz.U. Nr 55 poz. 498, 2002]. Od 2013 r. badania są prowadzone w oparciu o rozporządzenie dotyczące monitoringu wód powierzchniowych [Dz.U. Nr 258 poz. 1550, 2011]. W zakresie WWA i chlorowcopochodnych organicznych prowadzone są oznaczenia siedemnastu związków należących do grupy WWA, siedmiu bifenyli PCB i dwudziestu innych pochodnych, będących biologicznie aktywnymi składnikami pestycydów. Od 2013 r. wprowadzono do listy związków monitorowa-

nych dodatkowo jeszcze dwa węglowodory aromatyczne, dziesięć bromo- i chloroorganicznych oraz ftalany i adsorbowalne na węglu aktywnym halogeny organiczne oznaczane wskaźnikiem AOX [www.gios.gov.pl].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA

Przykładowe wyniki badań monitoringowych wybranych WWA w wodach rzeki Wisły wskazywały na to, że zawartość priorytetowych węglowodórów w wodach powierzchniowych była poniżej 35 ng/L [Raport 2010, Kułakowski 2009]. W tabeli 1, dla porównania, a podano największe oznaczone stężenia WWA w wodach innych rzek we wcześniejszych badaniach [Kowalczyk 2000].

Przykładowe wyniki badań monitoringowych osadów dennych przeprowadzone w 2012 r. wskazują na znacznie większe obciążenie rzecznych węglowodoraми w porównaniu z osadami jeziornymi. Osady denne rzeczne pochodziły z 114 punktów pomiarowych, a osady jeziorne z 89 jezior, gdzie rozmieszczono 129 punktów poboru próbek. Zakres stężeń WWA w osadach polskich rzek był szeroki, a wartości nie były mniejsze niż 460 µg/kg. Natomiast summaryczne stężenie maksymalne jakie oznaczono w tych materiałach sięgało 31 649 µg/kg. Należy podkreślić, że osady pobrane z rzeki Odry i jej dopływów zawierały więcej tych związków rakotwórczych niż wody rzeki Wisły wraz z dopływami. Największe

Tabela 1. Największe wartości stężenia WWA w wodach powierzchniowych, ng/L [Raport 2010, Kułakowski 2009, Kowalczyk 2000]

WWA	Wisła	Wisła	Wisła	Dopływy Dunajca	Radomka, Mleczna	
	Kraków	Warszawa	Kieźmark		Woda	Zawiesina
Naftalen	2,5	bd.	35	18	bd.	bd.
Antracenen	10,0	bd.	3	5	bd.	bd.
Fluoranten	19,7	bd.	7	18	218	4338
Benzo(a)piren	13	4,3	1	12	53	1322
Benzo(b)fluoranten benzo(k)fluoranten	15	6,5	2	5	216	2927
Indeno(1,2,3cd)piren benzo(ghi)perylene	12	2,3	2	8	33	1788

bd. – brak danych



nagromadzenie WWA odnotowano w osadach pobranych z rzeki Orzysza na wysokości Mikosza (31 649 µg/kg). Porównywalne stężenia sumaryczne WWA w osadach dennych były w materiałach pobranych z Brynicy w Sosnowcu (29 061 µg/kg). Należy zwrócić uwagę na stosunkowo wysokie, sięgające 3 080 µg/kg, stężenia benzo(a)pirenu. W osadach jeziornych stężenia sumaryczne WWA były w granicach od 3 296 µg/kg do 21 236 µg/kg. W tych osadach udział benzo(a)pirenu był w zakresie 6-9% w sumarycznej ilości siedemnastu WWA. W 2012 r. badaniami objęto także osady, które pobrano z cofki zbiorników zaporowych. Na podstawie wyników otrzymanych z analiz 27 próbek pochodzących z dwudziestu zbiorników potwierdzono duże ilości WWA w tych matrycach. Sumaryczna zawartość analizowanych WWA sięgała 30 822 µg/kg. [www.ekoinfonet.gios.gov.pl].

We wcześniejszych badaniach, poza zakresem badań monitoringowych, analizowano zawartość WWA w osadach dennych z kanału Gliwickiego. Wykazano, że nagromadzona ilość zależała od odległości od portu w Gliwicach. Na początku tego odcinka sumaryczne stężenie WWA nie przekraczało 8 mg/kg. Na dalszym odcinku odnotowano wahania zawartości tych związków w osadach dennych, lecz nie przekraczające 2,5 mg/kg. Największą kumulację WWA odnotowano powyżej śluz co może świadczyć o okresowym usuwaniu tych składników wraz ze spustem wody. Ba-

dania zawartości WWA zaadsorbowanych na zawieszinach wnoszonych do zbiornika Dzierżno Duże wraz z wodami rzeki Kłodnicy wykazały znaczne większe stężenia. Stężenia poszczególnych węglowodorów sięgały 19 mg/kg (fluoranten). Sumaryczna zawartość badanych WWA była w zakresie od 42 do 147 mg/kg. W tabeli 2 przedstawiono zakresy stężeń poszczególnych węglowodorów [Kostecki 2003].

Z kolei badania osadów pobranych z jednej z zatok chińskich wykazały znacznie mniejszy poziom zanieczyszczenia tych matryc przez WWA. Sumaryczna zawartość WWA wahała się od 97 do 205 µg/kg sm. (średnio 148 µg/kg sm.). Znaczną część sumy WWA stanowiły węglowodory 4-pierścieniowe takie jak benzo(a)antracen, fluoranten oraz piren (tab. 2) [Hu 2011]. Stosun-

kowo wysokie stężenia WWA oznaczono także w osadach dennych zatoki Guanabara w Ameryce Południowej (Brazylia). Sumaryczna zawartość tych związków sięgała 35 mg/kg sm. Odnotowano znaczne wahania stężeń poszczególnych związków od granicy oznaczalności do 5 075 µg/kg sm. Na poziom zanieczyszczenia osadów dennych w tym rejonie miał wysoki stopień uprzemysłowienia. Szczególne znaczenie przypisuje się rafinerii i zakładom chemicznym, które są głównymi ogniskami zanieczyszczeń organicznych w wodach i osadach dennych na tym obszarze. Zakresy stężeń poszczególnych węglowodorów w osadach dennych pobranych w tym rejonie przedstawiono w tabeli 2 [Mao 2004]. Znacznie większe stężenia WWA oznaczono w osadach pochodzących z kanału zlokalizowanego we

włoskim mieście Trento. Zawartość tych związków wynosiła 2 800 mg/kg sm., w tym węglowodory wielkocząsteczkowe (najbardziej toksyczne) stanowiły 43% [Ferrarese 2008].

Pestycydy chloroorganiczne – biologicznie aktywne składniki pestycydów

Przykładowe badania, prowadzone w ramach monitoringu wód powierzchniowych, obejmujące analizę DDT wraz z metabolitami DDE i DDD, wykazały że średnie stężenie sumaryczne DDT i metabolitów w rzekach Wisły były w granicach od 20 do 63 ng/l, natomiast w dorzeczu Odry: w granicach od 13 do 28 ng/L. Przy ujściu Wisły sumaryczne stężenia DDT i metabolitów były znacznie mniejsze: w granicach od 0,12 do 0,84 ng/L. Ponadto wykryto obecność chlordanu i heptachloru,

Tabela 2. Zakresy stężeń WWA w zawieszinach wnoszonych do zbiornika Dzierżno Duże wraz z wodami rzeki Kłodnicy [Kostecki 2003, Hu 2011]

WWA	Zakres stężeń, µg/kg		
	[Kostecki 2003]	[Hu 2011]	[Mao 2004]
Naftalen	121 - 397	6 - 20	Do 196
Acenaftylen	585 - 3 682	Do 12	98 - 523
Acenaften	105 - 13 910	6 - 16	Do 190
Fluoren	179 - 19 195	4 - 18	Do 98
Fenantren	71 - 34 025	5 - 18	Do 929
Antracen	281 - 8 255	7 - 19	Do 422
Fluoranten	1330 - 26 032	10 - 26	Do 2027
Piren	466 - 19 722	8 - 25	Do 2196
Chryzen	559 - 113 60	7 - 17	Do 2660
Benzo(a)antracen	Do 8 319	8 - 25	Do 3230
Benzo(b+k)fluoranten	Do 13 860	bd.	bd.
Benzo(b)fluotranten	bd.	5 - 9	94 - 4465
Benzo(b)fluotranten	bd.	4 - 11	94 - 5075
Benzo(a)piren	27 - 2 449	Do 8	Do 5733
Benzo(ghi)perylene	Do 9 128	Do 8	Do 4655
Dibenzo(ah)antracen + Indeno(123cd)piren	26 - 7 452	bd.	bd.
Dibenzo(ah)antracen	bd.	Do 7	Do 3895
Indeno(123cd)piren	bd.	Do 8	Do 3125

bd. – brak danych, Do – oznacza od granicy oznaczalności do podanej wartości

a stężenia tych związków były w zakresie odpowiednio od 0,004 do 0,019 oraz od 0,02 do 0,020 ng/L. Znacznie większe (o dwa rzędy) wartości oznaczono w wodach dopływów Odry, gdzie sumaryczne stężenie DDT i metabolitów sięgało 218 ng/L [Praca zbiorowa 2003]. Badania monitoringowe osadów dennych dotyczące chlorowych pochodnych organicznych potwierdziły obecność takich składników pestycydów jakimi są substancje biologicznie aktywne w tych materiałach. Niektóre z nich zostały wycofane z użycia ponad 30 lat temu, a jednak przez cały ten okres są oznaczane w środowisku pozostałości tych związków i ich metabolity. Przykładowe dane z monitoringu osadów rzecznych pobranych w 2012 r. wskazują, że stężenie sumaryczne DDT i izomerów DDE, DDD było w szerokim zakresie: od 0,65 do 1502 µg/kg. W odróżnieniu do WWA, większe wartości stężeń tych związków oznaczano w osadach pobranych z rzeki Wisły i jej dorzecza w porównaniu z osadami pobranymi z rzeki i dopływów Odry. W osadach jeziornych natomiast stężenia tych związków nie przekraczały 157 µg/kg [www.gios.gov.pl]. Wyniki wcześniejszych badań wskazują, że maksymalna zawartość DDT była mniejsza (na poziomie 269 µg/kg) w osadach dennych pobranych w punktach poboru osadów rozmieszczonych na rzekach całego kraju. W tych badaniach zidentyfikowano także izomery DDT takie jak DDE i DDD oraz cztery pochodne HCH, endosulfan,

heptachlor. Ponadto w osadach dennych zidentyfikowano aldrynę w stężeniu sięgającym 2,5 µg/kg, dieldrynę – do 1,2 µg/kg, i endrynę – do 2,9 µg/kg. Autorzy publikacji podkreślają, że te związki występowały mimo, że preparaty pestycydowe zawierające ww. składniki aktywne były w Polsce stosowane przed 1978 r. W tabeli 3 przedstawiono wartości stężeń tych biologicznie aktywnych składników pestycydów [Bojakowska 2005]. Inne doniesienia natomiast podają, że stężenia DDT w zanieczyszczonych osadach dennych dopływów górnej Wisły dochodziły do 28 200 mg/kg. Jeszcze większe, bo sięgające 96 000 mg/kg, były stężenia malationu. Stężenia lindanu były na poziomie 9800 mg/kg sm. natomiast wody zawierały ww. związki w zakresie od 0,1 do 6 mg/L. Wyniki badań potwierdzają tezę o sorbowaniu się tych zanieczyszczeń na cząstkach stałych i kumulację pestycydów (także wycofanych z użycia) i zaleganiu w osadach dennych przez wiele lat. Sadecka podała, przytaczając wyniki badań innych autorów, że wyznaczono zależność pomiędzy stęże-

niem w wodach powierzchniowych a stężeniem w osadach dennych i tak: jeśli stężenie w wodach było w zakresie od 0,1 do 0,2 µg/L, to w osadach dennych oznaczano stężenia w granicach od 20 do 100 µg/L [Sadecka 2013]. Badania nad określeniem stężenia pestycydów wymienianych w Konwencji sztokholmskiej (aldryna, dieldryna, endryna, chlordan, DDT, heptachlor, mireks, toksafen, hesachlorobenzen) prowadzono już na początku lat dziewięćdziesiątych. Oznaczano stosunkowo wysokie wartości stężenia tych związków w osadach dennych w badanych rzekach. W osadach dennych rzeki Odry stężenie DDT i metabolitów sięgało 51 µg/kg sm., a stężenia α-HCH i δ-HCH – 42 µg/kg sm. Czterokrotnie większe było stężenie γ-HCH (lindanu) i dochodziło do 177 µg/kg sm. W porównaniu z wymienionymi metoksychlor DMDT występował w najmniejszym stężeniu (do 14 µg/kg sm.) [Praca zbiorowa 2004]. Badania zawartości pestycydów zaliczanych w konwencji sztokholmskiej prowadzono także w osadach dennych zbiornika Wrocławskiego. Zawartość al-

dryny i endryny wynosiła odpowiednio 0,32 i 0,54 µg/kg sm. O jeden rząd wielkości większa była zawartość DDT i heptachloru: 1,69 oraz 2,79 µg/kg sm. Najmniej było dieldryny gdyż stężenie średnie nie przekraczało 0,04 µg/kg sm. W tabeli 3 przedstawiono zbiorcze wyniki stężeń aktywnych składników pestycydów, wymienionych w konwencji sztokholmskiej w osadach dennych [Praca zbiorowa, 2003]. W grupie analizowanych pestycydów chloroorganicznych wymienionych w zakresie badań monitoringowych znalazły się także takie połączenia organiczne jak heksachlorocykloheksan HCH wraz z czterema izomerami oraz heksachlorobenzen HCB. Sumaryczna zawartość HCH w większości próbek osadów rzecznych była poniżej 2 µg/kg. Jednak były także punkty, z których pobrane osady zawierały bardzo wysokie ilości tych związków sięgające 71 µg/kg. Natomiast około 7-krotnie mniejsze było maksymalne stężenie sumaryczne HCH i izomerów w osadach jeziornych [www.gios.gov.pl]. We wcześniej opublikowanych doniesieniach dotyczących badań osadów dennych

Tabela 3. Stężenie wybranych biologicznie aktywnych składników pestycydów w osadach dennych [µg/kg] [Bojakowska 2005]

Lokalizacja punktów poboru osadów dennych	Aldryna	Lokalizacja punktów poboru osadów dennych	Dieldryna	Lokalizacja punktów poboru osadów dennych	DDT
Czarna Hańcza (Frącki)	2,5	Brynica (Sosnowiec)	1,2	Brda (Bydgoszcz)	269
Liwa (Biała Góra)	1,6	Jeziorka (Konstancin)	1,2	Wisła (Oświęcim)	117
Wierzyca (Gniew)	1,2	Bug (Kryłów)	1,0	Wisła (Tyniec)	45
Gwda (Ujście)	1,2	Odra (Chałupki)	1,5	Przemsza (Chełmek)	34
Ujście Wisły i Odry	10,3	Ujście Wisły i Odry	7,4	Ujście Wisły i Odry	2,4
Zbiornik Włocławski	0,322	Zbiornik Włocławski	0,042	Zbiornik Włocławski	1,692

pobranymi z rzeki Warty, Odry i Oławy analizowano siedem chloroorganicznych substancji aktywnych takich jak α - β -, γ -HCH, metabolity DDD, DDT, DDE oraz DMDT. W tym przypadku kumulację tych związków w osadach wyrażono poprzez wyznaczenie wartości współczynników podziału osady denne-woda. Wartości te były w zakresie od 1,3 do 4,1 L/kg sm., przy czym większe wartości wyznaczono w odniesieniu do osadów pobranych z rzeki Odry. Były to jednocześnie osady o największej zawartości związków organicznych. Współczynniki podziału w odniesieniu do ogólnego wskaźnika substancji organicznych jakim jest OWO był w zakresie od 3,7 do 5,1 L/kg OWO [Rodziewicz 2009].

Tabela 4. Zakresy stężeń oznaczonych PCB w osadach dennych rzeki Pilicy i zbiornika w Sulejowie, ng/kg sm. [Urbaniak 2012]

Kongenery non-orto	Zakres stężeń	Kongenery mono-orto	Zakres stężeń	Kongenery mono-orto	Zakres stężeń
PCB-77	0,01 - 0,27	PCB-105	0,72 - 5,83	PCB-156	0,04 - 1,60
PCB-81	0,53 - 5,88	PCB-114	0,10 - 0,72	PCB-157	0,02 - 0,38
PCB-126	0,02 - 0,17	PCB-118	1,08 - 9,46	PCB-167	0,07 - 0,65
PCB-169	do 0,09	PCB-123	do 1,90	PCB-189	0,04 - 0,16

Polichlorowane bifenyle oraz polichlorowane dibenzodioxyny/furany PCDD/PCDF

Badania monitoringowe dotyczące PCB wskazują, że w osadach dennych zgromadzonych w warstwie przydennej wód powierzchniowych związki te występują w znacznych stężeniach. Przykładowe wyniki badań jakie wykonano w 2012 r. na terenie kraju potwierdzają kumulację PCB w osadach, gdyż zawartość tych związków sięgała

487 $\mu\text{g}/\text{kg}$ i 44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ odpowiednio w osadach rzecznych i jeziornych. Największe stężenie tych związków odnotowano w próbkach osadów pobranych z rzeki Proсна w Popówku oraz z jeziora Karczemno [www.gios.gov.pl]. Wcześniejsze badania osadów dennych określające stężenie siedmiu kongenerów PCB wykazały, że największe stężenia tych związków były w osadach Odry na wysokości miejscowości Chałupki. Za-

wartość tych związków sięgała 84,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Oprócz osadów z Odry w Chałupkach osady pobrane w Dąbiu z rzeki Ner charakteryzowały się obecnością PCB na poziomie 24,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. W osadach pobranych z Morza Bałtyckiego, które badano w latach dziewięćdziesiątych, stężenie PCB wahało się od 10 do 1380 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [Bajakowska 2005]. Badania nad określeniem poziomu skażenia osadów dennych polichlorowanymi bifenylami prowadziła

UNI-EXPORT Instruments Polska



Agilent Technologies



NanoMEGAS
Advanced Tools for electron diffraction

MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

- Skaningowe mikroskopy elektronowe: wyposażone w katodę wolframową, LaB6 lub emisję polową
- Systemy FIB, litografia elektronowa
- Systemy SEM/FIB z działem plazmowym
- Zintegrowane systemy analityczne SEM TOF-SIMS
- Stoliki specjalne
- Detektory EDS, WDS, EBSD, EBIC, CL, BSE/CL, TE
- Modernizacja starszych urządzeń SEM i EDS
- Systemy automatycznej analizy orientacji ziaren i tworzenia map fazowych metodą precesji w TEM

ANALIZA MATERIAŁÓW POROWATYCH PROSZKÓW I PIANEK

- Analizatory sorpcji gazów i par cieczy
- Pomiar powierzchni właściwej (BET) i porowatości
- Porozymetry rtęciowe do pomiaru dystrybucji wielkości porów
- Płukometry helowe do pomiaru gęstości rzeczywistej ciał stałych i proszków
- Pomiar zawartości komórek otwartych i zamkniętych w sztywnych piankach

TECHNIKA PRÓŻNIOWA

- Pompy próżniowe (rotacyjne, bezolejowe typu scroll, turbomolekularne, dyfuzyjne i jonowe)
- Detektory helowe i kompletne stanowiska do testowania szczelności
- Głowice próżniowe i próżniomierze
- Kontrolery i mierniki przepływu gazów - MFC
- Spektrometry masowe, analizatory gazów: RGA, FTIR, NDIR
- Zawory i armatura próżniowa
- Dedykowane systemy próżniowe
- Regeneracja pomp próżniowych

CHARAKTERYZOWANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH ZAWIESIN, EMULSJI I PIAN

- Stabilność – wykrywanie i identyfikacja wszystkich rodzajów niestabilności: śmietankowanie, sedymentowanie, flokulacja, agregowanie, flotacja, demulgowanie
- Ocena właściwości lepko-sprężystych – płynięcie, smarowność, stabilność kształtu, żelowanie, czas relaksacji, stabilność

04-369 Warszawa, ul. Ludwika Kickiego 4A, lok. 50 www.uni-export.com.pl

Rosińska i Dąbrowska. Próbkę osadów pobierano ze zbiornika zaporowego w Poraju zlokalizowanego na górnym biegu rzeki Warty. Największe stężenia tych związków zidentyfikowano w pobliżu zrzutu ścieków przemysłowych, gdzie stężenia kongenerów PCB o kodach 28,52, 101, 118, 138, 153, 180 sięgały 726 µg/kg sm. [Rosińska 2008]. Badania zawartości wybranych kongenerów PCB w osadach dennych ze zbiornika wodnego w Sulejowie oraz z rzeki Pilicy prowadziła Urbaniak i współpracownicy. W tabeli 4 przedstawiono zakresy stężeń oznaczanych PCB [Urbaniak 2012].

Sumaryczne stężenie koplarnych bifenili było w granicach od 0,58 do 6,30 ng/kg sm., natomiast pozostałych badanych sięgało 20 ng/kg sm. Uwzględniając współczynniki toksyczności według WHO stężenie sumaryczne stężenie PCB było w zakresie od 0,11 do 0,96 ng TEQ/kg. Odpowiedni wybór miejsc poboru próbek ze zbiornika pozwolił na przeanalizowanie zmian stężeń badanych związków zgodnie z kierunkiem przepływu

wody. Zaobserwowano, że średni procentowy ubytek sumarycznej ilości PCB wynosił 29% (45% dla koplarnych i 25% dla mono-orto PCB) [Urbaniak 2012]. Zawartość PCB w wodach powierzchniowych i osadach dennych przebadano w 20 punktach pomiarowych zlokalizowanych na terenie Japonii przez Kim [Kim H.K. 2002]. W osadach dennych (warstwa powierzchniowa 0-2 cm) u wybrzeży Japonii oznaczano stężenie PCB w zakresie od 0,18 do 3,0 µg TEQ/kg [Hosomi 2003]. Znacznie większe stężenia PCB oznaczono w rzekach i osadach dennych w zatokach chińskich. Największa zawartość sięgała 150 mg/kg i była charakterystyczna dla osadów pobieranych z obszarów będących pod wpływem silnego oddziaływania antropogenicznego [Xing 2005].

Poziom skażenia środowiska wodnego przez polichlorowane dibenzodioxyny PCDD, polichlorowane dibenzofurany PCDF nie jest dokładnie poznany. Wyrzykowe badania przeprowadzone w 2002 r. wykazały, że w wodach ujściowych Wisły i Odry nie wykryto

dioksyn ani furanów. Natomiast zawartość sumaryczna tych związków w osadach dennych z tych samych miejsc sięgała 0,83 µg/kg sm. Spośród oznaczanych dioksyn, największa była zawartość oktachlorodibenzodioxyny i oktachlorodibenzofuranu, która wynosiła odpowiednio 0,79 i 0,20 µg/kg sm. W tych badaniach wykazano także, że dioksyny i furany gromadzą się w tkance tłuszczowej ryb butujących w tym środowisku. Sumaryczna zawartość dioksyn i furanów sięgała 0,645 µg w odniesieniu do kilograma tłuszczu [Praca zbiorowa 2003]. Urbaniak i współpracownicy oznaczali stężenie siedemnastu związków z grupy dioksyn i furanów w wodach powierzchniowych z terenu środkowej Polski. Sumaryczna zawartość tych związków była na podobnym poziomie: stężenie PCDD sięgało 728 pg/l i PCDF – 599 pg/L. Dominowały dioksyny i furany zawierające sześć, siedem i osiem atomów chloru [Urbaniak 2012]. Stężenia dioksyn w rzekach Anglii i Walii były na poziomie 6 ng/L (poniżej 0,08 ng TEQ/l). Bada-

nia nad określeniem stężenia dioksyn i furanów w osadach dennych ze zbiorników położonych na terenie środkowej Polski badali Urbaniak i współpracownicy [Urbaniak 2009]. Określono poziom stężenia siedmiu związków należących do dioksyn i dziesięciu – z grupy furanów. W osadach pobranych ze zbiornika Barycz na rzece Grabi, sumaryczna zawartość dioksyn sięgała 0,172 µg/kg sm., a furanów – 0,031 µg/kg sm. W osadach ze Zbiornika Staw Dolny na rzece Sokółka (prawy dopływ Wisły) stężenie sumaryczne dioksyn i furanów wynosiło odpowiednio 0,446 i 0,089 µg/kg sm. Stężenia sumaryczne dioksyn i furanów wyrażone wskaźnikiem WHO-TEQ wynosiły 2,3 oraz 7,9 ng/kg sm. odpowiednio dla zbiorników Barycz i Staw Dolny [Urbaniak 2009]. W Japonii prowadzono badania określające poziom zanieczyszczenia dioksynami, furanami oraz polichlorowanymi bifenylami osadów dennych w rejonie zatoki w pobliżu Tokio. Wyznaczono 11 punktów pomiarowych, w których pobierano osady denne z sześciu warstw



Nakładem Scholars' Press OmniScriptum GhhB & Co. KG ukazała się monografia **"Fizyczno-chemiczne przemiany mikrozanieczyszczeń organicznych"**.

Autorką jest **dr hab. inż. Maria Włodarczyk-Makuła prof. PCz.**

Do mikrozanieczyszczeń organicznych zalicza się: polichlorowane dibenzodioxyny PCDD, polichlorowane dibenzofurany PCDF, polichlorowane bifenyle PCB, składniki aktywne w środkach ochrony roślin (pestycydy, insektycydy), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA oraz substancje endokrynnie aktywne EDC (farmaceutyki, środki zapobiegające zapaleniu FRs, kosmetyki PCP). Opisano właściwości i trwałość tych związków w środowisku. Przedstawiono ogólnie metodykę ich oznaczania w wodach i ściekach. Opisano możliwości usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych w procesach fizyczno-chemicznych. Przegląd danych literaturowych uzupełniono wynikami badań własnych i współautorskich jakie przeprowadzono w tym zakresie: zaawansowane utlenianie, fotodegradacja, sorpcja oraz procesy filtracji membranowej.

Monografia jest dostępna na stronie www.scholars-press.com



położonych na głębokości od 0 do 50 cm: 0 – 2, 8 – 10, 18 – 20, 28 – 30, 38 – 40 oraz 48 – 50 cm. W osadach z powierzchniowej warstwy (0 – 2 cm) stężenia sumaryczne PCDD oraz PCDF wahały się w zakresie od 3,1 do 49 pg TEQ/g. Stężenie PCB wahało się w granicach od 0,18 do 3,0 pg TEQ/g. Wykazano, że dioksyny i furany w większości adsorbowane są na najmniejszej frakcji osadów. Ponad 90% tych związków zgromadzonych jest na cząstkach mniejszych od 75 μm . Na frakcji mniejszej od 5 μm było 40% ogólnej zawartości dioksyn, natomiast 52% na cząstkach o wielkości

od 5 do 75 μm . Stwierdzono, że głównym źródłem tych związków były herbicydy oraz depozycja tych związków z zanieczyszczonego powietrza. [Hosomi 2003]. Badania prowadzone w Stanach Zjednoczonych wykazały, że stężenia dioksyn i furanów w osadach dennych z jezior stopniowo wzrastały i uważa się, że były największe w latach siedemdziesiątych (1550 ng/kg). W drugiej dekadzie lat osiemdziesiątych nastąpiło obniżenie stężenia tych związków o prawie połowę. Badania prowadzone w Europie wykazały podobną tendencję wzrostu stężeń tych związków. Osady

denne z Bałtyku na początku lat osiemdziesiątych zawierały do 1,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dioksyn i furanów. Badania osadów ściekowych w Niemczech potwierdziły obecność PCDD oraz PCDF w ilościach sięgających 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$. W osadach przyrodniczo wykorzystywanych stężenia tych związków nie przekraczały 0,177 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [Biłtyk 2000].

Podsumowanie

Przedstawione wyniki prowadzone w ramach badań monitoringowych i innych są potwierdzeniem kumulacji WWA i związków chlorowco-organicznych nie tylko w wo-

dach lecz na zawiesinach oraz cząstkach osadów dennych. Stopień zanieczyszczenia osadów rzecznych jest zwykle większy niż osadów jeziornych. Jest to związane z większym ładunkiem wprowadzanym do rzek ze splotem powierzchniowym i ściekami w porównaniu do jezior. Ważnym czynnikiem jest lokalizacja punktów pomiarowych w odniesieniu do potencjalnych źródeł i infiltracja tych związków z obszarów zanieczyszczonych. Źródłem tych związków są także niedostatecznie oczyszczone ścieki wprowadzane do odbiorników oraz depozycja



z powietrza. Z kolei głównym źródłem chlorowcopochodnych organicznych będących składnikami pestycydów są spływy z pól, na których stosowano środki ochrony roślin. Kumulacja w osadach dennych jest wynikiem silnej adsorpcji węglowodorów i pochodnych organicznych, wynikającej z dużego powinowactwa do cząstek stałych. Wyraża się to wysokimi wartościami współczynnika podziału oktanol/woda. Znamienne jest to, że wiele z toksycznych preparatów zostało wycofanych z użycia kilkadziesiąt lat temu, mimo tego wciąż są obecne ich pozostałości i metabolity w środowisku. Zatem istotnym zagadnieniem jest podejmowanie działań ograniczających emisję tych składników do środowiska wodnego i rozwiązanie problemu unieszkodliwiania zanieczyszczonych osadów dennych. Jest to o tyle ważne, że związki nagromadzone w osadach nie są związane trwale z matrycą i w zmieniających się warunkach możliwe jest wtórne zanieczyszczenie wód.

Literatura

- [1] Biłyk A., Występowanie dioksyn i furanów w środowisku, *Ochrona Środowiska*, 2, 2000, 9-13
- [2] Bojakowska I., Gliwicz T., Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenylole w osadach rzek Polski, *Przegląd Geologiczny*, 8, 2005, 649-655
- [3] Ferrarese E., Andreattola G., Oprea I.A., Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 2008, 128-139
- [4] Hosomi M., Matsuo T., Dobashi S., Katou S., Abe H., Survey of dioxins in Tokyo Bay bottom sediment, *Marine Pollution Bulletin*, 47, 2003, 68-73
- [5] Hu N.J., Shi X.F., Huang P., Liu J.H., Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Laizhou Bay, Bohai Sea, China, *Environmental Earth Sciences*, 63, 2011, 121-133
- [6] Kim H.K., Masaki H., Matsumura T., Kamei T., Magara Y., Removal efficiency and homologous patterns of dioxins in drinking water treatment, *Water Research*, 36, 2002, 4861-4869
- [7] Kostecki M., Alokacja i przemiany wybranych zanieczyszczeń w zbiornikach zaporowych hydrowęzła rzeki Kłodnicy I kanale Gliwickim, *Wydawnictwo Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN*, Zabrze, 2003
- [8] Kowalczyk D., Świetlik R., Dojlido J.R., Zanieczyszczenie wód powierzchniowych wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi w zlewni rzeki Radomki, *Mikrozanieczyszczenia w środowisku w świetle przepisów UE*, Konferencje 39, *Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej*, Częstochowa 2000, 60-66
- [9] Kułakowski P., Substancje priorytetowe i inne zanieczyszczające w środowisku wodnym, *WIOŚ Tarnów*, 2009, www.wios.tarnow.pl
- [10] Mao A., Coraluppi E., Manente S., Cella A., Manca D., Bottos D., Cecchin A., Perin G., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in Guanabara bay's sediment Rio de Janeiro, Brazil, 9th FECS Conference on Chemistry and Environment, Bordeaux, 2004
- [11] Praca zbiorowa, *Trwałe zanieczyszczenia organiczne*, Tom I, Ocena sytuacji w Polsce, Dział Wydawnictw Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 2003
- [12] Praca zbiorowa, *Trwałe zanieczyszczenia organiczne*, Tom II, Kierunki działań, Dział Wydawnictw Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 2004
- [13] Raport o stanie środowiska w Polsce 2009. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2010
- [14] Rodziewicz M., Brzozowska A., Sorption of polychlorinated organic compounds on river sediments, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2B, 2009, 139-142
- [15] Rosińska A., Dąbrowska L., PCB i metale ciężkie w osadach dnnych zbiornika zaporowego w Poraju, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 4, 2008, 455-469
- [16] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (Dz.U. Nr 258, poz. 1550, 2011)
- [17] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. Nr 162, poz. 1008, 2008, Dz.U. Nr 257, poz. 1545, 2011)
- [18] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony [Dz. U. 2002 Nr 55 poz. 498]
- [19] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 401/2009 z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie Europejskiej Agencji Środowiska oraz Europejskiej Sieci Informacji i Obserwacji Środowiska (Dz. Urz. UE L 126 z 21.05.2009, str. 13)
- [20] Sadecka Z., Toksyczność w w procesie beztlenowej stabilizacji komunalnych osadów ściekowych, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, Nr 105, 2013
- [21] Urbaniak M., Kiedrzyńska E., Zalewski M., The role of a lowland reservoir in the transport of micropollutants, nutrients and the suspended particulate matter along the river continuum, *Hydrology Research*, 434, 2012, 400-411
- [22] Urbaniak M., Zieliński M., Wesolowski W., Zalewski M., Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) compounds in sediments of two shallow reservoirs in central Poland, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 35, 2, 2009, 125-132
- [23] Ustawa z dnia 20 lipca 1991 r. o Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska (Dz.U. 1991 Nr 77 poz. 335)
- [24] www.ekoinfonet.gios.gov.pl
- [25] www.gios.gov.pl
- [26] Xing Y., Lu Y., Dawson R.W., Shi Y., Zhang H., Wang T., Liu W., Ren H. A spatial temporal assessment of pollution from PCBs in China, *Chemosphere*, 6, 2005, 731-739

* *Prof. Maria Włodarczyk-Makuła, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska, e-mail: mwm@is.pcz.czest.pl*