

## DDT I JEGO METABOLITY W POWIERZCHNIOWYCH OSADACH JEZIOR I RZEK POLSKI

### DDT AND ITS METABOLITES IN SURFACE SEDIMENTS OF LAKES AND RIVERS OF POLAND

IZABELA BOJAKOWSKA<sup>1</sup>, MARZENA STASIUK<sup>1</sup>, JOLANTA GAŚSIOR<sup>1</sup>

**Abstrakt.** W 300 próbkach osadów rzecznych i 150 próbkach osadów jeziornych pobranych z obszaru Polski oznaczono zawartość p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD metodą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów (GC-ECD). W osadach rzecznych maksymalna zawartość p,p'-DDT wynosiła 2780 µg/kg, p,p'-DDD – 913 µg/kg, a p,p'-DDE – 298 µg/kg. Obecność p,p'-DDT stwierdzono w 38,9%, p,p'-DDE – 90,0%, a p,p'-DDD – 78,4% próbek. Stosunek p,p'-DDD/p,p'-DDT w osadach rzecznych wahał się od 0,08 do 46,3, a stosunek p,p'-DDE/p,p'-DDT mieścił się w zakresie 0,04–24,7. W osadach jeziornych zawartość p,p'-DDT odnotowano do 4,7 µg/kg, p,p'-DDE – 63,5 µg/kg, a p,p'-DDD – 70,1 µg/kg. Obecność p,p'-DDT stwierdzono w 36% próbek, p,p'-DDD w 96,67%, a metabolit p,p'-DDE we wszystkich próbkach. Stosunek p,p'-DDD/p,p'-DDT w osadach jeziornych wahał się od 0,4 do 112,2, a stosunek p,p'-DDE/p,p'-DDT – od 0,2 do 163,8. W osadach jeziornych stwierdzono wysoką korelację zawartości związków z grupy DDT z zawartością Cd, Hg, Zn i Pb oraz znaczącą korelację z zawartością fosforu i siarki, podczas gdy w osadach rzecznych stwierdzono tylko bardzo słabą korelację z TOC.

**Słowa kluczowe:** pestycydy chloroorganiczne, osady rzeczne, osady jeziorne.

**Abstract.** The contents of p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD were determined in 300 samples of river sediments and 150 samples of lake sediments, collected from the whole area of Poland, by using the GC-ECD method. In river sediments the maximum contents were as follows: p,p'-DDT – 2780 µg/kg, p,p'-DDD – 913 µg/kg, and p,p'-DDE – 298 µg/kg. The presence of p,p'-DDT was detected in 38.9% of the samples, p,p'-DDE – in 90.0%, and p,p'-DDD – in 78.4%. The ratio of p,p'-DDD/p,p'-DDT in river sediments ranged from 0.08 to 46.3, and the ratio of p,p'-DDE/p,p'-DDT was in the range of 0.04–24.7. In the lake sediments the contents of p,p'-DDT ranged up to 4.7 µg/kg, p,p'-DDE – up to 63.5 µg/kg, and p,p'-DDD – up to 70.1 µg/kg. The presence of p,p'-DDT was detected in 36% of the samples, p,p'-DDD – in 96.67%, and the metabolite p,p'-DDE – in all samples. The ratio of p,p'-DDD/p,p'-DDT in lake sediments ranged from 0.4 to 112.2, and the ratio of p,p'-DDE/p,p'-DDT was in the range of 0.2–163.8. In the lake sediments, a high correlation of the contents of DDTs with the concentrations of Cd, Hg, Pb and Zn, and a significant correlation with the phosphorus and sulphur content were found. In the river sediments, a weak correlation with the TOC content is the only one noticed.

**Key words:** chlorinated pesticides, river sediments, lake sediments.

## WSTĘP

Pestycydy chloroorganiczne wykorzystywane przez kilkadziesiąt lat do usuwania i niszczenia chwastów, do zwalczania pasożytów, a także do ograniczania strat plodów rolnych podczas ich magazynowania powodowały również niekorzystne następstwa w środowisku (Ramamoorthy, Rama-

moorthy, 1997). Wiele spośród tych związków, ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie na organizmy zwierzęce i bardzo małą podatność na degradację w środowisku, w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych zostało wycofanych z produkcji i użycia w większości krajów. Jednakże są

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: izabela.bojakowska@pgi.gov.pl, marzena.stasiuk@pgi.gov.pl, jolanta.gasior@pgi.gov.pl

one nadal produkowane i stosowane w krajach rozwijających się. Ze względu na właściwości fizyczne pestycydów chloroorganicznych (wysoka prężność par), stosunkowo łatwo część preparatów zastosowanych na polach uprawnych i plantacjach w krajach tropikalnych, zwłaszcza na gleby o bardzo niskiej zawartości materii organicznej i poddanych silnej radiacji słońca, przedostaje się do atmosfery i transportowana wraz z masami powietrza w kierunku biegunów trafia z opadami atmosferycznymi do gleb strefy umiarkowanej (Ramamoorthy, Ramamoorthy, 1997; Gryniewicz i in., 2003; Shen i in., 2005). Z grupy pestycydów chloroorganicznych największy problem stanowią pozostałości DDT i jego metabolity (p,p'-DDE, p,p'-DDD), stereoizomery heksachlorocykloheksanu ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH) oraz heptachlor, aldryna i dieldryna.

DDT, czyli dichlorodifenylotrichloroetan, po raz pierwszy został zsyntezowany przez austriackiego chemika Othmara Zeidlera w roku 1874, ale jego właściwości owadobójcze zostały odkryte dopiero w roku 1948 przez szwajcarskiego chemika Paula Müllera. Wykorzystywanie DDT, jednego z najlepszych środków owadobójczych, rozpoczęło się na szeroką skalę pod koniec lat czterdziestych XX wieku. DDT jest pestycydem do tej pory używanym w niektórych krajach jako środek w walce przeciwko malarii, ze względu na jego wysoką skuteczność i niską cenę w stosunku do innych preparatów. Preparaty handlowe DDT były mieszaniną izomerów, z których p,p'-DDT stanowił około 70%. Głównymi metabolitami powstającymi podczas rozkładu p,p'-DDT są p,p'-DDE i p,p'-DDD.

DDT i jego metabolity, jak większość zanieczyszczeń organicznych trafiających do wód powierzchniowych, jest zatrzymywana w osadach gromadzących się na dnie rzek i jezior. DDT i jego produkty rozkładu, podobnie jak inne trwałe zanieczyszczenia organiczne, w osadach są najczęściej związane z materią organiczną. Źródłem zanieczyszczenia osadów przez DDT jest przede wszystkim spływ powierzchniowy z terenów rolniczych i osiedlowych oraz depozycja z atmosfery, a w przypadku niektórych jezior i rzek ogniskiem zanieczyszczenia może być również odprowadzanie ścieków, infiltracja odcieków ze składowisk odpadów i wylewisk zlokalizowanych w pobliżu, korozja sprzętu pływa-

jącego, pokrytego farbami zawierającymi DDT (Ramamoorthy, Ramamoorthy, 1997; Lin i in., 2009; Hu i in., 2010). We współczesnych osadach wodnych zawartość DDT osiąga niekiedy nawet kilkaset tysięcy  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , np. w osadach niektórych portów; na ogół jednak w zanieczyszczonych osadach zawartość tych związków nie przekracza 1 tysiąca  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Obecność DDT (kilka-, kilkadziesiąt  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) we współczesnych osadach jest stwierdzana powszechnie, nawet w osadach jezior wysokogórskich (Grimalt i in., 2004). Na ogół wysokie zawartości DDT i jego metabolitów są stwierdzane w osadach datowanych na lata pięćdziesiąte. Zaobserwowano, że w osadach jezior położonych w pobliżu obszarów zamieszkałych maksymalna zawartość DDT występowała w osadach datowanych na lata pięćdziesiąte, podczas gdy w jeziorach położonych z dala od terenów zagospodarowanych przez człowieka maksymalna zawartość DDT była odnotowywana w osadach datowanych na lata siedemdziesiąte (Rawn i in., 2001). Duży zakres zmienności w osadach wykazuje także wartość stosunku DDT do jego metabolitów. Niska wartość DDT/(DDE+DDD), poniżej jednego, wskazuje na bliskie sąsiedztwo źródła zanieczyszczenia i stosunkowo niedawne zastosowanie tego preparatu.

W pracy wykorzystano wyniki uzyskane w 2009 roku podczas badań monitoringowych prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Badania osadów wodnych rzek i jezior są wykonywane w ramach podsystemu PMS – „Monitoring jakości śródlądowych wód powierzchniowych” i obejmują określenie zawartości metali ciężkich i wybranych szkodliwych związków organicznych w osadach powstających współcześnie w rzekach i jeziorach na obszarze kraju. Punkty obserwacyjne na rzekach są zlokalizowane: na zamknięciu zlewni, przy ujściach rzek dłuższych niż 60 km na zamknięciu zlewni, przy ujściach rzek krótszych niż 60 km, jeśli są odprowadzane do nich ścieki z dużych ośrodków miejskich lub zakładów przemysłowych, w punktach rozmieszczonych wzdłuż biegu rzek dłuższych niż 100 km, poniżej dużych miast lub miast, w których są zlokalizowane zakłady przemysłowe oraz na kilku rzekach wpływających lub wypływających z terytorium Polski. Osady jeziorne są pobierane cyklicznie spośród jezior należących do sieci regionalnej monitoringu.

## ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Do badań pobrano próbki powierzchniowych osadów rzecznych i jeziornych. Z rzek pobrano 300 próbek, a z jezior 150 próbek. Próbkę aluwii pobierano czerpakiem ze strefy brzegowej koryt rzecznych, z przeciwnej strony do nurtu, w miejscach, gdzie tworzący się osad charakteryzuje się większą zawartością frakcji mułkowo-ilastej. Każda próbka była uśrednioną próbką z czterech – pięciu pobrań na odcinku około 50 m. Próbkę osadów jeziornych pobrano próbkiem Van Veen'a z głęboczków jezior. Każda próbka osadu była uśredniana z trzech niezależnych pobrań, z jednego lub różnych głęboczków jeziora.

Oznaczenia zawartości pestycydów chloroorganicznych: p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT w osadach wykonano w ekstraktach uzyskanych po ekstrakcji próbek mieszaniną heksan/acetone. Po odsiarczeniu, ekstrakty oczyszczono od związków polarnych metodą chromatografii kolumnowej (Florisil). Oznaczenia wykonano przy zastosowaniu chromatografu gazowego 6890N z detektorem wychwytu elektronów GC-ECD firmy Agilent Technologies. Rozdzielenie oznaczanych związków wykonano w kolumnie kapilarnej HP-5 (długość 30m, średnica 0,32 mm, film 0,25 $\mu\text{m}$  (5%)-difenyl-(95%)-dimetylopolisiloksanu), stosując programowanie tem-

peratury: od 110 do 140°C z przyrostem 30°C/min, z przyrostem 2°C/min do 170°C, izoterma przez 10 min, do 240°C z przyrostem 2°C/min, do 300°C z przyrostem 10°C/min. Granica oznaczalności dla p,p'-DDE i p,p'-DDD wynosiła 0,1 µg/kg i dla p,p'-DDT – 0,5 µg/kg.

W próbkach oznaczono także zawartości wybranych pierwiastków śladowych: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn oraz pierwiastków wchodzących w skład faz: Ca, Mg, Fe,

Mn, P, S i C<sub>org</sub>. Oznaczenia pierwiastków wykonano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES) z roztworów uzyskanych po roztworzeniu próbek osadów wodą królewską. Oznaczenia zawartości rtęci wykonano z próbki stałej metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) z zateżaniem na amalgatorze, a oznaczenia zawartości węgla organicznego (TOC) metodą kulometrycznego miareczkowania, także z próbki stałej.

## WYNIKI I DISKUSJA

W osadach rzecznych maksymalna zawartość p,p'-DDT wynosiła 2780 µg/kg, p,p'-DDD – 913 µg/kg, a p,p'-DDE – 248 µg/kg (tab. 1). Obecność p,p'-DDT stwierdzono w 117 próbkach (38,9% wszystkich zbadanych osadów rzecznych). Jego bardzo wysoką zawartością charakteryzowały się w kilku miejscach osady górnej Wisły, a także osady Przemśły (tab. 2). Wysoką zawartość DDT stwierdzono również w osadach Pilawy, Zimnicy w Dłużycach, Neru, Brynicy oraz Łabuńki. Metabolit p,p'-DDE był obecny w 271 zbadanych osadach (90% próbek). Najwięcej tego metabolitu zawierały osady pobrane z Wisły w Grabiach – 248 µg/kg oraz Przemśły w Jeleniu – 163 µg/kg. Zawartością powyżej 10 µg/kg charakteryzowały się osady Pilawy, Jeziorki, Brynicy oraz Mlecznej. Metabolit p,p'-DDD obecny był w 236 próbkach (78,4% próbek). Bardzo dużą koncentrację tego metabolitu wykryto, podobnie jak w przypadku DDT i DDE, w osadach nagromadzonych w Wiśle w Grabiach, które zawierały 913 µg/kg p,p'-DDD. Bardzo wysoką zawartością tego związku charakteryzowały się także osady Przemśły pobrane w Jeleniu – 340 µg/kg. Zawartość p,p'-DDD powyżej 30,0 µg/kg stwierdzono w osadach pobranych z Wisły w Jankowicach, Neru w Podłężu i Lutomińsku, Jeziorki, Pilawy, Brynicy oraz Przemśły w Chełmku. W większości próbek zawartość sumy DDT+DDE+DDD nie przekracza 5 µg/kg (fig. 1).

Zawartości DDT i jego metabolitów w osadach nagromadzonych w Wiśle w Grabiach oraz Przemśły w Jeleniu są bardzo wysokie i są porównywalne z zawartościami tych związków w zanieczyszczonych osadach zatoki Newark Bay w Kanadzie (Gillis i in., 1995). Na ogół osady rzeczne charakteryzują się niższymi zawartościami tych pestycydów niż osady morskie (Hu i in., 2010). W osadach rzecznych zawartość DDT i jego metabolitów najczęściej nie przekracza 100 µg/kg (Ding i in., 2005; Sibali i in., 2009).

W osadach jeziornych maksymalna zawartość p,p'-DDT wynosiła 4,7 µg/kg, p,p'-DDE – 63,5 µg/kg, a p,p'-DDD – 70,1 µg/kg (tab. 3). Obecność p,p'-DDT stwierdzono w 54 próbkach (36% zbadanych próbek). Najwięcej p,p'-DDT zawierały osady Jeziora Człuchowskiego w woj. pomorskim oraz jeziora Jegocin (woj. warmińsko-mazurskie) (tab. 4). Metabolit p,p'-DDE obecny był we wszystkich zbadanych osadach. Najwięcej zawierały go osady Jeziora Człuchowskiego

(63,5 µg/kg). Zawartością wyższą od 30 µg/kg charakteryzowały się osady jezior: Trzesiecko (woj. zachodniopomorskie), Dąbrowa Wielka (woj. warmińsko-mazurskie), Zbęchy, Mórka oraz Jeziora Gorzuchowskiego (woj. wielkopolskie). Metabolit p,p'-DDD był obecny prawie we wszystkich próbkach (96,67% zbadanych próbek). Jego wysoką zawartość stwierdzono nie tylko w jeziorach wymienionych powyżej, ale także w jeziorach: Lubiąż (woj. lubuskie), Pełcz (woj. zachodniopomorskie) i Śremskie (woj. wielkopolskie) (tab. 4).

Stwierdzono zróżnicowanie w występowaniu DDT i jego metabolitów w osadach rzecznych i jeziornych. Obecność DDT lub jego metabolitów wykryto we wszystkich próbkach osadów jeziornych, zaś ich występowanie w osadach rzecznych odnotowano w ok. 90% zbadanych próbek. Zaobserwowano, że maksymalne zawartości tych związków w osadach rzecznych (3941 µg/kg) były znacznie wyższe w porównaniu z osadami jeziornymi (138 µg/kg). Jednakże przeciętna zawartość (średnia geometryczna i mediana) w osadach jezior (odpowiednio 9,2 i 11,2 µg/kg) była wyższa niż w osadach rzek (odpowiednio 1,9 i 1,4 µg/kg). W większości zbadanych próbek osadów rzecznych zawartość sumy oznaczanych związków nie przekraczała 5 µg/kg, a w osadach jezior 40 µg/kg (fig. 1).

Stwierdzono także zróżnicowanie w zakresie wartości stosunku p,p'-DDD/p,p'-DDT i p,p'-DDE/p,p'-DDT w osadach rzecznych i jeziornych. Stosunek p,p'-DDD/p,p'-DDT w osadach rzecznych wahał się od 0,08 do 46,3, a wartość stosunku p,p'-DDE/p,p'-DDT była w zakresie 0,04–24,7, zaś w osadach jeziornych stosunek p,p'-DDD/p,p'-DDT zmieniał się od 0,2 do 163,6, a wartość stosunku p,p'-DDE/p,p'-DDT była w przedziale 0,4–111,2. W większości zbadanych osadów rzecznych wartość stosunku (DDD+DDE)/DDT nie przekraczała 5,0, podczas gdy w osadach jeziornych wartości te były znacznie wyższe (fig. 1). Wysoka wartość stosunku (DDD+DDE)/DDT wskazuje na odległą drogę transportu tych związków do osadu lub dawne zastosowanie preparatów zawierających DDT. Niskie wartości, poniżej 1, świadczą o bliskim ognisku zanieczyszczenia i względnie niedawnym wprowadzeniu tych związków do środowiska. W większości próbek osadów rzecznych o wysokich zawartościach związków z grupy DDT stosunek p,p'-DDD/p,p'-DDT i p,p'-DDE/p,p'-DDT był bardzo niski, podczas gdy osady

jeziorne o stosunkowo wysokich zawartościach związków grupy DDT charakteryzowały się wysokimi stosunkami  $p,p'$ -DDD/ $p,p'$ -DDT i  $p,p'$ -DDE/ $p,p'$ -DDT.

W osadach wodnych zanieczyszczenia organiczne są związane przede wszystkim z materią organiczną. W zbadanych osadach jeziornych i rzecznych nie stwierdzono znaczącej korelacji między zawartością DDT i jego metabolitów a zawartością materii organicznej. Wartości stosunku  $(\text{DDT}+\text{DDE}+\text{DDD})/\text{TOC}$  w osadach obu typów były zbliżone i najczęściej nie przekraczały  $5 \cdot 10^{-7}$  (fig. 1). Wysokie wartości tego stosunku były najczęściej obserwowane w próbkach charakteryzujących się podwyższoną zawartością DDT i jego metabolitów.

W osadach jeziornych stwierdzono znacznie częstsze niż w osadach rzecznych występowanie metabolitów DDT, w ilościach negatywnie oddziałujących na organizmy bytujące w osadach (MacDonald i in., 1996). W osadach rzecznych zawartość  $p,p'$ -DDE wyższą od wartości PEL (*probable effect level* – 6,75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) stwierdzono w 14 próbkach (4,7% próbek),  $p,p'$ -DDD (8,51  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) – w 18 próbkach (6%),  $p,p'$ -DDT (4,77  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) – w 23 próbkach (7,6%), w osadach jeziornych zawartość  $p,p'$ -DDE wyższą od wartości PEL stwierdzono w 75 próbkach (50%), a zawartość  $p,p'$ -DDD wyższą od wartości PEL – w 29 próbkach (19% próbek).

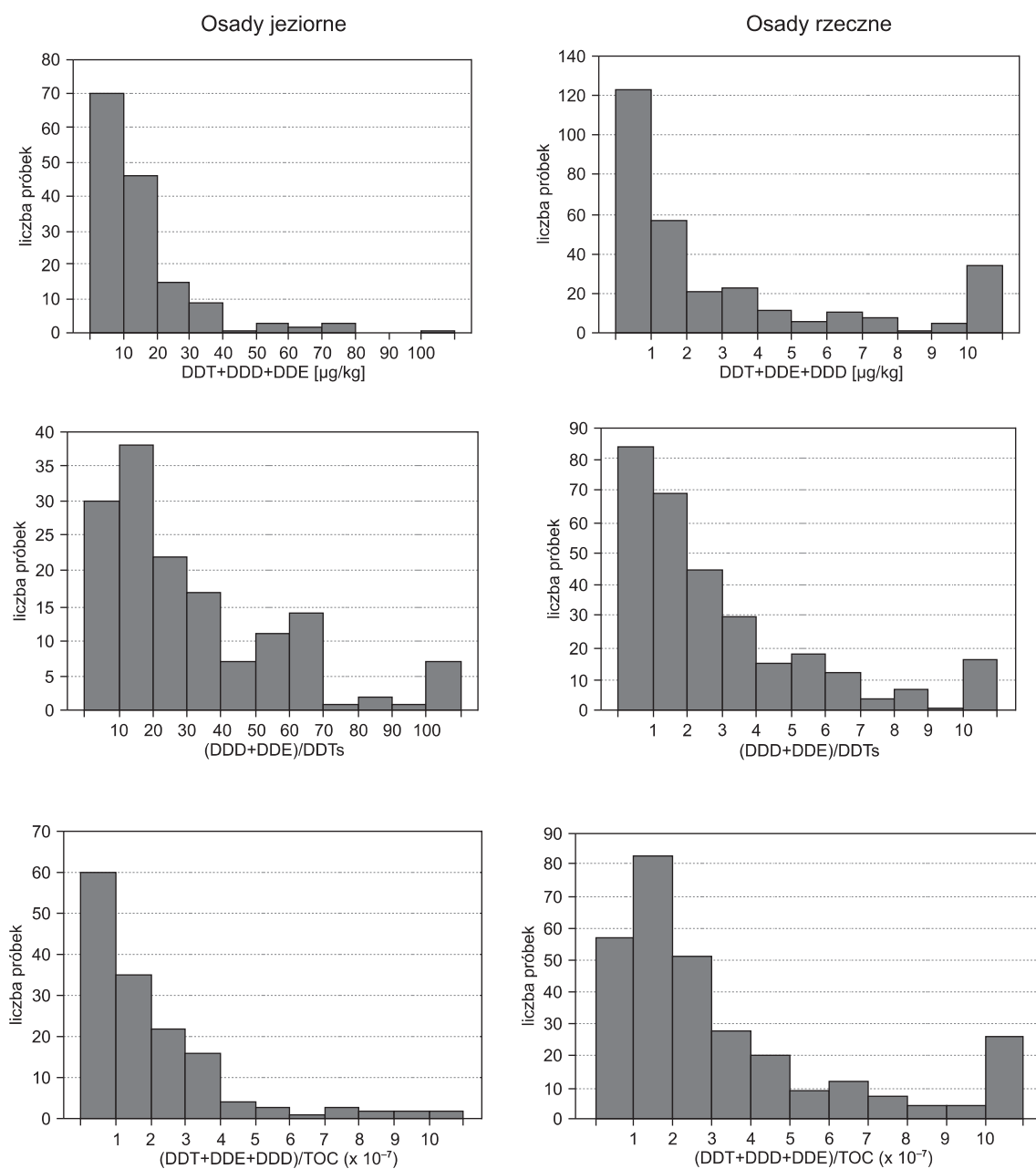


Fig. 1. Histogramy zawartości DDT w osadach rzecznych i jeziornych Polski

Histograms of the DDT contents in river and lake sediments of Poland

Tabela 1

**Parametry statystyczne zawartości DDT i jego metabolitów w osadach rzecznych [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]**

Statistical parameters of the contents of DDT and its metabolites in river sediments [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]

Pestycyd	Średnia	Średnia geometryczna	Mediana	Minimum	Maksimum
p,p'-DDE	3,0	0,6	0,5	<0,1	248
p,p'-DDD	6,4	0,5	0,4	<0,1	913
p,p'-DDT	14,1	0,6	<0,5	<0,5	2780
$\Sigma$ DDT	23,5	1,9	1,4	<0,7	3941
DDE/DDT	1,8	1,1	1,2	0,04	24,7
DDD/DDT	1,5	0,8	0,8	0,08	46,3
(DDD+DDE)/ $\Sigma$ DDT	3,4	2,0	2,0	0,25	71,0
TOC [%]	1,29	0,78	0,76	0,05	9,04
$\Sigma$ DDT/TOC $\cdot 10^{-7}$	9,3	2,4	2,3	0,08	1173

Tabela 3

**Parametry statystyczne zawartości DDT i jego metabolitów w osadach jeziornych [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]**

Statistical parameters of the content of DDT and its metabolites in lake sediments [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]

Pestycyd	Średnia	Średnia geometryczna	Mediana	Minimum	Maksimum
p,p'-DDE	8,9	5,5	7,0	0,1	63,5
p,p'-DDD	6,2	2,6	3,3	<0,1	70,1
p,p'-DDT	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4,7
$\Sigma$ DDT	15,7	9,2	11,2	0,4	138,3
DDE/DDT	21,1	13,8	15,3	0,4	111,2
DDD/DDT	13,0	6,5	7,6	0,2	163,6
(DDE+DDD)/DDT	34,1	21,1	24,7	0,6	274,8
TOC [%]	9,09	7,54	7,80	0,53	27,20
DDTs/TOC $\cdot 10^{-7}$	2,1	1,2	1,4	0,03	13,5

Tabela 2

**Zawartość DDT i jego metabolitów w osadach wybranych rzek [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]**

The content of DDT and its metabolites in sediments of selected rivers [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]

Rzeka	Lokalizacja	Województwo	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT
Pilawa	Świdnica	dolnośląskie	53	39	64
Bystrzyca	Wrocław-Leśnica		7,6	17	16
Zimnica	Dłuzyce		8	16	61
Odra	Brzeg Dolny		6,6	11	1,6
Wisła	Piotrawin	lubelskie	3,5	11	2
Łabuńka	Wysokie		4,4	3,5	28,6
Ner	Podłęże	łódzkie	7	50	19
Ner	Lutomiersk		7,8	33	58
Wisła	Grabie	małopolskie	248	913	2780
Wisła	Jankowice		9,7	56	28
Wisła	Oświęcim		1,9	8,4	10
Jeziorka	Obórki	mazowieckie	25	46	1
Mleczna	Owadów		11	14	4,1
Wisła	Gliny Małe	podkarpackie	2,3	8,3	14
Przemsza	Jeleń		163	340	766
Brynica	Sosnowiec		16	33	39
Przemsza	Chełmek		9,3	33	41
Wisła	Opatowiec	świętokrzyskie	3,4	19	89
Warta	Dobrow	wielkopolskie	9,9	10	1,1

Tabela 4

**Zawartość DDT i jego metabolitów w osadach wybranych jezior [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]**

The content of DDT and its metabolites in sediments of selected lakes [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]

Jezioro	Województwo	p,p'-DDT	p,p'-DDE	p,p'-DDD
Niskie Brodno	kujawsko-pomorskie	1,7	17,8	11,9
Kornatowskie		<0,5	16,5	4,8
Łąkie		<0,5	15,3	11,2
Lubińskie		1,8	15	14
Rogóźno	lubelskie	0,6	17,8	19,1
Lubiąż	lubuskie	1,3	28,3	41,5
Chycina		0,6	14,7	18,3
Białe	mazowieckie	<0,5	26,2	23,6
Człuchowskie	podlaskie	4,7	63,5	70,1
Wierzysko		<0,5	21	9,2
Głębokie		0,7	19,5	16,8
Dąbrowa Wielka		warmińsko-mazurskie	2	34,5
Jegocin	2,9		1,4	1,8
Zbęczny	wielkopolskie	0,8	34,5	23
Mórka		0,7	33,2	37
Gorzuchowskie		1,3	30,5	14,5
Śremskie		0,8	24,7	30,6
Chrzypskie		1	16,7	21,2
Pniewskie		<0,5	16	13,2
Niepruszewskie		0,6	15,8	4,9
Trzesiecko		zachodniopomorskie	1,8	36,9
Pełcz	<0,5		27,8	40,9
Myśliborskie	0,7		15,9	9,4

Tabela 5

**Średnie geometryczne zawartości trwałych zanieczyszczeń organicznych w osadach [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]**

Geometric means of persistent organic pollutants in river and lake sediments from individual voivodeships [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]

Województwo	p,p'-DDT	p,p'-DDE	p,p'-DDD	Suma DDT
Rzeki				
Dolnośląskie (n = 28)	1,3	1,1	1,1	3,9
Kujawsko-pomorskie (n = 17)	0,9	0,6	0,7	2,4
Lubelskie (n = 20)	1,2	0,6	0,6	2,8
Lubuskie (n = 18)	0,6	0,5	0,6	1,9
Łódzkie (n = 21)	0,7	0,6	0,8	2,4
Małopolskie (n = 24)	1,2	0,9	1,2	3,8
Mazowieckie (n = 34)	0,4	0,3	0,4	1,2
Opolskie (n = 12)	0,7	0,4	0,7	2,0
Podkarpackie (n = 25)	0,7	0,5	0,5	1,8
Podlaskie (n = 12)	0,2	0,1	0,3	0,7
Pomorskie (n = 9)	0,2	0,3	0,3	0,9
Śląskie (n = 22)	1,1	1,0	0,8	3,2
Świętokrzyskie (n = 9)	0,6	0,6	0,8	2,4
Warmińsko-mazurskie (n = 12)	0,3	0,2	0,3	0,9
Wielkopolskie (n = 21)	0,4	0,3	0,3	1,2
Zachodniopomorskie (n = 17)	0,2	0,2	0,4	0,8
Jeziora				
Kujawsko-pomorskie (n = 16)	0,4	5,5	2,3	8,9
Lubelskie (n = 16)	0,3	2,6	0,9	4,3
Lubuskie (n = 15)	0,5	4,7	2,8	8,6
Mazowieckie (n = 10)	0,4	6,9	3,5	11,8
Podlaskie (n = 15)	0,3	3,8	1,4	5,8
Pomorskie (n = 18)	0,4	6,7	3,5	11,1
Warmińsko-mazurskie (n = 23)	0,4	5,3	2,5	8,9
Wielkopolskie (n = 22)	0,4	10,7	6,0	17,8
Zachodniopomorskie (n = 15)	0,5	5,8	2,8	9,8

Jednakże przy uwzględnieniu innych wartości granicznych wyznaczonych dla osadów jako szkodliwe dla organizmów bytujących w wodach powierzchniowych, np. PEC (*probable effect concentration*) (Ingersoll i in., 2001), przekroczenie stężenia DDD stwierdzono w 6% próbek osadów jeziornych i 3% osadów rzecznych, zawartości DDE – odpowiednio w 4% i 1% próbek, a dla DDT tylko w 1,7% zbadanych osadów rzecznych.

Analiza średnich zawartości DDT w osadach w układzie wojewódzkim wskazuje, że w osadach rzek województw dolnośląskiego, małopolskiego i śląskiego występują znacznie podwyższone zawartości pestycydów z grupy DDT,

a w osadach jezior zwraca uwagę znacznie wyższą średnią zawartość DDT w osadach jezior woj. wielkopolskiego (tab. 5). Najmniej tych pestycydów zawierają osady jezior woj. lubelskiego i podlaskiego.

W osadach jeziornych stwierdzono wysoką korelację zawartości związków z grupy DDT z zawartością Cd, Hg, Zn i Pb oraz znaczącą korelację z zawartością fosforu i siarki, pierwiastków, których podwyższone zawartości w osadach spowodowane są czynnikiem antropogenicznym. W osadach rzecznych nie odnotowano korelacji między zawartością pierwiastków głównych i śladowych, poza bardzo słabą korelacją z TOC.

## WNIOSKI

1. W osadach rzecznych maksymalna zawartość p,p'-DDT wynosiła 2780 µg/kg, p,p'-DDD – 913 µg/kg, a p,p'-DDE – 298 µg/kg, zaś w osadach jeziornych p,p'-DDT odnotowano do 4,7 µg/kg, p,p'-DDE – do 63,5 µg/kg, a p,p'-DDD – do 70,1 µg/kg.

2. W osadach rzecznych obecność p,p'-DDT stwierdzono w 38,9%, p,p'-DDE – 90,0%, a p,p'-DDD – 78,4% próbek, a w osadach jeziornych obecność p,p'-DDT wykryto w 36% próbek, p,p'-DDD – w 96,67%, a metabolit p,p'-DDE we wszystkich próbkach.

3. W osadach rzecznych maksymalne zawartości DDT i jego metabolitów (3941 µg/kg) były znacznie wyższe w porównaniu z osadami jeziornymi (138 µg/kg).

4. Przeciętna zawartość DDT i jego metabolitów (średnia geometryczna i mediana) w osadach jezior (odpowiednio 9,2 i 11,2 µg/kg) była wyższa niż w osadach rzek (1,9 i 1,4 µg/kg).

5. W osadach jeziornych stwierdzono wysoką korelację zawartości związków z grupy DDT z zawartością Cd, Hg, Zn i Pb oraz znaczącą korelację z zawartością fosforu i siarki, podczas gdy w osadach rzecznych nie odnotowano korelacji między zawartością pierwiastków głównych i śladowych, poza bardzo słabą korelacją z TOC.

## LITERATURA

- DING H., LI X., LIU H., WANG J., SHEN W., SUN Y., SHAO X., 2005 — Persistent organochlorine residues in sediments of Haihe River and Dagu Drainage River in Tianjin, China. *J. Environ. Sci.*, **17**, 5: 731–735.
- GILLIS C.A., BONNEVIE N.L., SU S.H., DUCEY J.G., HUNTLEY S.L., WENNING R.J., 1995 — DDT, DDD, and DDE contamination of sediment in the Newark Bay estuary, New Jersey. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **28**, 85–92.
- GRIMALT J., VAN DROOGE B., RIBES A., VILANOVA R., FERNANDEZ P., APPLEBY P., 2004 — Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes. *Chemosphere*, **54**: 1549–1561.
- GRYNKIEWICZ M., POLKOWSKA Z., GÓRECKI T., NAMIEŚNIK J., 2003 — Pesticides in precipitation from an urban region in Poland (Gdańsk–Sopot–Gdynia Tricity) between 1998 and 2000. *Water, Air, Soil Pollut.*, **149**, 1–4: 3–16.
- HU G., LUO X., LI F., DAI J., GUO J., CHEN S., HONG C., MAI B., XU M., 2010 — Organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Baiyangdian Lake, North China: Concentrations, sources profiles and potential risk. *J. Environ. Sci.*, **22**, 2: 176–183.
- HU W., WANG T., KHIM J.S., LUO W., JIAO W., LU Y., NAILLE J.N., CHEN CH., ZHANG X., GIESY J.P., 2010 — HCH and DDT in sediments from marine and adjacent riverine areas of North Bohai Sea, China. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **59**, 1: 71–79.
- INGERSOLL C.G., MacDONALD D. D., WANG N., CRANE J.L., FIELD L.J., HAVERLAND P.S., KEMBLE N.E., LINDSKOOG R.A., SEVERN C., SMORONG D.E., 2001 — Predictions of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **41**: 8–21.
- LIN T., HU Z., ZHANG G., LI X., XU W., TANG J., LI J., 2009 — Levels and mass burden of DDTs in sediments from fishing harbors: the importance of DDT-containing antifouling paint to the coastal environment of China. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 21: 8033–8038.
- RAMAMOORTHY S., RAMAMOORTHY S., 1997 — Chlorinated organic compounds in the environment. Lewis Publishers.
- RAWN D., LOCKHART W., WILKINSON P., SAVOIE D., ROSENBERG G., MUIR D., 2001 — Historical contamination of Yukon Lake sediments by PCBs and organochlorine pesticides: influence of local sources and watershed characteristics. *Sci. Total Environ.*, **280**, 1–3: 17–37.
- SHEN L., WANIA F., LEI Y., TEIXERIA C., MUIR D., BIDLERMAN T., 2005 — Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2: 409–420.
- SIBALI L., OKONKWO J., ZVINOWANDA C., 2009 — Determination of DDT and metabolites in surface water and sediment using LLE, SPE, ACE and SE. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **83**: 885–891.

## SUMMARY

The contents of p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD were determined in 300 samples of river sediments and 150 samples of lake sediments, collected from the whole area of Poland, by using a GC-ECD method. The contents of selected

trace and major elements (As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr, V, Zn) were also determined by the ICP-OES methods. The content of Hg was measured using the ASA method with pre-concentration on an amal-

gamate-trap. The content of organic carbon (TOC) was determined by the coulometric titration method. In river sediments, the maximum contents were as follows: p,p'-DDT – 2780 µg/kg, p,p'-DDD – 913 µg/kg, and p,p'-DDE – 298 µg/kg (Tab. 1). The presence of p,p'-DDT was detected in 38.9% of the samples, p,p'-DDE – in 90.0%, and p,p'-DDD – in 78.4%. Very high levels of DDTs were reported in sediments collected from the Upper Vistula River at Grabie and Jankowice, from the Pilawa River at Świdnica, from the Jezioraka River at Obórki, from the Mleczna River at Owadów, from Ner River at Podłęże and Lutomiersk, from the Przemsza River at Chełmek and Jeleń, and from the Warta River at Dobrów (Tab. 2). The ratio of p,p'-DDD/p,p'-DDT in river sediments ranged from 0.08 to 46.3, and the ratio of p,p'-DDE/p,p'-DDT was in the range of 0.04–24.7. The content of p,p'-DDE higher than the PEL value (6.75 mg/kg) was found in 4.7% of the samples, p,p'-DDD (8.51 mg/kg) – in 6%, p,p'-DDT (4.77 mg/kg) – in 7.6%.

In the lake sediments the contents of p,p'-DDT ranged up to 4.7 mg/kg, p,p'-DDE – up to 63.5 mg/kg, and p,p'-DDD – up to 70.1 mg/kg (Tab. 3). The presence of p,p'-DDT was found in 36% of the samples, p,p'-DDD – in 96.67%, and the metabolite p,p'-DDE – in all samples. High levels of

DDTs were observed mostly in lake sediments located in cities or near them, for example the lakes of Człuchowskie, Lubiąż, Trzesiecko and Pełcz (Tab. 4). The ratio of p,p'-DDD/p,p'-DDT in lake sediments ranged from 0.4 to 112.2, and the ratio of p,p'-DDE/p,p'-DDT was in the range of 0.2 – 163.8. The contents of p,p'-DDE, in excess of the PEL values, were found in 75 samples, and the concentrations of p,p'-DDD, higher than the PEL value – in 29 samples. The frequency of DDTs occurrence in river sediments was lower than in lake sediments, but the concentrations of these compounds in river sediments were significantly higher compared to lake sediments. In most samples of river sediments containing high amounts of DDTs, the ratios of p,p'-DDD/p,p'-DDT and p,p'-DDE/p,p'-DDT were very low. The lake sediments with a relatively high content of DDTs were characterized by high ratios of p,p'-DDD/p,p'-DDT and p,p'-DDE/p,p'-DDT. In lake sediments, a high correlation of the DDTs content with the Cd, Hg, Pb and Zn contents, and a significant correlation with the phosphorus and sulphur content were noticed. In the river sediments, there is no correlation between the DDT content with the contents of major and trace elements, except for a very weak correlation with the TOC content.