

Charakterystyka substancji priorytetowych dla środowiska wodnego

Maria Włodarczyk-Makuła*

Ramowa Dyrektywa Wodna Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. została opracowana w celu usystematyzowania działań skierowanych na przeciwdziałanie zanieczyszczaniu wód i osiągnięcia przynajmniej dobrego stanu. W dokumencie znajdują się wytyczne do podejmowania działań w dziedzinie polityki wodnej uwzględniające prawidłową

gospodarkę zasobami wodnymi. Tym samym państwa członkowskie UE zostały zobowiązane do opracowania zintegrowanych programów i prowadzenia monitoringu wód powierzchniowych i podziemnych. Opracowano listę 33 podstawowych zanieczyszczeń, które w znaczący sposób wpływają na jakość wód. Są to substancje priorytetowe dla środowiska wodnego, wśród

których są wybrane związki organiczne i nieorganiczne. Spośród organicznych wymienia się głównie węglowodory (np. antracen, benzen, benzopireny) i ich pochodne, natomiast spośród nieorganicznych metale ciężkie (np. kadm, nikiel, ołów, rtęć) oraz ich związki. Wśród substancji priorytetowych dla środowiska wodnego wyróżnia się grupę substancji priorytetowych

niebezpiecznych. Polityka ekologiczna powinna polegać na ograniczeniu, a w przypadku substancji priorytetowych niebezpiecznych – na całkowitym ograniczeniu emisji do ekosystemu [3].

Niektóre założenia Ramowej Dyrektywy Wodnej zostały zmienione w 2008 r. (2008/105/WE). Do wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej dołączono

III EDYCJA KONFERENCJI

ŁÓDŹ, 24–25 X 2015 r.



MIKROBIOLOGIA W MEDYCYNIE, PRZEMYŚLE I OCHRONIE ŚRODOWISKA

■ Zagadnienia

Nowe metody diagnostyki chorób zakaźnych człowieka i zwierząt

Czynniki patogenności drobnoustrojów i nowoczesne metody leczenia zakażeń

Wyzwania, nadzieje oraz nowe kierunki w biotechnologii i mikrobiologii środowiskowej

Współczesne zagadnienia z zakresu genetyki, biochemii i biologii molekularnej mikroorganizmów

■ Skontaktuj się z nami

Instytut Mikrobiologii, Biotechnologii i Immunologii

ul. Banacha 12/16, 90-237 Łódź, tel. +48 42 635 45 41, +48 42 635 44 71,

e-mail: rejestracja@mikrostudent.pl, www.mikrostudent.pl

wstęp
na obrady
wolny

środowiskowe normy jakości substancji priorytetowych oraz innych substancji zanieczyszczających. Podano także wykaz substancji podlegających przeglądowi w celu ewentualnego uznania ich za priorytetowe [4]. Obecnie obowiązuje Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 sierpnia 2013 r. (2013/39/UE) [5]. Do wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej wprowadzono kolejnych 11 związków (dikofol, kwas perfluorooktanosulfonowy i jego pochodne (PFOS), chinoksyfen, aktonifen, bifenoks, cybutryna, cypermetryna (izomer alfa, beta, teta, zeta), dichlorfos, heksabromocyklo-dodekany (HBCDD), terbutryna, heptachlor i epoksyd heptachloru). Państwa członkowskie Unii Europejskiej zobowiązane są do wprowadzenia zmian w tym zakresie w planach gospodarowania wodami w dorzeczach w latach 2015-2021. Wskazano konieczność uwzględnienia środowiskowych norm jakości nowych substancji priorytetowych przy opracowaniu i wdrażaniu programów monitorowania, które mają zostać przedstawione do końca 2018 r. W celu osiągnięcia dobrego stanu chemicznego wód powierzchniowych, zmienione środowiskowe normy jakości dla obecnych substancji priorytetowych powinny zostać osiągnięte do końca 2021 r., natomiast środowiskowe normy jakości dla nowo zidentyfikowanych substancji powinny zostać osiągnięte do końca 2027 r. W tabeli 1 przedstawiono średnie roczne

i maksymalne stężenia substancji priorytetowych sklasyfikowanych jako niebezpieczne [4, 5, 16].

Na podstawie dokumentów Unii Europejskiej opracowano i przyjęto do realizacji w Polsce dwa rozporządzenia w zakresie monitoringu wód powierzchniowych i podziemnych. Są to: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [14] oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych [15]. Celem pracy jest ogólna charakterystyka podstawowych grup substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej ze szczególnym uwzględnieniem związków niebezpiecznych.

Chlorowcopochodne organiczne

Związki zaliczane do halogenowych pochodnych organicznych stanowią największą grupę w wykazie substancji priorytetowych dla środowiska wodnego. Główne zagrożenie zanieczyszczenia wód tymi składnikami są spływy powierzchniowe z terenów rolniczych, na których stosowano preparaty ochrony roślin zawierające chloroorganiczne składniki biologicznie aktywne. Pomimo tego, że znaczna ilość pochodnych chlorowych została wycofania



DONSERV®

najwyższa jakość sprzętu, obsługi i serwisu



Zapraszamy na warsztaty szkoleniowe

WYPOSAŻAMY I OBSŁUGUJEMY LABORATORIA W BRANŻACH:

- Tworzywa sztuczne;
- Przemysł metalurgiczny;
- Przemysł petrochemiczny;
- Przemysł chemiczny;
- Farmacja i kosmetyka;
- Przemysł spożywczy;
- Przemysł paszowy;
- Badanie środowiska;
- Biologia/biotechnologia;
- Mikrobiologia;
- Jednostki naukowo-badawcze.



DONSERV

ul. Michała Spisaka 31, 02-495 Warszawa

☎ 22 863-19-30, fax: 22 863-19-33

✉ info@donserv.pl

www.donserv.pl

Tabela 1. Substancje priorytetowe niebezpieczne [4,5,16]

Pozycja	Numer CAS	Numer UE	Nazwa substancji priorytetowej	Średnia roczna [$\mu\text{g/l}$]		Maksymalne dopuszczalne stężenie [$\mu\text{g/l}$]	
				Wody powierzchniowe	inne wody powierzchniowe	Wody powierzchniowe	inne wody powierzchniowe
(2)	120-12-7	204-371-1	Antracen	0,1	0,1	0,1	0,1
(5)	32534-81-9		Bromowany difenyleter PBDE	0,0005	0,0002	0,14	0,014
(6)	7440-43-9	231-152-8	Kadm i jego związki (zależności od klas twardości wody)	$\leq 0,08$ - kl 1	0,2	$\leq 0,45$ - kl 1	$\leq 0,45$ - kl 1
				0,08-kl.2		0,45-kl.2	0,45-kl.2
				0,09-kl.3		0,6-kl.3	0,6-kl.3
				0,15-kl.4		0,9-kl.4	0,9-kl.4
				0,25-kl.5		1,5-kl.5	1,5-kl.5
(7)	85535-84-8	287-476-5	C ₁₀₋₁₃ chloroalkany	0,4	0,4	1,4	1,4
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	0,005	0,0005	0,01	0,004
(16)	118-74-1	204-273-9	Heksachlorobenzen	0,01*	0,01*	0,05	0,05
(17)	87-68-3	201-765-5	Heksachlorobutadien	0,1*	0,1*	0,600,6,6	0,6
(18)	608-73-1	210-158-9	Heksachlorocykloheksan	0,02	0,002	0,04	0,02
(21)	7439-97-6	231-111-14	Rtęć i jej związki	0,05*	0,05*	0,07	0,07
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonylofenol	0,3	0,3	2,0	2,0
	104-40-5	203-199-4	4-nonylofenol				
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorobenzen	0,007	0,0007		
(28)			Wielopierscieniowe węglowodory aromatyczne WWA				
	50-32-8	200-028-5	benzo(a)piren BaP	0,00017	0,00017	0,27	0,027
	205-99-2	205-911-9	benzo(b)fluoranten, BbF,			0,017	0,017
	207-08-9	205-916-6	benzo(k)fluoranten BkF			0,017	0,017
	191-24-2	205-883-8	benzo(ghi)perylene BghiP			0,0082	0,00082
	193-39-5	205-893-2	indeno(123 cd)piren IP				
(34)	115-32-2	204-082-0	Dikofol	0,0013	0,000032		
(35)	1763-23-1	217-179-8	Kwas perfluorookatnosulfonowy i jego pochodne (PFOS)	0,00065	0,00013	36	7,2
(36)	124495-18-7		Chinoksyfen	0,15	0,015	2,7	0,54
(39)	42576-02-3	255-894-7	Bifenoks	0,012	0,0012	0,04	0,004
(43)			Heksabromocyklododekany (HBCDD) 1,3,5,7,9,11- HBCDD, 1,2,5,6,9,10- HBCDD, α - HBCDD, β - HBCDD, γ - HBCDD	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,05
(44)	76-44-8/ 1024-57-3	200-962-3/ 213-831-0	Heptachlor i epoksyd heptachloru	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$



z użytku to w dalszym ciągu związki te są identyfikowane w wodach. Wynika to z szerokiej gamy herbicydów, fungicydów, zoocydów, regulatorów wzrostu roślin, synergików, desykantów i deflorantów, w których stosowane są w dalszym ciągu związki zawierające chlor. Ponadto źródłem pozostałości środków ochrony roślin w środowisku wodnym są odcieki ze składników przeterminowanych środków i opakowań po zużytych preparatach [17,19]. Przykładowe związki z tej grupy, które znajdują się na liście priorytetowych to alachlor, atrazyna, aldryna, dieldryna, endryna, izodryna oraz DDT wraz z izomerami para-para, heksachlorobenzen czy chlorfenwinfos, chlorpiryfos, endosulfan i inne. Niektóre z nich jak endosulfan, heksachlorobenzen czy pentachlorobenzen zaliczono do priorytetowych niebezpiecznych. Dla większości z wymienionych związków podano średnie roczne stężenia oraz maksymalne dopuszczalne dla wód powierzchniowych śródlądowych i innych wód powierzchniowych. W nielicznych przypadkach pominięto stężenia dopuszczalne [4]. Chlorowcopochodne organiczne uznawane są za względnie trwałe w środowisku i ze względu na persystencję wyróżnia się pestycydy:

- nietrwałe, które pozostają w środowisku nie dłużej niż 3 miesiące;
- umiarkowanie trwałe, ulegające rozpadowi w czasie nie przekraczającym 18 miesięcy;
- trwałe, których czas rozkładu sięga 5 lat;

- bardzo trwałe, dla których czas rozpadu mieści się w zakresie od 20 do 30 lat. Trwałość zależy od rodzaju związku oraz warunków środowiska i może znacznie się różnić. Różnice występują nie tylko podczas porównania środowiska wodnego i glebowego, lecz także środowisko wód powierzchniowych i osadów dennych w tych wodach. W literaturze podawane są rozbieżne wartości gdyż trwałość często wyrażana poprzez czas rozpadu połowicznego jest wyznaczana dla różnych warunków i w odniesieniu do roztworów wodnych czystych związków. Przykładowo, w wodach powierzchniowych czas połowicznego rozpadu aldryny i dieldryny wynosił odpowiednio 28 i 56 dni, natomiast sięgał 1 roku w przypadku DDT, a 6,3 lat dla heksachlorobenzen [1]. Inne źródła wskazują, że całkowity rozpad DDT wynosił 4 tygodnie. W odniesieniu do chlorfenwinfosu wyznaczono, że rozpad tego związku w 10% był możliwy po 40 dniach, a malationu po 4 tygodniach. Nieliczne badania dotyczące osadów dennych wskazują,

że w tym środowisku trwałość chlordanu sięgała 17 lat. Trwałość DDT wyrażona wartością czasu połowicznego rozpadu nie przekraczała 100 dni. Od tej wartości znacznie odbiegał czas rozpadu pochodnych DDT, który sięgał 13 lat [10, 20].

Według Europejskiego Systemu Informacji o Substancjach Chemicznych ESIS oraz kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji i preparatów niebezpiecznych poszczególne pestycydy mają niekorzystny wpływ na organizmy wodne i mogą powodować niekorzystne długotrwałe zmiany w środowisku wodnym. Jest to związane ze zdolnością do biokumulacji, która jest wprost proporcjonalna do rozpuszczalności w tłuszczach. Najbardziej podatne na gromadzenie w tkankach są organizmy wodne, które stanowią ogniwo w łańcuchu żywieniowym człowieka. Jest to więc ścieżka wnikania pozostałości substancji aktywnych do organizmu człowieka. Wykazano, że węglowodory chloroorganiczne szczególnie łatwo ulegają biokumulacji w tkance tłuszczowej, ner-

kach, mózgu, wątrobie i sercu [10,20]. Stopień toksyczności określa się za pomocą wielkości dawki letalnej LD 50 lub stężenia letalnego LC50 w odniesieniu do organizmów wskaźnikowych. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań ekotoksykologicznych prowadzone w odniesieniu do ryb i rozwielitek dla wybranych związków z listy substancji priorytetowych dla środowiska wodnego [21].

Zagrożenie zanieczyszczenia wód pestycydami wiąże się nie tylko z obecnością pozostałości w środowisku, lecz także z powstawaniem metabolitów w procesach biodegradacji. Wykazano bowiem, że metabolity mogą również toksycznie oddziaływać na organizmy. Przykładowo, metabolity DDT są bardziej toksyczne i trwałe niż substancja podstawowa. Badania toksykologiczne wykazały, że w porównaniu do innych organizmów wskaźnikowych, toksyczność pestycydów jest największa dla organizmów wodnych i zależy nie tylko od rodzaju substancji aktywnej lecz także od temperatury, zasolenia wody i obecności

Tabela 2. Przykładowe wartości wskaźników ekotoksykologicznych [20]

Chloroorganiczny związek	Ryby – LC50, 96 godz.	Rozwielitki – EC50, 48 godz.
Alachlor	pstrąg tęczy – 1,8 mg/l	10 mg/l
Atrazyna	pstrąg tęczy – 4,5- 11,0 mg/l karp >100 mg/l łosoś – 15mg/l	6,9 mg/l, (EC50, 21 dni: powyżej 0,12 mg/l)
Chlorpiryfos	pstrąg tęczy – 0,003 mg/l	1,7 µg/l
Endosulfan*	bardzo toksyczny dla wszystkich gatunków ryb	75 - 750 µg/l
Heksachlorobenzen*	ryby słodkowodne – 0,05-2,0 mg/l	
Izoproturon	pstrąg tęczy – 37 mg/l karp – 193 mg/l	507 mg/l
Symazyna	pstrąg tęczy – >100 mg/l	

* priorytetowe niebezpieczne (tabela 1)

zawiesiny. W przypadku dużej zawartości zawiesin zmniejsza się toksyczność ze względu na adsorpcję na cząstkach stałych, natomiast zwiększa w wyższych temperaturach [13, 20].

Oznaczanie pestycydów chłoroorganicznych prowadzi się w oparciu o normę PN-EN ISO 6468:2002. Etapem wstępnym jest ekstrakcja matrycy organicznej z próbki środowiskowej z wykorzystaniem rozpuszczalnika organicznego jakim jest n-heptan, n-heksan czy eter naftowy. Dobór rozpuszczalnika zależy od rodzaju analizowanego związku. Najczęściej używa się heksanu i heptanu. Kolejnym etapem jest oczyszczenie próbek, które polega na przesączeniu ekstraktu przez złożę wypełnione zwykle żelalem krzemionkowym. Przygotowane próbki poddaje się analizie ilościowo-jakościowej metodą chromatografii gazowej z detektorem ECD [11]. W literaturze opisuje się przypadki pominięcia procesu oczyszczania ekstraktów co może wpływać na zawyżenie stężenia oznaczanego związku. W celu weryfikacji wartości stężeń oznaczanych związków można zastosować dwie kolumny chromatograficzne lub porównawczą ana-

lizę w układzie GC-MS w celu zidentyfikowania analitów oraz wyznacza się wartości odzysku analitów tymi metodami [8, 9].

Węglowodory cykliczne

W wykazie substancji priorytetowych znajduje się benzen oraz osiem policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Spośród WWA wymienia się takie, które w strukturze mają pierścienie benzenowe oraz takie, które oprócz pierścieni benzenowych zawierają w cząsteczce także pierścienie furanowe. Węglowodory zbudowane jedynie z połączenia pierścieni benzenowych to: 2-pierścieniowy naftalen, 3-pierścieniowy antracen, 5-pierścieniowy benzo(a)piren i 6-pierścieniowy benzo(ghi)perylene. Pozostałe węglowodory to: fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten i indeno(123 cd)piren [21]. Do niebezpiecznych substancji priorytetowych zaliczono sześć, spośród wyżej wymienionych, o różnicowanej budowie (antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylene oraz indeno(123 cd)piren [4,5] (tabela 1). Źródłem WWA w wodach powierzchniowych są

niedostatecznie oczyszczone ścieki miejskie, przemysłowe i opadowe. Ponadto związki te są wymywane z zanieczyszczonych gleb i zmywane z nawierzchni dróg oraz przenikają do wód z antykorozyjnych powłok ochronnych rur wodociągowych. Poza tym, do wód powierzchniowych dostają się poprzez sedymentację cząstek stałych zawartych w powietrzu podczas opadów atmosferycznych, wraz ze spływem powierzchniowym oraz odciekami ze składowisk. Do źródeł WWA w środowisku wodnym należy także zaliczyć syntezę przez glony morskie i mikroorganizmy. Jednak ilość WWA jaka jest emitowana do środowiska ze źródeł naturalnych jest znacznie mniejsza niż wynikająca z działalności antropogenicznej człowieka. WWA zaliczane są do trwałych zanieczyszczeń organicznych, których rozkład jest możliwy lecz w określonych warunkach środowiska. W literaturze znajdują się nieliczne informacje dotyczące czasu półtrwania tych związków w wodach. Wykazano, że czas rozpadu dla poszczególnych związków zależy od warunków środowiska (gleby, wody). W wodach zależy od obecności innych związków

organicznych czego przykładem są kwasy fulwowe. Przykładowo dla fluorantenu czas rozpadu połowicznego wynosi 0,24 1/h, a przy braku kwasów fulwowych był prawie 2-krotnie większy. W badaniach rozkładu WWA w procesie fotolizy, czas połowicznego rozpadu był o dwa rzędy wielkości krótszy niż podczas innych przemian. Wskazano, że podczas sorpcji czas ten może być jeszcze krótszy, lecz podczas sorpcji WWA pozostają w środowisku bez zmiany struktury cząsteczek. Z kolei podczas fotolizy cząsteczki węglowodorów mogą ulegać rozpadowi, ale fotodegradacji mogą ulegać jedynie węglowodory w powierzchniowych warstwach wód, natomiast większa ilość tych związków występuje w postaci zaadsorbowanej na zawiesinach (w tym także w osadach dennych) [20]. WWA działają toksycznie na organizmy wodne i mogą powodować niekorzystne i długotrwałe zmiany w biocenozie. Doniesienia literaturowe dotyczące badań toksykologicznych węglowodorów w odniesieniu do bakterii i grzybów oraz organizmów wskaźnikowych wskazują, że najsilniejsze działanie wykazuje benzo(a)piren. Właściwości mutagenne a także kancerogenne wykazują obok wspomnianego benzo(a)pirenu także benzo(k)fluoranten, benzo(b)fluoranten, indeno(1,2,3cd)piren. W tabeli 3 przedstawiono aktywność kancerogenną i mutagenną tych węglowodorów, które są na liście związków priorytetowych niebezpiecznych (tabela 1) [10, 20, 21].

Tabela 3. Aktywność kancerogenna i mutagenna WWA z listy substancji priorytetowych [10,20,21]

WWA	Kancerogenność	Mutagenność	Dawka kancerogenna dla zwierząt, µg/kg m.c
Benzo(a)piren	++++	++++	2
Benzo(b)fluoranten	+++	++	40000
Benzo(k)fluoranten	+	++	72000
Benzo(ghi)perylene	+++	++	
Indeno(123cd)piren	+	+	72000

+ - słabo aktywne, ++ - średnio aktywne, +++ - silnie aktywne, ++++ - bardzo silnie aktywne

W literaturze znajdują się wyniki badań potwierdzające, że WWA nie są toksyczne same w sobie lecz ich toksyczność wynika z oddziaływania metabolitów jako produktów przemian wewnątrzkomórkowych jakie zachodzą pod wpływem enzymów. Informacje literaturowe dotyczące toksyczności wykazują znaczne rozbieżności, a wartości LC50 różnią się nawet o 3 rzędy wielkości. Spośród omawianych węglowodorów, najmniejszą toksyczność wykazuje naftalen, jednakże w odniesieniu do skorupiaków może być silnie toksyczny. Antracen wykazywał silnie toksyczne oddziaływanie w odniesieniu do glonów i bakterii. Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono stężenia letalne badanych węglowodorów (tabela 4) [10, 20, 21].

Do oznaczania jakościowo-ilościowego WWA w wodzie opracowana została norma PN-EN ISO 17993 dotycząca oznaczania 15 związków metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciec-ciecz. Wydzielanie WWA z próbek pobranych ze środowiska odbywa się poprzez wytrząsanie z rozpuszczalnikiem, sonifikację, ekstrakcję przy użyciu gazów w stanie nadkrytycznym, ekstrakcję ciągłą lub mieszanie z rozpuszczalnikiem. Rozpuszczalniki jakie są stosowane to: cykloheksan, eter naftowy, dichlorometan, heksan, aceton [12].

Metale ciężkie i ich związki

Wśród nieorganicznych substancji priorytetowych znalazły się cztery metale ciężkie: kadm, nikiel, ołów i rtęć oraz

Tabela 4. Stężenia letalne LC50, mg/l w odniesieniu do naftalenu i antracenu [10, 19, 20]

Organizm testowy	Czas testu, godz.	naftalen	antracen
Ryby	96	138,2	141,4
Glony	72	47,1	0,44
Skorupiaki - test przeżywalności	48	101,8	44,6
Skorupiaki - test enzymatyczny	1	0,59	3,6
Bakterie - test przeżywalności	¼	21,9	0,61
Bakterie - test przeżywalności	1/2	25,41	0,65
Skąposzczety	48	166,7	15,7
Larwy ochotki	48	75,0	6,4

ich związki. Spośród tych metali jedynie dla niklu nie podano stężeń dopuszczalnych w wodach powierzchniowych. Do substancji priorytetowych niebezpiecznych zaliczono kadm i rtęć wraz z pochodnymi (tabela 1) [5]. Źródłem metali w wodach są niedostatecznie oczyszczone ścieki (głównie z przemysłu chemicznego, tworzyw sztucznych, barwników), spływy z pól, gdzie stosowane były środki ochrony roślin zawierające związki metali oraz odcieki ze składowisk odpadów. Metale ciężkie migrują do środowiska wodnego przede wszystkim w formie rozpuszczonej jako zhydratyzowane wolne jony, połączenia

kompleksowe z nieorganicznymi i organicznymi ligandami czy połączenia organiczne. Tylko niewielka część metali utrzymuje się w wodzie przez dłuższy czas w formie rozpuszczonej. Przeważająca liczba jonów metali ciężkich ulega adsorpcji na cząstkach osadów oraz sorpcji biologicznej. Metale ciężkie w osadach częściowo są związane i częściowo są obecne w nowo powstałych połączeniach chemicznych lub w formach zaadsorbowanych. Czynniki powodującymi uruchomienie metali ciężkich z osadów są między innymi: odczyn, utlenienie materii organicznej, zasolenie oraz ilość związków kom-

pleksujących metale, zmienny stosunek fazy stałej do ciekłej oraz wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. W zmiennych warunkach otoczenia, kiedy występują wahania wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego mogą przyczynić się do uwalniania metali ciężkich z osadów [6,7]. Jak już pisano rtęć zaliczana jest do niebezpiecznych wraz z wszystkimi jej związkami. Jest to związane ze zdolnością mikroorganizmów wodnych do metylacji rtęci czyli tworzenia dimetylortęci. Jest to trwały związek chemiczny rozpuszczalny w tłuszczach, wykazuje właściwości silnie toksyczne na organizmy

WZORCE SUBSTANCJI FARMACEUTYCZNYCH

Ponad 9500 wzorców zanieczyszczeń – największa oferta na rynku!

- Substancje czynne API
- Zanieczyszczenia
- Metabolity
- Deuterowane pochodne
- Produkty degradacji
- Identyfikowalne wzorce robocze
- Uznany i akredytowany producent



**Producent zarejestrowany
i uznany przez US-FDA!**

Tusnovics Instruments Sp. z o.o.

www.tusnovics.pl, office@tusnovics.pl, tel: +48 12 633 13 54, fax: +48 12 633 76 46

i kumuluje się w nich. Okres połowicznego wydalania metylortęci u ryb sięga kilkuset dni, a stężenie rtęci zależy od gatunku i wieku ryby. Przykładowo w rybach drapieżnych stężenie metylortęci może sięgać 2 mg/kg podczas gdy dopuszczalne stężenie wynosi 0,5 mg/kg [2, 10]. W przypadku kadmu działanie toksyczne wykazują wolne jony. Powodują zmianę struktury komórek poprzez wiązanie z atomami siarki, tlenu i wodoru, zaburzają obieg mikroelementów i w ten sposób wpływają niekorzystnie na przebieg wielu procesów metabolicznych [10, 18].

Oznaczanie ogólnej zawartości metali prowadzi się z wykorzystaniem spektrometrii absorpcji atomowej. W celu uzyskania informacji o formach występowania metali konieczna jest analiza sekwencyjna. Pozwala ona wydzieleniu poszczególnych frakcji metali występujących w formie rozpuszczonej (mobilne), związane z węglanami (mobilne), tlenkami Fe i Mn lub frakcją organiczną (dostępne, ale ich uwalnianie zachodzi wolniej w odpowiednich warunkach oraz metale w pozostałych połączeniach (chemicznie stabilne, biologicznie niedostępne, unieruchomione)) [6, 7, 18].

Podsumowanie

W obecnie obowiązującej Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. wymieniono 44 związki chemiczne oraz ich pochodne jako priorytetowe dla środowiska wodnego. Wśród nich 23 uznano za priorytetowe niebezpieczne. Największą grupę stanowią

chlorowcopochodne organiczne, które pochodzą ze źródeł antropogennych i ograniczenie wprowadzania ich do środowiska wodnego jest poważnym problemem. Jest to związane z ciągłym narażeniem wód na zanieczyszczenie tymi związkami ze źródeł wielkoobszarowych. Kolejną grupę stanowią węglowodory, które wykazują działanie rakotwórcze i mutagenne na organizmy. Toksyczne oddziaływanie przypisuje się także takim metalom jak rtęć czy kadm. Dla większości związków priorytetowych podano wartości średnioroczne i dopuszczalne dla wód powierzchniowych. Poziom skażenia wód substancjami wymienionymi w Dyrektywie powinien być monitorowany. Jednak w chwili obecnej możliwości analityczne co do oznaczania tych związków z odpowiednią dokładnością nie zawsze są wystarczające. Dlatego konieczne jest opracowanie metodyki oznaczania nowych związków oraz weryfikacja metodyki oznaczania takich związków, dla których zmieniły się wartości dopuszczalnych stężeń. Należy podkreślić, że obniżenie dopuszczalnych wartości wiąże się z koniecznością obniżenia granic oznaczalności aparatury stosowanej do oznaczania ilościowego.

Literatura

[1] Biziuk i inni, Pestycydy, występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie, WNT, Warszawa, 2001.
[2] Cyran M., Wpływ środowiskowego narażenia na rtęć na funkcjonowanie organizmu człowieka Medycyna Środowiskowa – Environmental Medicine 16, 3, 2013, 55-58.

[3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE.

[4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE.

[5] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE.

[6] Förstner U., Metal Speciation-General Concepts and Applications, InterJ. Environ. Anal. Chem, 51, 1993, 5-23.

[7] Kabata-Pendias A., Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, Warszawa, 1999.

[8] Ligor T., B. Buszewski, Chromatografia i inne techniki separacyjne u progu XXI wieku, Toruń 1999.

[9] Namieśnik J., Z. Jamrógiwicz, M. Pilarczyk, L. Torres, Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa 2000.

[10] Piotrowski i inni, Podstawy toksykologii, WNT, Warszawa, 2006.

[11] PN-EN ISO 6468:2002 Jakość wody. Oznaczanie wybranych chloroorganicznych insektycydów, polichlorowanych bifenyli i chlorobenzenów. Metoda chromatografii gazowej po ekstrakcji ciecz-ciecz. Polski Komitet normalizacyjny.

[12] PN-EN ISO 17993:2005, Jakość wody. Oznaczanie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz.

[13] Quintana J., I. Marti, F. Ventura, Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of uncertainty of the analytical results, Journal of Chromatogr. A, 3, 2001, 938- 944.

[14] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2011 nr 257 poz. 1545).

[15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych (Dz. U. 2011 nr 258 poz. 1548).

[16] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych (Dz. U. 2011 nr 254 poz. 1528)

[17] Sadecka Z., Toksyczność w procesie beztlenowej stabilizacji komunalnych osadów ściekowych, Monografie PAN 105, Zielona Góra, 2013.

[18] Singh S.P., F.M.G. Tack D.Gabriels, M.G.Verloo, Heavy Metals Transport from Dredged Sediment Derived Surface Soils in a Laboratory Rainfall Simulation Experiment, Water, Air, and Soil Pollution, 118, 2000, 73-86.

[19] Skoczko I., Degradacja pestycydów wybranymi metodami, Monografie PAN 109, Lublin 2013.

[20] Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M., Peakall D.B., Podstawy ekotoksykologii, PWN, Warszawa 2002.

[21] Włodarczyk-Makuła M., Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach, Monografie PAN 104, Warszawa, 2013.

* *Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska; e-mail: mwm@is.pcz.czyst.pl*