

dr inż. Mariusz MAZUREK
Katedra Badań Bezpieczeństwa
Zakład Modelowania i Analiz, SGSP

MIĘDZYNARODOWE ASPEKTY OCHRONY ŚRODOWISKA MORZA BAŁTYCKIEGO W ODNIESIENIU DO ZATOPIONEJ AMUNICJI CHEMICZNEJ

Po II wojnie światowej duże ilości amunicji chemicznej zatopiono w Morzu Bałtyckim, co powoduje głęboki niepokój społeczności krajów nadbałtyckich. Od 1974 r. wiele wysiłku poświęcono na ochronę środowiska morskiego i przywrócenie jego walorów. W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki badań środowiskowych dotyczących analizy wybranych niebezpiecznych substancji chemicznych zatopionych w Morzu Bałtyckim. Szczegółowej analizie poddano frakcje wyłowionej bryły iperytu siarkowego oraz dokonano oceny możliwości zniszczenia porzuconego adamsytu w procesie jego stapiania z siarką.

Chemical munitions dumped after World War II in the Baltic Sea have been causing a justified fear of the Baltic Community. Since 1974 there are great political and institutional efforts to protect the Baltic marine ecosystems and restore their good environmental status. The results of environmental investigations concerning some dangerous chemical substances dumped at the Baltic Sea were presented in this work.

1. Wstęp

Do podstawowych funkcji każdego państwa należy zapewnienie bezpieczeństwa jego obywatelom przed potencjalnymi i realnymi zagrożeniami cywilizacyjnymi. W tym celu tworzone są krajowe i międzynarodowe systemy ochrony ludności, których zadaniem jest przeciwdziałanie niebezpiecznym zdarzeniom. Obejmują one m.in.: wczesne wykrywanie zagrożeń, ostrzeganie, alarmowanie, przedsięwzięcia zapobiegawcze i ochronne, izolowanie rejonów zagrożonych, organizowanie ewakuacji, podejmowanie działań ratowniczych, udzielanie pomocy medycznej i humanitarnej oraz usuwanie skutków tych zdarzeń.

Efektywność systemów ochrony ludności zależy od wysokiej świadomości społecznej odnośnie do rodzaju współczesnych zagrożeń, wielkości ich ryzyka, jak i sposobu zachowania się w sytuacji zagrożeń. Świadomość ta jest potrzebna, aby w stosunkowo krótkim czasie podjąć efektywne działania mogące wpływać na minimalizację skutków zagrożeń, które negatywnie oddziałują na jakość życia i zdrowia ludzi, ich mienie oraz stan środowiska naturalnego.

Do szczególnego rodzaju zagrożeń środowiska naturalnego należy zatopianie niebezpiecznych substancji chemicznych w wodach śródlądowych, morzach i oceanach, w tym amunicji chemicznej zawierającej wysoko toksyczne substancje o znaczeniu militarnym [1]. Przypuszcza się, że takich miejsc zatopienia amunicji chemicznej w świecie jest kilkadziesiąt, rozmieszczonych w różnych częściach kuli ziemskiej. Celowe nagromadzenie nadmiernych ilości tych substancji w środowisku wodnym może prowadzić do katastrofy ekologicznej o ogromnej skali.

Problem zatopiania amunicji chemicznej znalazł swój oddźwięk w wielu międzynarodowych aktach prawnych zakazujących stosowania tego rodzaju praktyk [2]. Jako pierwsza, powstała Konwencja Londyńska o Składowaniu Odpadów (ang. *Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter*), którą podpisano w 1972 r., a następnie ratyfikowano przez blisko 60 państw w 1975 r. Z inicjatywy Kanady konwencję rozszerzono o dodatkowy zapis zakazujący składowania substancji biologicznych i chemicznych o znaczeniu militarnym (ang. *Ocean Dumping Control Act*).

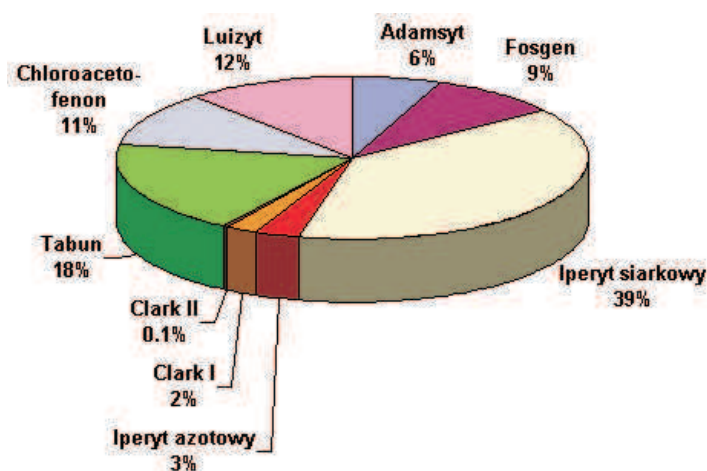
Obecnie Konwencję Londyńską stosuje się na całym świecie, lecz nie zakazuje ona wszystkich form składowania substancji niebezpiecznych. Substancje wymienione na tak zwanej czarnej liście (np. organiczne związki halogenowe, rtęć, kadm, różne rodzaje olejów i odpady o wysokim stopniu radioaktywności) nie mogą być w ogóle składowane, podczas gdy substancje z tak zwanej szarej listy (np. arsen, ołów, organiczne związki silikonowe, cyjanki) można składować, jeśli uzyska się specjalną koncesję.

Kolejną międzynarodową konwencją jest tzw. Konwencja Helsińska z 1974 r. (ang. *Convention on the Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea*). Doty-

czy ona współpracy 9 państw nadbałtyckich w zakresie ochrony Morza Bałtyckiego. Polska jest stroną tej konwencji od 22 marca 1980 r. W odróżnieniu od Konwencji Londyńskiej Konwencja Helsińska całkowicie zakazuje składowania odpadów (w pewnych warunkach można składować jedynie rumosz skalny). Organem wykonawczym jest Komisja Helsińska HELCOM, której zadaniem jest m.in.: nadzór nad stosowaniem konwencji, definiowanie kryteriów zanieczyszczeń środowiska, promowanie prac badawczych i monitorowanie stopnia zanieczyszczenia Morza Bałtyckiego itp. Formułowane rokrocznie nakazy mają charakter zaleceń, a więc nie mają mocy wiążącej [3]. W 1992 r. podpisano II Konwencję Helsińską, która wzmocniła zobowiązania stron w porównaniu z poprzednim aktem. Uzupełnieniem inicjatywy państw bałtyckich jest Agenda 21 dla Morza Bałtyckiego (ang. *Agenda 21 for the Baltic Sea Region*), którą podpisały następujące państwa: Dania, Estonia, Finlandia, Islandia, Litwa, Łotwa, Niemcy, Norwegia, Polska, Rosja i Szwecja. Program działań kładzie nacisk na wzmocnienie współpracy regionalnej i realizacji przedsięwzięć na rzecz ochrony środowiska morskiego, w tym: stałe monitorowanie miejsc zatopienia amunicji chemicznej i analizy stopnia zanieczyszczenia środowiska morskiego.

2. Amunicja chemiczna w Morzu Bałtyckim

Po II wojnie światowej duże ilości amunicji chemicznej zatopiono w Morzu Bałtyckim, w większości w pobliżu polskiej strefy ekonomicznej [4]. Proceder ten trwał do końca lat 80. ubiegłego wieku. Ocenia się, że na dnie Morza Bałtyckiego może się znajdować ok. 87 tys. ton amunicji chemicznej zawierającej do 15 tys. ton substancji chemicznych – tzw. bojowych środków trujących (BST) [5]. Zatopiono m.in.: iperyt siarkowy – $S(CH_2CH_2Cl)_2$, tabun – $(CH_3)_2N(C_2H_5O)P(O)CN$, adamsyt – $C_6H_4(AsCl)(NH)C_6H_4$, arsyny – $AsCl_3$, $CNAsCl_2$, CH_3AsCl_2 , $CH_3CH_2AsCl_2$, $C_6H_5AsCl_2$, Clark I – $(C_6H_5)_2AsCl$ i II – $(C_6H_5)_2AsCN$ oraz luizyty – $ClCH:CHAsCl_2$ (A), $(ClCH:CH)_2AsCl$ (B) i $(ClCH:CH)_3As$ (C). Ich udziały procentowe przedstawiono na rys. 1. Amunicja chemiczna składała się głównie z pocisków artyleryjskich, bomb lotniczych, min, fugasów, świec i granatów dymnych. Wśród pojemników znajdowały się kontenery, beczki i kanistry. Czasami amunicję chemiczną zatapiano w starych statkach, a także wyrzucano do morza luzem.



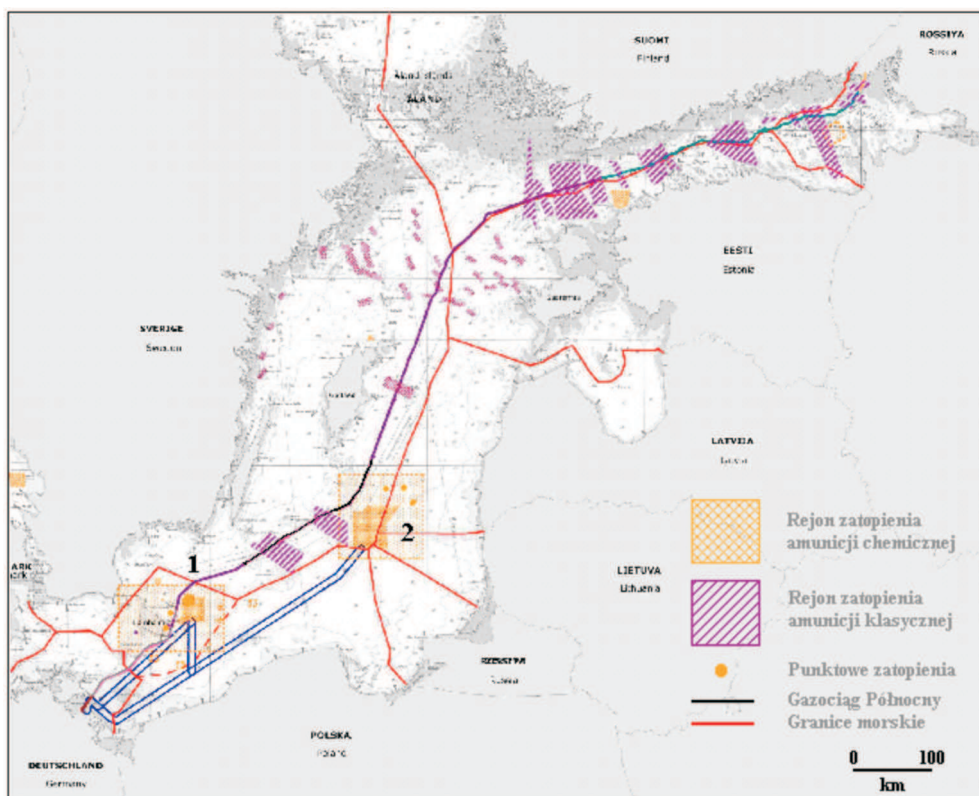
Rys. 1. Rodzaje bojowych środków trujących zatopionych w Morzu Bałtyckim (dane szacunkowe)

Źródło: opracowanie własne.

Specyficzne warunki hydrologiczne sprawiają, że Morze Bałtyckie jest jednym z najbardziej zagrożonych mórz na świecie [6]. Ogólna powierzchnia morza wynosi 385 tys. km², a objętość wody – ok. 20 tys. km³. Bardzo wąskie i płytkie połączenia między cieśninami Belt, Øresund i Kattegat ograniczają wymianę wód z Morzem Północnym. Dzięki temu całkowita wymiana wód jest długotrwała i trwa średnio ok. 30 lat. Morze Bałtyckie charakteryzuje się dużym spływem wód rzecznych (ponad 250) i opadowych. Czynniki te wpływają na zasolenie morza, które jest niewielkie w porównaniu z zasoleniem oceanu. Średnia wartość tego wskaźnika dla Bałtyku wynosi 7,5‰, a wód oceanicznych – 36‰. W akwenie morza wyróżnia się trzy duże baseny (Botnicki, Gotlandzki i Bornholmski) o średniej głębokości wynoszącej 52,3 m (maks. – 459 m dla głębi Landsort na północny zachód od Gotlandii). Dno morza pokryte jest warstwą osadów o grubości od 5 do 8 m.

W rejonie strefy zlewowej Morza Bałtyckiego zamieszkuje obecnie ok. 85 mln ludzi z 9 krajów, z czego 15 mln mieszka w odległości 10 km od linii brzegowej. Kraje nadbałtyckie należą do wysoko uprzemysłowionych państw, które wytwarzają 15% światowej produkcji przemysłowej i ogromne ilości zanieczyszczeń. Spośród nich 97% zanieczyszczeń jest wprowadzanych do Morza Bałtyckiego z lądu, natomiast 3% stanowią zanieczyszczenia pochodzące z działalności na morzu. Dodatkowa obecność w morzu zatopionej amunicji chemicznej przyczynia się do wzrostu stężenia substancji toksycznych, pogorszenia warunków tlenowych i bioakumulacji w środowisku substancji szkodliwych, zawierających zwłaszcza rakotwórczy arsen (III). Dodatkowo sytuację pogarsza fakt, że Bałtyk jest morzem zimnym, co powoduje, że biodegradacja BST zachodzi znacznie dłużej niż w cieplejszym zbiorniku [6].

Miejsca zatopienia amunicji chemicznej w Morzu Bałtyckim oraz jej ilości są dość dobrze poznane (rys. 2). Znacznie gorzej przedstawia się znajomość jej stanu technicznego. Badania stopnia zniszczenia powłok amunicji chemicznej w wyniku korozji są prowadzone w niektórych państwach, np.: Finlandii, Norwegii, Szwecji, Niemczech i Rosji. Dotyczą one rzeczywistej amunicji i pojemników wyławianych z morza lub obserwowanych na dnie, a znajdujących się w odległości do 2 km od budowanego od 2008 r. Gazociągu Północnego między Rosją a Niemcami [7].



Rys. 2. Rejony zatopienia amunicji chemicznej w Morzu Bałtyckim

Oznaczenia: 1 – basen Bornholmski, 2 – basen Gotlandzki

Źródło: opracowanie własne na podstawie [8].

Według różnych ocen obudowa zatopionej amunicji jest obecnie skorodowana w 75–85% i za kilkadziesiąt lat może nastąpić masowe wydostawanie się substancji toksycznych do wody, powodujące jej skażenie i przez to niekorzystne działanie na organizmy roślinne i zwierzęce. Formułowana jest przy tym teza, że możliwa jest katastrofa ekologiczna, o skutkach poważniejszych niż po awarii elektrowni atomowej w Czarnobylu. Nie wszyscy jednak podzielają tę opinię

i uważają, że masowe skażenie wód Bałtyku nie nastąpi nawet w przypadku całkowitego korozyjnego zniszczenia korpusów amunicji i ścian pojemników wypełnionych środkami trującymi [7].

Wyniki monitoringu prowadzonego w ramach komisji HELCOM wskazują, że mimo wieloletnich wysiłków państw nadbałtyckich w zakresie przeciwdziałania zanieczyszczeniu Morza Bałtyckiego, jakość wód tego akwenu pozostaje niezadowalająca. Dlatego problem oceny stanu technicznego amunicji i kontroli stężenia substancji toksycznych w środowisku morskim nabrał w ostatnich latach bardzo istotnego znaczenia.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki prowadzonych od kilkunastu lat badań dotyczących analizy wybranych BST, zatopionych w Morzu Bałtyckim, np. wyłowionej bryły iperytu siarkowego, oraz oceny możliwości niszczenia porzuconego adamsytu w procesie stapiania z siarką.

3. Część doświadczalna

3.1. Odczynniki i roztwory

Do badań wybrano część wyłowionej przez kuter rybacki WŁA 206 bryły iperytu o masie ok. 4–5 kg. Z bryły pobrano 10 próbek, które miały barwę żółto-brązową i postać od mazistych, przypominających smar, do stałych. Próbkę o masie 2 g rozpuszczano w 50 ml dichlorometanu i roztwór wytrząsano przez 30 min. Następnie, po rozdzieleniu roztworu od osadu, roztwór przepuszczano przez filtr Schotta i otrzymywano ekstrakty o zabarwieniu od brązowego do żółtego. Roztwory przechowywano w temperaturze otoczenia w szczelnych probówkach szklanych przez 2 tygodnie.

3.2. Chromatografia cienkwarstwowa (TLC, OPLC)

Rozdziały chromatograficzne wykonywano na płytkach handlowych o wymiarach 10 cm x 10 cm pokrytych żelem krzemionkowym ze wskaźnikiem fluorescencyjnym F_{254} lub bez niego [9]. Do badań stosowano płytki na folii aluminiowej firmy Merck z fazą normalną, oznaczone nr. 5553 i nr. 5548, oraz płytki szklane z fazą związaną grupami oktadecylowymi, oznaczone nr. 13724. Płytki wstępnie przemywano mieszaniną metanolu i chloroformu (1+1, V/V) i suszono przez 30 min w temperaturze 80°C. Badane ekstrakty наносzono na płytki punktowo przy użyciu mikrostrzykawki Hamilton w ilości 1 µl lub pasmowo przy użyciu automatycznego aplikatora Linomat IV (Camag, Szwajcaria) w ilości

100 µl. Ekstrakty analizowano wobec wzorca iperytu siarkowego, stosując różne układy rozwijające.

Chromatogramy rozwijano w poziomej komorze chromatograficznej (TLC) typu sandwicz (CHROMDES, Lublin) i ciśnieniowej komorze chromatograficznej (OPLC) typu KB-5121 (COBRABiD, Warszawa) [10]. Płytki chromatograficzne przeznaczone do rozwijania w warunkach wymuszonego przepływu były impregnowane i odpowiednio formowane do rozwijania liniowego i dwukierunkowego. Do tłoczenia eluentu stosowano pompę strzykawkową typu KB-5120-2 (COBRABiD, Warszawa).

Do wizualizowania chromatogramów stosowano odczynnik zawierający 0,8 g chlorku rtęci (II) i 0,2 g tetraetylo-N,N-diaminobenzofenonu (keton Michlera) w 10 ml etanolu. Po spryskaniu powierzchni żelu krzemionkowego odczynnikiem płytkę wygrzewano w temperaturze 100°C przez ok. 1 min. Keton Michlera i chlorek rtęci (II) reagują ze związkami nekrozującymi, dając czerwone zabarwienie plamek, odcinające się od żółtego tła płytki. Odczynnik przechowywano w butelce z ciemnego szkła w temperaturze 4°C przez 3 tygodnie.

3.3. Chromatografia gazowa ze spektrometrią emisji atomowej (GC-AED)

Rozdziały chromatograficzne wykonywano za pomocą chromatografu gazowego firmy Hewlett-Packard HP 6890 (Avondale, PA, USA) sprzężonego z detektorem emisji atomowej HP 2350A [11]. Do sterowania pracą przyrządu oraz do rejestracji chromatogramów pierwiastkowych i obróbki wyników stosowano program ChemStation HP 35920A.

Do rozdzielania składników analizowanych próbek używano kolumny kapilarnej HP-5, 30 m x 0,32 mm, pokrytej fazą 5% difenyl- i 95% dimetylopolisiloksanu o grubości filmu 0,25 µm. Objętość próbki wynosiła 1 µl z podziałem strumienia w stosunku 20:1 lub 60:1. Jako gaz nośny stosowano hel. Natężenie przepływu gazu nośnego było stałe i wynosiło 2 ml/min. Jako gazy reakcyjne stosowano tlen, wodór i mieszaninę metanu z azotem (1:9, V/V). Temperatura dozwolnika wynosiła 320°C; temperatura linii transferowej między kolumną a detektorem – 280°C; temperatura kolumny była programowana od 40°C (3 min) z szybkością wzrostu 10°C/min do 280°C (30 min).

3.4. Chromatografia gazowa ze spektrometrem masowym (GC-MS)

Widma masowe analizowanych związków mierzono za pomocą spektrometru masowego w układzie jonizacji elektronowej (EI) [12]. Energia elektronów

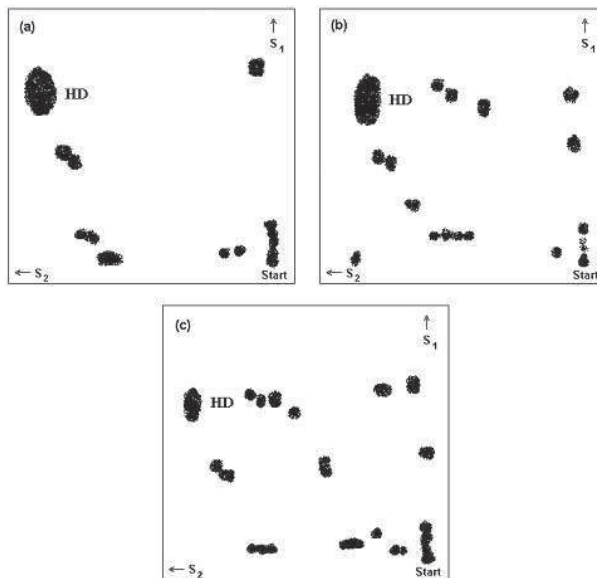
wynosiła 70 eV, natężenie prądu emisji – 400 mA, a temperatura źródła jonów – 215°C. Jony badanych związków wykrywano w zakresie od 40 do 400 amu przy szybkości skanowania 0,7 s/scan. Czas opóźnienia włączenia źródła jonów wynosił 200 s.

3.5. Stapianie adamsytu z siarką

Proces stapiania adamsytu z siarką krystaliczną prowadzono w hermetycznym naczyniu zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne i termometr [13–15]. Stosunek masowy adamsytu do siarki wynosił od 1:4 do 1:5. Początkowo reakcję stapiania prowadzono w temperaturze 160°C przez 2 godziny, a następnie w temperaturze około 200°C przez 1 godzinę. Oznaczenia powstałych analitów wykonywano pośrednio przez ekstrakcję próbek w układzie ciało stałe–ciecz. Efektywność procesu niszczenia adamsytu badano za pomocą chromatografii gazowej ze spektrometrią emisji atomowej. Do oceny wymywalności niebezpiecznych składników ze stopionych próbek stosowano amerykańską procedurę TCLP (ang. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) [16].

4. Wyniki pomiarów i ich dyskusja

W wyniku przeprowadzonych rozdziałów chromatograficznych w próbkach wyłowionego iperytu wykryto ponad 36 składników [17]. Dokładne badania tych składników wykazały, że w przypadku hydrolitycznego rozkładu iperytu w wodzie morskiej, oprócz substancji nietoksycznych lub mało toksycznych, powstają pewne ilości substancji o wyższej toksyczności niż toksyczność samego iperytu, a ich rozkład w środowisku następuje bardzo powoli [6]. Wyniki badań bryły iperytu przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej i gazowej sprzężonej z detektorem emisji atomowej (GC-AED) przedstawiono na rys. 3 i 4.



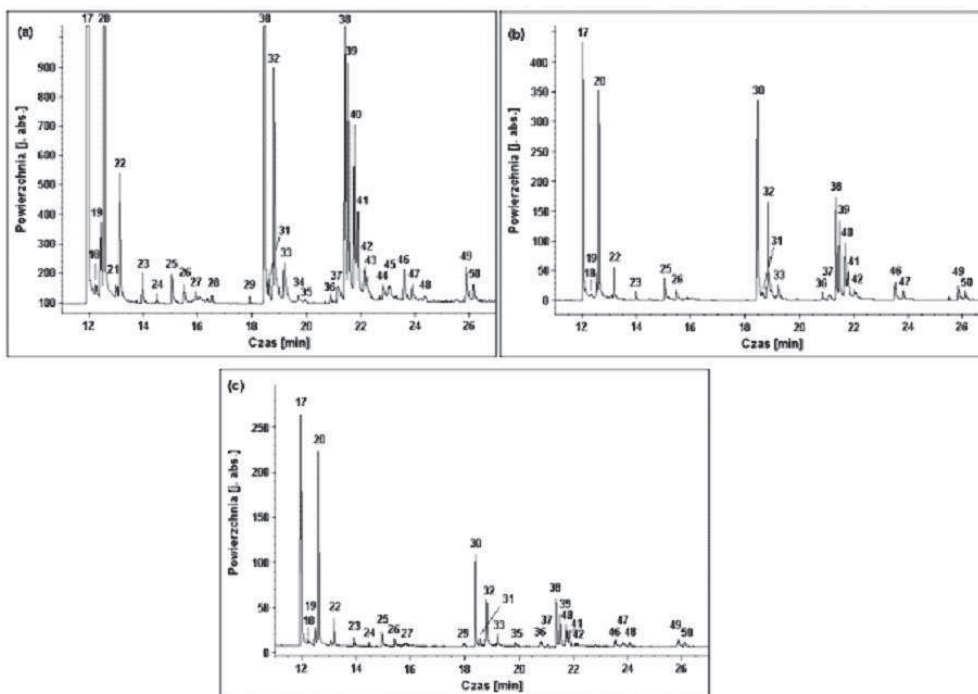
Rys. 3. Chromatogramy dwukierunkowe próbki bryły iperytu rozwijane za pomocą zwykłej (a) i (b) oraz ciśnieniowej chromatografii cienkowarstwowej (c). Faza stacjonarna: (a) zwykły żel krzemionkowy; (b) i (c) wysokosprawny żel krzemionkowy 60_{F254}; faza ruchoma: (S₁) toluen – dichlorometan – n-propanol – n-heksan (25+25+1+50, V/V); (S₂) - eter diizopropylowy – chloroform – n-heksan (1+1+3, V/V); punkt startu: 1 cm od linii zanurzenia (doprowadzenia) fazy ruchomej; droga rozwijania: 8 cm; łączny czas rozwijania: (a) ok. 47 min; (b) 56 min; (c) 18 min.

Oznaczenia: HD – iperyt siarkowy

Źródło: opracowanie własne.

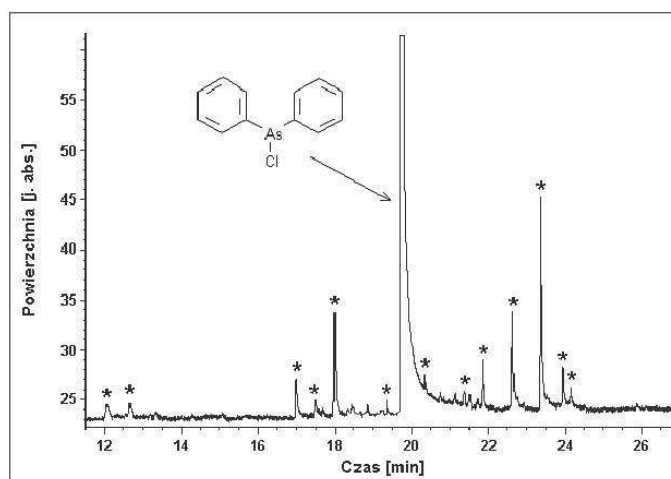
Identyfikację składników chromatografowanych próbek wykonano przez porównanie ich widm masowych z widmami związków siarki, które znajdowały się w bibliotece widm spektrometru masowego. Biblioteka zawierała zwiększoną liczbę widm związków siarki w stosunku do zwykle umieszczanych w bibliotekach spektrometrów. Na rys. 5 przedstawiono chromatogram wybranego ekstraktu otrzymany w układzie GC-MS. Na chromatogramie największy pik o czasie retencji 614 s odpowiada iperytowi siarkowemu. Oprócz piku iperytu obecne są inne piki, których liczba była różna w zależności od rodzaju badanych próbek.

Wśród związków siarki wykryto także chlorodifenyloarsynę (pokazaną na rys. 5), która była zatapiana w Bałtyku. Zwraca uwagę to, że nie uległa ona hydrolizie. Jeżeli związki arsenu ulegają hydrolizie, to wytworzone produkty hydrolizy związków arsenu zawierają arsen (III) i dlatego zachowują toksyczność, chociaż może ona być niższa niż toksyczność substancji wyjściowych. Związki te mogą się akumulować w organizmach żywych i wywoływać ich zmiany genetyczne i nowotworowe. Współczynnik biokumulacji BCF może nawet osiągnąć wartość 260 [18]. Wyniki niektórych analiz chemicznych wskazują, że zawartość



Rys. 4. Chromatogramy pierwiastkowe wieloskładnikowej próbki bryły iperytu otrzymanych za pomocą GC-AED na kanale: (a) węgla C-193 nm, (b) siarki S-181 nm i (c) chloru Cl-479 nm

Źródło: opracowanie własne.

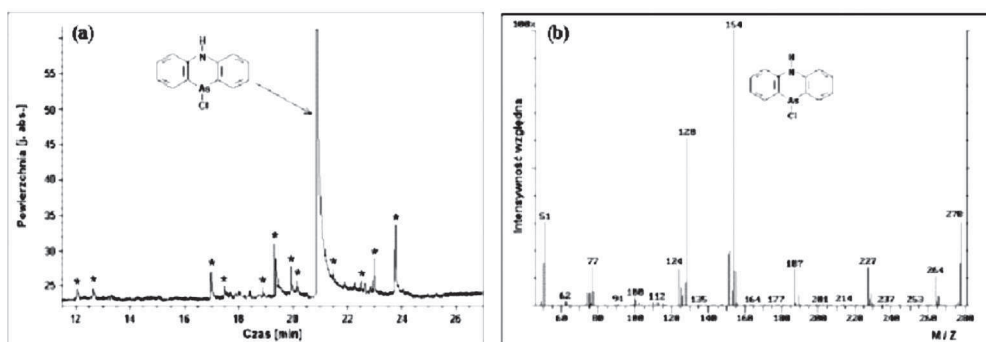


Rys. 5. Chromatogram pierwiastkowy chlorodifenyloarsyny (Clark I) wykrytej w próbce bryły iperytu otrzymany za pomocą GC-AED na kanale arsenu (As-189 nm). Pozostałe piki pochodzą od zanieczyszczeń środowiskowych

Źródło: opracowanie własne.

arsenu w Bałtyku jest już obecnie wyższa niż przeciętnie w wodzie morskiej. Wśród zidentyfikowanych związków wykryto także dwa związki, które dotąd prawdopodobnie nie były znane. Są to związki należące do grupy iperytów tlenowych.

Do jednych z trudniejszych działań wymagających rozwiązania zalicza się proces niszczenia amunicji chemicznej. W pracy zaproponowano niszczenie jednego ze składników amunicji – adamsytu w procesie stapiania z siarką. Obecność substancji powstałych w reaktorze i stopień destrukcji związku określano za pomocą chromatografii gazowej (rys. 6). Jako ekstrahenty stosowano aceton, toluen i kwas solny (doprowadzając badany roztwór do pH 5,0).

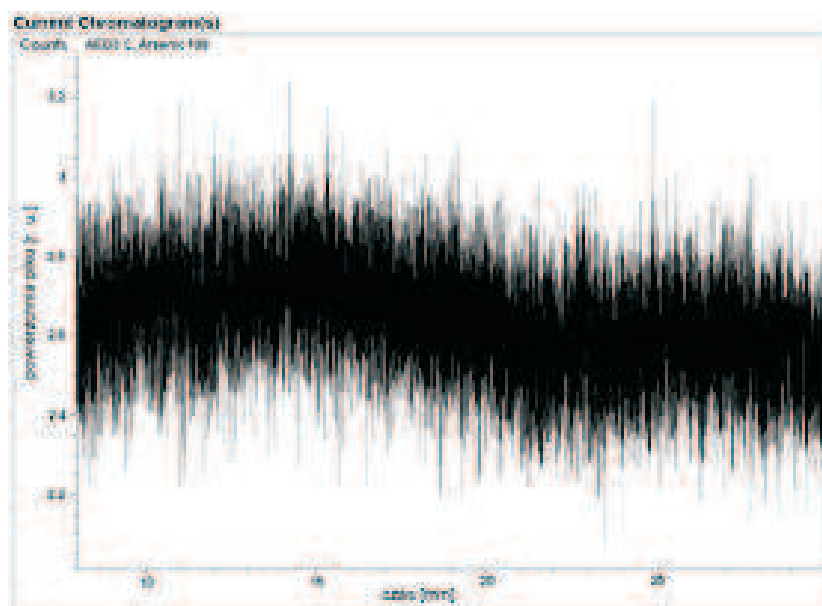


Rys. 6. Chromatogram pierwiastkowy (a) i widmo masowe (b) wzorca adamsytu otrzymane za pomocą układu GC-AED i GC-MS

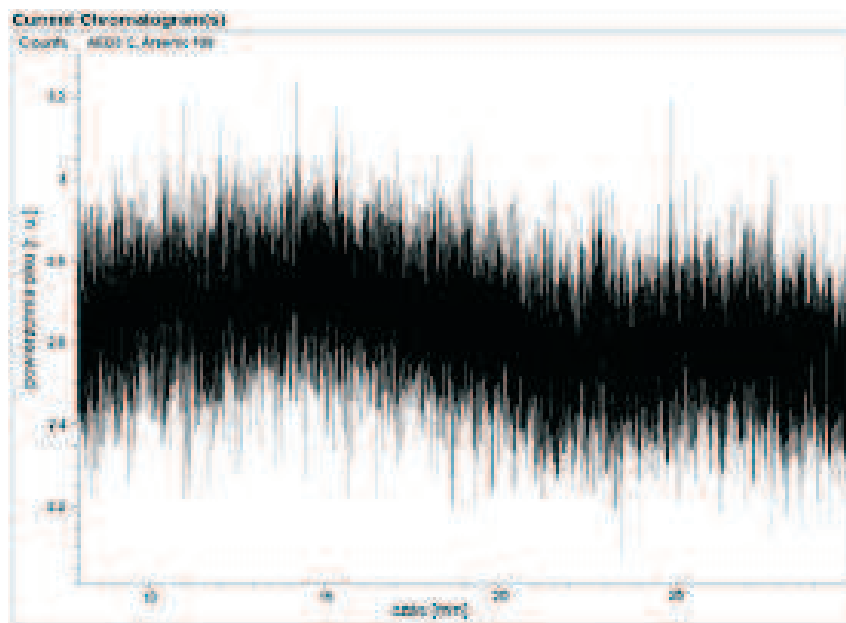
Oznaczenia: gwiazdkami zaznaczono zanieczyszczenia

Źródło: opracowanie własne.

Początkowo, w temperaturze 119°C siarka ulegała stopieniu, przyjmując jasno-żółty kolor i tworząc cząsteczki składające się głównie z pierścieni zawierających 8 atomów siarki (S_8). W tych warunkach adamsyt nie ulegał rozpuszczeniu, zachodziło jedynie okładowanie grudek adamsytu płynną siarką. Począwszy od temperatury 159°C bardzo szybko wzrastała lepkość siarki, spowodowana łączeniem się cząsteczek siarki S_8 w długie łańcuchy polimeru, zawierające do 100 000 i więcej atomów siarki. Przyczyną tego zjawiska była obecność wolnych rodników siarki, znajdujących się na zakończeniach łańcucha S_8 . Dla wyższych temperatur (do 200°C) możliwe było oddziaływanie międzyfazowe rodników siarki z pierścieniem adamsytu. Prawdopodobnie zachodziła tutaj reakcja przyłączania długich włókien polimerów siarki do cząsteczek adamsytu. W efekcie prowadziło to do powstania bardzo dużych naprężeń pierścienia fenarsazynowego z jego rozerwaniem włącznie. Prawdopodobny mechanizm reakcji stapiania adamsytu z siarką przedstawiono na rys. 7.



*Rys. 7. Prawdopodobny schemat reakcji stapiania adamsytu z siarką
Oznaczenia: R = H lub alkil, X = S, N, As lub C₆H₅.
Źródło: opracowanie własne.*



*Rys. 8. Chromatogram pierwiastkowy ekstraktu produktu stapiania adamsytu z siarką
otrzymany za pomocą GC-AED
Źródło: opracowanie własne.*

Powstały produkt stapiania adamsytu z siarką ma postać zestalonej masy polimeru, koloru czarnego. Jest dość kruchy i niehigroskopijny. Nie rozpuszcza się w wodzie i w większości znanych rozpuszczalników. W badanych ekstraktach nie stwierdzono obecności wolnego adamsytu i pochodnych arsenu. Przykładowy chromatogram pierwiastkowy badanego ekstraktu produktu stapiania adamsytu z siarką – pokazany na rys. 8 – otrzymano za pomocą GC-AED na kanale arsenu (As-189 nm). Oznaczanie śladów arsenu prowadzono na poziomie najwyższej czułości przyrządu, tj. 50 pg/s.

5. Podsumowanie i wnioski

Amunicja chemiczna zatopiona w Morzu Bałtyckim jest wciąż niebezpieczna dla środowiska Morza Bałtyckiego. Skala tego zagrożenia jest jednak trudna do dokładnej oceny. Należy zatem podjąć międzynarodową współpracę na rzecz poprawy stanu środowiska morskiego i dokonać bardziej wnikliwych analiz wielkości jej ryzyka.

Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników pomiarów stwierdzono, że wykonane analizy pozwalają lepiej poznać zachodzące procesy degradacji BST w środowisku Morza Bałtyckiego. Ich poznanie przyczynia się do lepszego zrozumienia mechanizmów zachowania się BST w wodzie morskiej, a także daje odpowiedź na pytanie, dlaczego substancje te są wciąż niebezpieczne dla organizmów żywych po ponad sześćdziesięciu latach pozostawania na dnie morza.

Większość ekspertów sądzi, że nie jest konieczne wydobywanie amunicji chemicznej z morza i przewożenie jej na ląd w celu zniszczenia. Operacja taka jest trudna technicznie i bardzo kosztowna. Ocenia się, że koszt zniszczenia amunicji chemicznej wyniesie ponad 100 mld euro [19]. Dlatego przeważa pogląd, że zatopioną amunicję należy pozostawić w morzu. Niektórzy uważają, że amunicję tę powinno się odizolować od otaczającej wody. Rozważana jest również możliwość zniszczenia amunicji *in situ* w specjalnie do tego celu przystosowanych podwodnych urządzeniach lub przykrycia składowisk amunicji chemicznej warstwą betonu albo trwałego polimeru.

Zaproponowany w tej pracy prosty sposób niszczenia adamsytu z siarką jest stosunkowo tani i możliwy do wykonania. Powstały produkt nie zawiera związków łatwo wymywalnych w wodzie i w większości rozpuszczalników. Jako trwałe polimer mógłby być składowany w wyeksploatowanych kopalniach. Jednak pewnym utrudnieniem w realizacji takiego rozwiązania jest brak w Polsce odpowiednich przepisów normujących i umożliwiających takie postępowanie.

nie [20]. Dlatego zainteresowane państwa powinny podjąć dalszą współpracę międzynarodową w tym zakresie.

PIŚMIENICTWO

- [1] Andrulewicz E.: War gases and ammunition in the Polish Economic Zone of the Baltic Sea, W: *Sea Dumped Chemical Weapons: Aspects, Problems and Solutions*, Kaffka A.V. (red.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht–Boston–Londyn 1996, s. 9.
- [2] Long T.P.: A global prospective on underwater munitions, *“Marine Technology Society Journal”*, 2009, nr 43, s. 5–9.
- [3] Andreasson-Gren M., Michanek G., Ebbesson J.: *Ekonomia i prawo. Ochrona środowiska w Regionie Bałtyckim*, „Środowisko Morza Bałtyckiego”, 1992, nr 7, s. 1–55.
- [4] Mazurek M., Witkiewicz Z., Popiel S.: Amunicja chemiczna zatopiona w Bałtyku i jej analiza, „Zeszyty Naukowe WSO im. Tadeusza Kościuszki”, 1999, nr spec.: Substancje toksyczne i niebezpieczne – zagrożenie, utylizacja, s. 75–83.
- [5] Glasby G.P.: Disposal of chemical weapons in the Baltic Sea, *“The Science of the Total Environment”*, 1997, nr 206, s. 267–273.
- [6] Mazurek M.: Ogólna charakterystyka zachowania się iperytu siarkowego w wodzie morskiej, „Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej”, 2000, nr 49, s. 63–80.
- [7] Hart J., Stock T.: Recent scientific and political development regarding sea-dumped weapons in the Baltic Sea, *“ASA Newsletter”*, 2008, nr 128, s. 1–16.
- [8] Carton G., Jagusiewicz A.: Historic disposal of munitions in U.S. and European coastal waters, how historic information can be used in characterizing and managing risk, *“Marine Technology Society Journal”*, 2009, nr 43, s. 16–32.
- [9] Mazurek M., Witkiewicz Z., Śliwakowski M.: Analysis of the Yperite Block Fished up from the Baltic Sea, *“Journal of Planar Chromatography A”* 2000, nr 13, s. 359–364.
- [10] Mazurek M., Witkiewicz Z., Stefaniak Z.: Overpressured layer chromatography, *“Analytical Chemistry”*, 1997, nr 42, s. 767–786.
- [11] Mazurek M., Popiel S., Witkiewicz Z.: Analiza za pomocą chromatografii gazowej ze spektrometrią emisji atomowej iperytu siarkowego i produktów

- jego przemian w bryle iperytowej wyłowionej z Bałtyku, „Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej” 2000, nr 49, s. 101–114.
- [12] Mazurek M., Witkiewicz Z., Śliwakowski M.: Identyfikacja za pomocą GC-MS produktów przemian iperytu siarkowego w bryle iperytowej wyłowionej z Morza Bałtyckiego, „Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej” 2000, nr 49, s. 89–100.
- [13] Starostin L., Mazurek M., Neffe S., Witkiewicz Z.: Metody niszczenia adamsytu, Cz. I. Ogólna charakterystyka metod niszczenia adamsytu, „Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej” 1996, nr 45, s. 135–150.
- [14] Starostin L., Mazurek M., Neffe S., Witkiewicz Z., Konopski L.: Metody niszczenia adamsytu, Cz. II. Koncepcja zniszczenia składowanego w Polsce adamsytu, „Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej” 1996, nr 45, s. 151–171.
- [15] Mazurek M.: Degradacja toksycznych substancji arsenoorganicznych w procesie zestalania z siarką, *Ochrona środowiska i zasobów naturalnych*, 2007, nr 33, s. 40–44.
- [16] Shieh C.S.: Criteria of selecting Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) and Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP). Tests to characterize special wastes, University of Florida, Florida 2001.
- [17] Mazurek M., Popiel S., Witkiewicz Z., Śliwakowski M.: Capillary gas chromatography – atomic emission spectroscopy – mass spectrometry analysis of sulphur mustard and transformation products in a block recovered from the Baltic Sea, „Journal of Chromatography A.” 2001, nr 919, s. 133–145.
- [18] Tornes J.A., Voie O.A., Ljones M., Opstad A.M., Bjerkseth L.H., Hussain F.: Investigation and risk assesment of ships loaded with chemical scuttled in Skagerrak, Statens Forrureningsstilsyn (SFT), Kjeller, 2002, s. 74.
- [19] Kaffka A.V. (ed.): *Sea Dumped Chemical Weapons: Aspects, Problems and Solutions*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht–Boston–London 1996.
- [20] Mazurek M.: Polskie doświadczenia związane z oznaczaniem i utylizacją wybranych substancji toksycznych, W: Buchalik K. (red.), *Zadania polskiego przemysłu chemicznego wynikające z postanowień Konwencji o Zakazie Broni Chemicznej oraz doświadczenia z przebiegu inspekcji polskich zakładów przemysłowych w 1998 r.*, Departament Kontroli Eksportu Ministerstwa Gospodarki, Warszawa 1999, s. 45–57.

S U M M A R Y

dr inż. Mariusz MAZUREK

INTERNATIONAL ASPECTS OF THE BALTIC ENVIRONMENT PROTECTION IN REFERENCE TO DUMPED CHEMICAL MUNITIONS

This paper discusses the results of environmental investigations carried out on the sulphur mustard remains of the chemical munition dumped in the Baltic Sea. The fractions of the yperite lump fished up were analysed in detail by several chromatographic techniques combined with chemical visualization, mass spectrometry and atomic emissions detection. The results indicate the presence of a large number of dangerous compounds; some of them were more toxic than sulphur mustard. There also was found arsenic (III), which occurs as a persistent constituent of many chemical munitions. Due to this the destruction possibility of the abandon adamsite in the process of their melting with granulated sulphur was proposed.