

Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyle w osadach rzek Polski

Izabela Bojakowska*, Tomasz Gliwicz*



I. Bojakowska



T. Gliwicz

Chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in river sediments of Poland. *Prz. Geol.*, 53: 649–655.

Summary. Concentrations of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls (PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180), were determined in 80 river sediment samples collected from the whole area of Poland. Chlorinated pesticides were found in almost all samples. The most frequently detected pesticides were isomer γ -HCH (Lindane) and the DDT group compounds. The concentrations of Lindane exceeding the detection limit were recorded in 95% of samples and Lindane contents above the PEL value were noted in 32.5% of the analysed samples. The high contents of pesticides were recorded mainly in river sediments near urban-industrial centres. The presence of *p,p'*-DDT was noted in 31 samples and its metabolite *p,p'*-DDE — in 78 samples, and *p,p'*-DDD — in 69 samples. The concentration of *p,p'*-DDE above PEL value (6.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$) were detected in 9 samples, *p,p'*-DDD (8.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$) — in 9 samples, *p,p'*-DDT — in 13 samples. Of the remaining pesticides the concentrations of heptachlor epoxide exceeding the detection limit were observed in 5 sediment samples, Dieldrin — in 15 samples, Aldrin — in 10 samples, Endrin — in 10 samples, Endosulfan I only in 1 sample, Endosulfan II — in 4 samples and Methoxychlor — in 2 samples. The concentrations of Heptachlor epoxide higher than the PEL value (2,74 $\mu\text{g}/\text{kg}$) were detected in 1 sample (1.3%). Of 48.8% of the analysed river sediment samples contained polychlorinated biphenyls above detection limit; in two locations the PCB concentrations were high enough to pose a threat for water organisms.

Key words: chlorinated compounds, pollution, Poland, river sediments

Zanieczyszczenie współczesnych osadów wodnych jest jednym z ważniejszych problemów środowiskowych ze względu na ich potencjalnie szkodliwe oddziaływanie na zasoby biologiczne i często pośrednio na zdrowie człowieka. Różnorodne zanieczyszczenia chemiczne takie jak polichlorowane bifenyle (PCB), pestycydy chloroorganiczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), czy też metale ciężkie pochodzące np. z przemysłu, rolnictwa, miast, składowisk odpadów lub opadów atmosferycznych są akumulowane w osadach wodnych. Niektóre spośród związków organicznych, nagromadzone w osadach, odznaczają się wysoką toksycznością lub potencjalną kancerogennością w stosunku do organizmów żywych oraz jednocześnie dużą trwałością w środowisku. Związki te podlegają także bioakumulacji i dlatego też są zaliczane do trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO, w jęz. angielskim *POPs* — *Persistent Organic Pollutants*). Do grupy tych związków należą między innymi związki chloroorganiczne takie jak: pestycydy chloroorganiczne (CO pestycydy) i polichlorowane bifenyle (PCB).

Pestycydy chloroorganiczne, wykorzystywane przez kilkadziesiąt lat do usuwania i niszczenia chwastów, do zwalczania pasożytów, a także do ograniczania strat plodów rolnych podczas ich magazynowania, spowodowały również wiele niekorzystnych skutków w środowisku (Ramamoorthy & Ramamoorthy, 1997). Mimo, że wiele spośród tych związków, ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie na organizmy zwierzęce i bardzo małą podatność na degradację w środowisku, zostało wycofanych z produkcji i użycia w wielu krajach, to jednak są one nadal produkowane i stosowane w krajach rozwijających się. Niestety, ze względu na właściwości fizyczne tych pestycydów (wysoka prężność par), część z nich, rozsia-

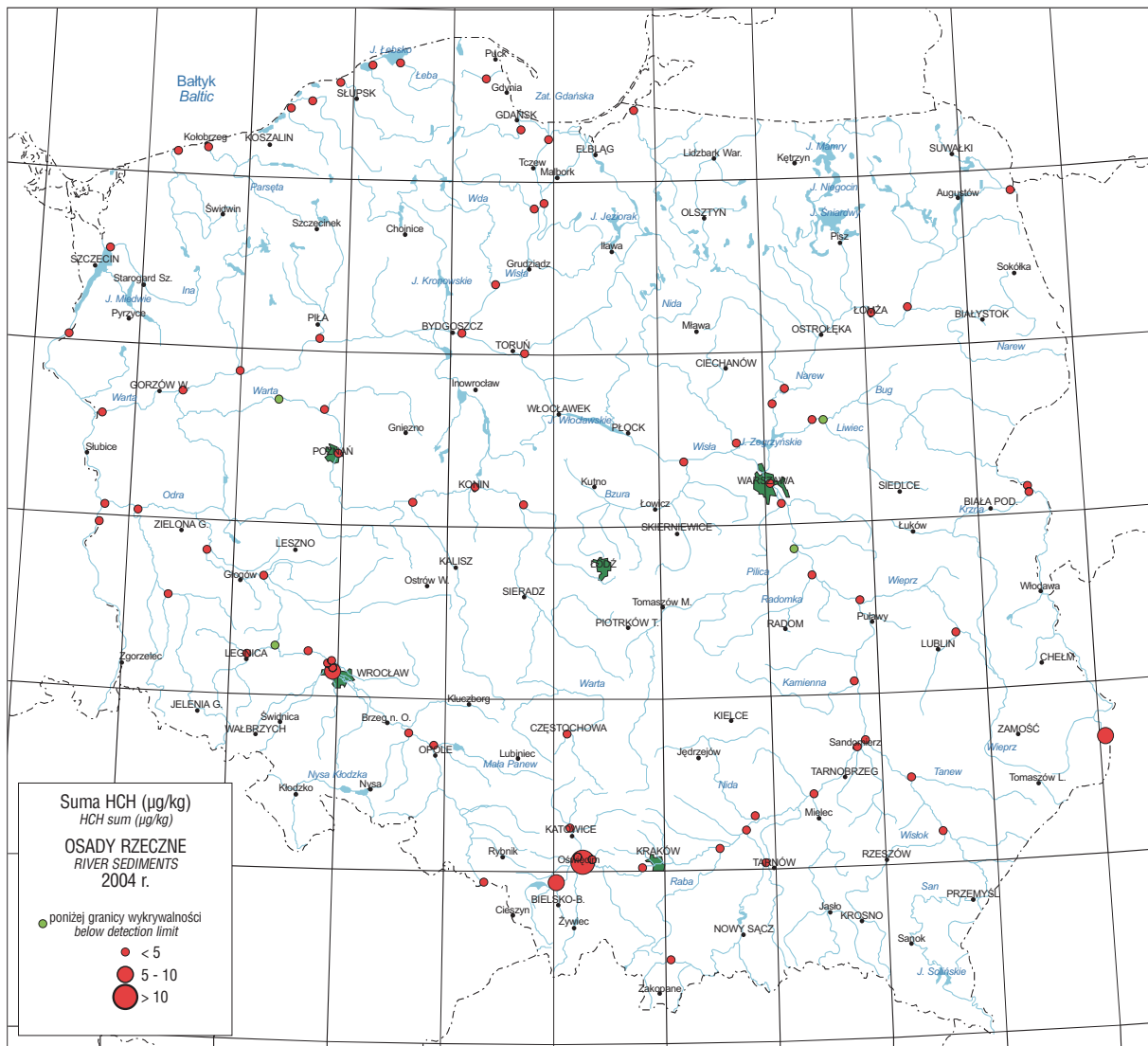
nych na polach uprawnych i plantacjach w krajach tropikalnych, zwłaszcza na glebach o bardzo niskiej zawartości materii organicznej i poddanych silnej radiacji słońca, przedostaje się stosunkowo łatwo do atmosfery i transportowana wraz z masami powietrza na duże odległości w kierunku biegunów, trafia z opadami atmosferycznymi do gleb strefy umiarkowanej (Ramamoorthy & Ramamoorthy, 1997; Gryniewicz i in., 2003). Z grupy pestycydów chloroorganicznych największy problem stanowią pozostałości DDT i jego metabolity (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD) oraz stereoisomery heksachlorocykloheksanu (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH), heptachlor, aldryna i dieldryna. Polichlorowane bifenyle (PCB), związki bardzo trwałe, niepalne, lipofilne, słabo rozpuszczalne w wodzie, miały szerokie zastosowanie przemysłowe od lat trzydziestych do wczesnych lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Były one wykorzystywane jako ciecze dielektryczne do kondensatorów i transformatorów wysokiego napięcia, jako płyny robocze w siłownikach hydraulicznych i wymiennikach ciepła, dodatki do farb i lakierów, plastyfikatory do tworzyw sztucznych, wypełniacze w środkach ochrony roślin, a także jako substancje do powlekania powierzchni, środki niepalniające do impregnacji drewna oraz w produkcji papierów powielających (Ramamoorthy & Ramamoorthy, 1997). Po wykryciu rakotwórczych, toksycznych, teratogennych i immunosupresyjnych właściwości polichlorowanych bifenili, a także ich zdolności do bioakumulacji, produkcja i ich stosowanie zostały wstrzymane w 1977 r., ale nadal pozostają one w użyciu w istniejących urządzeniach i produktach. Do środowiska są one uwalniane także podczas spalania węgla w elektrowniach (przede wszystkim brunatnych), odpadów szpitalnych, węgla kamiennego i drewna w sektorze mieszkaniowym i komunalnym. Polichlorowane bifenyle, podobnie jak pestycydy chloroorganiczne, ze względu na wysoką prężność ich par, stosunkowo łatwo ulatniają się do atmosfery z gleb, wód powierzchniowych, osadników i

Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; izabela.bojakowska@pgi.gov.pl; tomasz.gliwicz@pgi.gov.pl

składowisk odpadów i z tego powodu ich sucha i mokra atmosferyczna depozycja odgrywa ważną rolę w obiegu tych zanieczyszczeń w środowisku (Totten i in., 2003; Shen i in., 2005; Hsu Y. i in., 2003; Offenberga & Baker, 1997; Eisenberg i in., 1998). Badania powietrza atmosferycznego wykonane nad Europą wykazały, że najwyższe stężenia chloroorganicznych związków występują nad obszarami, gdzie w przeszłości była ich produkcja lub bardzo wysokie zużycie tych związków oraz nad terenami zurbanizowanymi. Zaobserwowano również wyższe zawartości lindanu i DDTs nad południową i wschodnią częścią kontynentu (Jaward i in., 2004).

We współczesnych osadach wodnych zawartość poszczególnych chloroorganicznych pestycydów waha się od zawartości poniżej limitu detekcji do nawet kilkuset mg/kg w ekstremalnych warunkach; na ogół w zanieczyszczonych osadach zawartość tych związków nie przekracza 1 mg/kg. I tak, zawartość najbardziej znanego chloroorganicznego pestycydu, jakim było DDT, w osadach Bałtyku wahała się od 1 do 118 µg/kg, osiągając maksimum w Zatoce Botnickiej (Brügmann 1998); u wybrzeży Niemiec w

pobliżu ujścia rzeki Peene odnotowywano średnio 70 µg/kg DDT (Müller & Schilling, 1998). W osadach zbiornika włocławskiego — w zakresie 0,7–24,0 µg/kg, a w osadach jeziora Orta (Włochy) — od 0,7–119,7 µg/kg (Bojakowska i in., 2000; Guzzella, 1997). Polichlorowane bifenyle, podobnie jak chloroorganiczne pestycydy, obecne są we współczesnych osadach w zawartości nawet do kilkuset ppm (Kannan i in., 1997). Na przykład w osadach: Morza Bałtyckiego koncentracja PCB waha się od 10 do 1380 µg/kg, w pobliżu ujścia rzeki Peene (Niemcy) odnotowano średnio 122 µg/kg PCB, Winter Quarters Bay na Antarktydzie — do 2600 µg/kg, Sekwany — średnio 300 µg/kg, jeziora Järnsjön w Szwecji, przed ich remediacją — kilka ppm, zbiornika włocławskiego — do 28,53 µg/kg (Crockett & White 2003; Bojakowska i in., 2000; Brüggmann, 1998; Müller & Schilling, 1998; Gulbring i in. 1998, Bremie i in. 1998). W ostatnich latach, w następstwie zaprzestania produkcji tych związków i ograniczenia ich stosowania obserwuje się spadek zawartości PCB w osadach wodnych. Na przykład zawartość PCB w osadach Zatoki Tokijskiej, datowanych na 1980 r., przekracza 150



Ryc. 1. Zawartość sumy 4 izomerów heksachlorocykloheksanu (HCH) w osadach rzek Polski
 Fig. 1. Concentration of total Hexachlorocyclohexane (HCH) in the river sediments of Poland

$\mu\text{g}/\text{kg}$, podczas gdy w osadach powstających obecnie zawartość tych związków kształtuje się na poziomie około $30 \mu\text{g}/\text{kg}$ (Yamashita i in., 2000).

Obecnie źródłem związków chloroorganicznych w osadach wodnych są przede wszystkim spływy z pól uprawnych i sadów, gdzie przez lata stosowano te pestycydy, np. w glebach rolniczych Wielkopolski zawartość lindanu często wynosi $4 \mu\text{g}/\text{kg}$, a DDT nawet $10 \mu\text{g}/\text{kg}$, oraz depozyty atmosferyczne. Do środowiska wód powierzchniowych chloroorganiczne pestycydy trafiają również wraz ze ściekami komunalnymi i z ferm hodowlanych, np. lindan jest składnikiem specyfików farmaceutycznych i szamponów. Do środowiska związki chloroorganiczne przenikają również na skutek stosowania do impregnowania drewna preparatów zawierających chloroorganiczne pestycydy. Polichlorowane bifenyle przenikają do środowiska głównie w następstwie wycieków smarów z pojazdów i maszyn, z uszkodzonych wymienników ciepła i transformatorów. Innym istotnym lokalnie źródłem, z którego związki chloroorganiczne uruchamianie są do środowiska, są odcieki ze składowisk odpadów, na których zdeponowano odpady przemysłowe pochodzące z produkcji tych związków oraz mogilniki, w których umieszczono niewykorzystane chloroorganiczne pestycydy.

W Polsce z chloroorganicznych pestycydów produkowano przede wszystkim DDT, HCH i toksafen. W produkcji preparatów pestycydowych stosowano dieldrynę (do 1975 r.), heksachlorobenzen (do wyczerpania zapasów, a w postaci kwintocenu do 1986 r.), heptachlor (tylko w 1966 r.), endrynę (do 1972 r.) i aldrynę (do 1975 r.). Gotowe preparaty pestycydowe zawierające aldrynę, dieldrynę, endrynę były importowane i dopuszczone do obrotu handlowego jako środki ochrony roślin do 1978 r. Najdłużej stosowanym preparatem był Lasochron zawierający DDT. Polichlorowane bifenyle nie były nigdy produkowane w Polsce na skalę techniczną, jedynie w Zakładach Azotowych w Tarnowie na początku lat siedemdziesiątych prowadzono próby w skali półtechnicznej, natomiast znaczny był

import urządzeń elektrotechnicznych zawierających PCB oraz olejów do tych urządzeń.

Zakres i metodyka badań

W 2004 r. zakres badań geochemicznych osadów rzek, wykonywanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska na zlecenie GIOŚ, został rozszerzony o oznaczenia wybranych związków chloroorganicznych — 15 chloroorganicznych pestycydów i 7 kongenerów polichlorowanych bifenyli. Zawartość tych związków oznaczono w 80 próbkach osadów, pobranych przy ujściach rzek dłuższych niż 80 km, przy ujściach rzek, których wody są pozaklasowe oraz w punktach rozmieszczonych wzdłuż Wisły, Odry, Warty, Bugu i Narwi.

Oznaczenia zawartości pestycydów chloroorganicznych: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, heptachloru, aldryny, epoksydu heptachloru, endosulfanu I, endosulfanu II, dieldryny, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT, endryny i metoksychloru w osadach wykonano z ekstraktów uzyskanych po ekstrakcji mieszaniną heksan/acetone. Po odsiarczeniu, ekstrakty oczyszczono od związków polarnych metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy/tlenek glinu). W uzyskanych ekstraktach oznaczono zawartość PCB przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem wychwyty elektronów GC-ECD firmy Hewlett-Packard. Rozdzielenie oznaczanych związków wykonano na kolumnie kapilarnej HP-5 (długość 50 m, średnicy 0,2 mm, film 0,33 m (5%)-difenylo-(95%)-dimetylopolisiloksanu) stosując programowanie temperatury: od 100°C do 160°C z przyrostem $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, od 150°C do 300°C z przyrostem $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Granica oznaczalności dla aldryny, epoksydu heptachloru, dieldryny, p,p'-DDE i p,p'-DDD wynosiła $0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$, dla endryny i endosulfanu II — $0,3 \mu\text{g}/\text{kg}$, dla α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, endosulfanu I i p,p'-DDT — $0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$, dla heptachloru — $0,8 \mu\text{g}/\text{kg}$, a dla metoksychloru — $5,0 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Oznaczenia polichlorowanych bifenyli kongenerów: PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180 wykonano z ekstraktów uzyskanych po ekstrakcji próbek mieszaniną heksan/acetone. Oznaczenia wykonano przy zastosowaniu chromatografu gazowego 5890 II z detektorem wychwyty elektronów GC-ECD firmy Hewlett-Packard. Rozdzielenie chromatograficzne PCB wykonano w tych samych warunkach analitycznych, jak w przypadku pestycydów chloroorganicznych. Granica oznaczalności dla PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180 wynosiła $0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Oznaczenia chemiczne zostały wykonane przez pracowników Centralnego Laboratorium Chemicznego Państwowego Instytutu Geologicznego.

Wyniki badań i dyskusja

W zbadanych osadach zawartość pestycydów (bez heptachloru i metoksychloru) była od poniżej limitu detekcji do 476 ppb ; średnia ich zawartość wynosiła $22,4 \mu\text{g}/\text{kg}$. Zawar-

Tab. 1. Zakres zawartości pestycydów chloroorganicznych w osadach rzecznych w 2004 r. (n = 80)

Table 1. Range of chlorinated pesticide concentrations in river sediments in 2004 (n = 80)

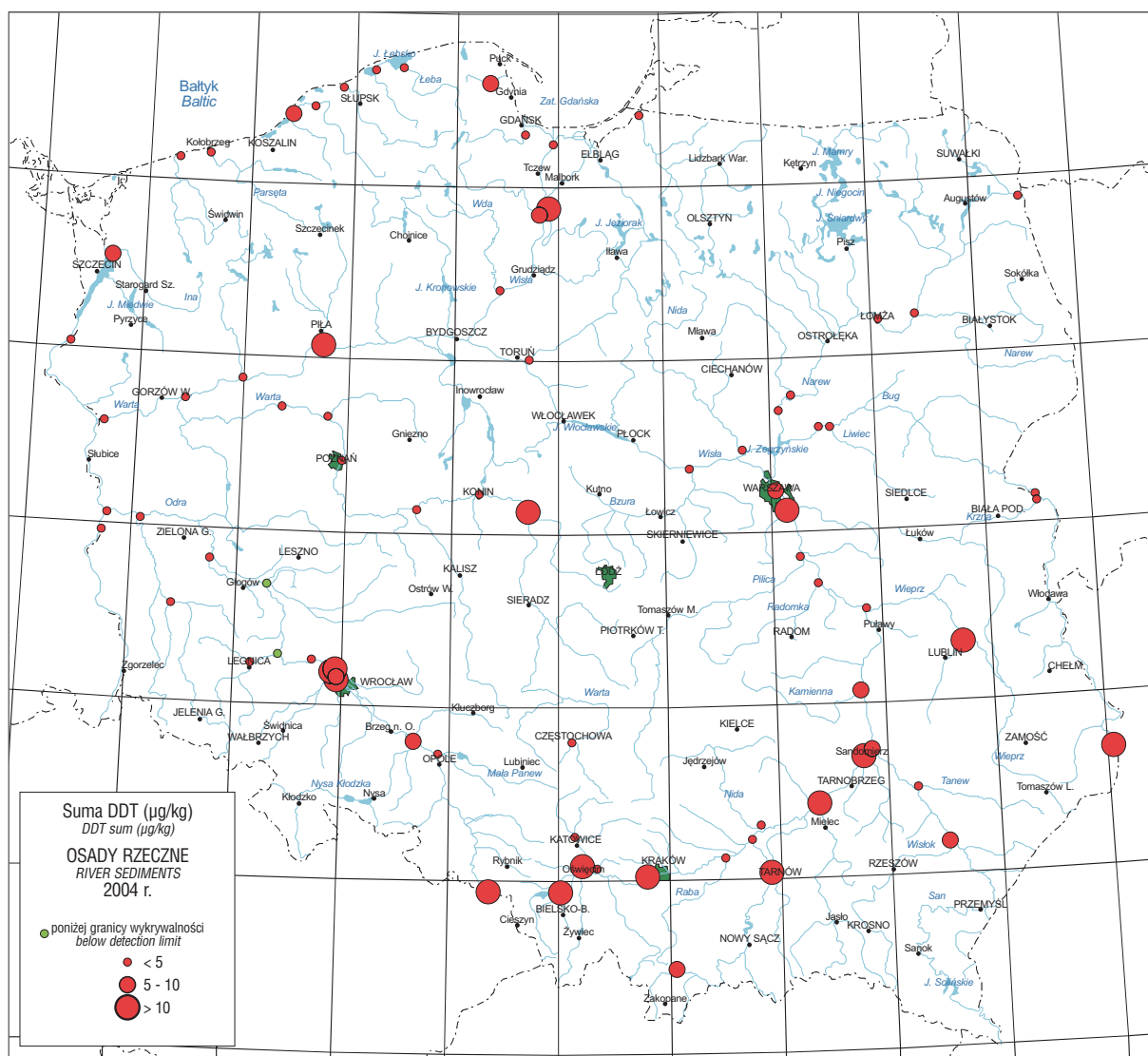
Pestycyd Pesticide	% próbek powyżej limitu detekcji % samples above limit detection	Wartość min.	Wartość maks. max.
		$\mu\text{g}/\text{kg}$	
α -HCH	6,3	<0,5	11,0
β -HCH	2,5	< 0,5	1,5
γ -HCH	95,0	<0,5	9,4
δ -HCH	2,5	<0,5	1,1
Aldryna <i>aldrin</i>	12,5	<0,1	2,5
Epoksyd heptachloru <i>heptachlor epoxide</i>	6	<0,1	3,8
Endosulfan I <i>endosulfan I</i>	1,3	<0,5	8,2
Endosulfan II <i>endosulfan II</i>	5,0	<0,3	2,8
Dieldryna <i>dieldrin</i>	18,8	<0,1	1,2
Endryna <i>endrin</i>	12,5	<0,3	2,9
p, p' -DDE	97,7	<0,1	46
p, p' -DDD	86,3	<0,1	290
p, p' -DDT	87,5	<0,5	269

tość pestycydów z grupy HCH (α -HCH, β -HCH, γ -HCH (lindan), δ -HCH) była w zakresie od $<2,0$ do $9,9 \mu\text{g}/\text{kg}$, średnia ich zawartość w osadach wynosiła $2,5 \mu\text{g}/\text{kg}$, średnia geometryczna $2,0 \mu\text{g}/\text{kg}$, a mediana $1,8 \mu\text{g}/\text{kg}$. Spośród tych związków najczęściej i w największej ilości występował lindan (tab. 1). Jedynie cztery próbki charakteryzowały się zawartością tego ksenobiotyku poniżej limitu detekcji (ryc. 1). Wysoką zawartość lindanu stwierdzono m. in. w osadach Wisły w Oświęcimiu, Bugu w Kryłowie i Białej w Kaniowie (tab. 2). Przekroczenie $1,38 \mu\text{g}/\text{kg}$ — wartości PEL (*Probable Effects Level* — prawdopodobny poziom oddziaływania; zawartość powyżej której toksyczny wpływ na organizmy jest często obserwowany) dla tego pestycydu stwierdzono w 26 próbkach, a przekroczenie $0,94 \mu\text{g}/\text{kg}$ — wartości TEL (*Threshold Effect Level* — dopuszczalny poziom oddziaływania; zawartość poniżej której toksyczny wpływ na organizmy nie jest obserwowany) — w 41 próbkach. Zawartość α -HCH w osadach rzecznych powyżej limitu detekcji stwierdzono w pięciu próbkach; najwyższe stężenie α -HCH odnotowano w próbkach osadów z Wisły w Oświęcimiu. Zawartość

β -HCH w osadach powyżej limitu detekcji odnotowano w próbkach pobranych z Wisły w Tyńcu i Dunajca w Wąskundzie, a zawartość δ -HCH powyżej limitu detekcji — w próbkach pobranych z Wierzycy w Gniewie i Bugu w Kryłowie.

Jedynie w pięciu próbkach odnotowano obecność epoksydu heptachloru powyżej limitu detekcji. Najwyższą zawartością charakteryzowały się osady pobrane z Liwy w Białej Górze; w osadach tych zawartość epoksydu heptachloru była powyżej wartości PEL ($2,74 \mu\text{g}/\text{kg}$). Zawartość epoksydu heptachloru wyższą od wartości TEL ($0,6 \mu\text{g}/\text{kg}$) zaobserwowano w osadach Gwdy.

Zawartość dieldryny powyżej limitu detekcji stwierdzono w 15 próbkach, ale w żadnej ze zbadanych próbek pestycyd ten nie był obecny w stężeniu powyżej wartości TEL ($2,85 \mu\text{g}/\text{kg}$). Największe stężenia dieldryny odnotowano w osadach pobranych z Jeziorki w Konstancinie-Jeziornej i Brynicy w Sosnowcu. Zawartość aldryny powyżej limitu detekcji odnotowano w 10 próbkach; najwyższe koncentracje tego związku stwierdzono w osadach pobra-



Ryc. 2. Zawartość sumy p,p'-DDT i jego metabolitów w osadach rzek Polski
Fig. 2. Concentration of p,p'-DDT and its metabolites in river sediments of Poland

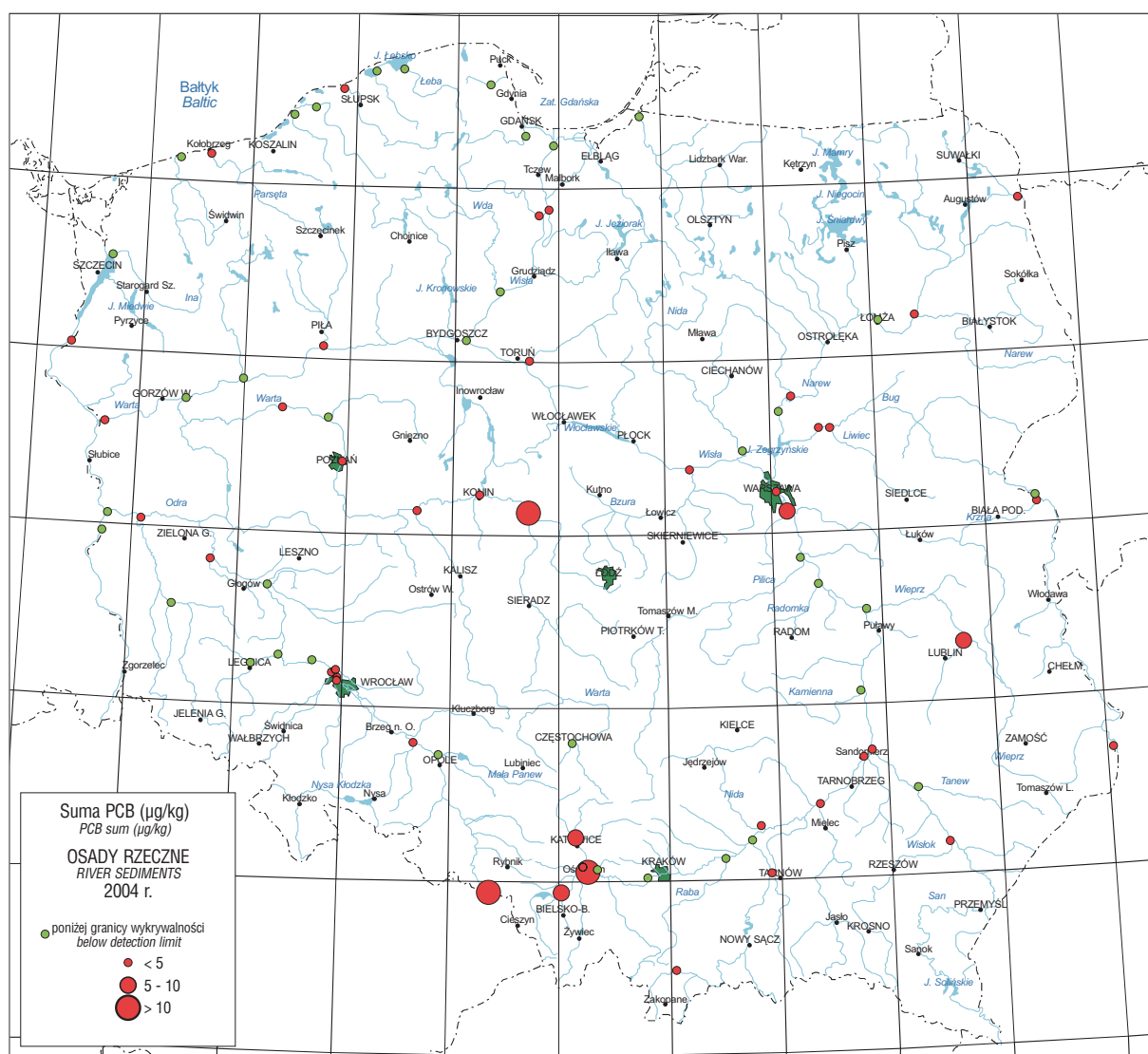
nych z Czarnej Hańczy we Frąckach, Liwy w Białej Górze i Gwdy w Ujściu.

Obecność endosulfanu I powyżej limitu detekcji odnotowano tylko w jednej próbce osadów — w osadach Liwy w Białej Górze, które zawierały 8,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tego związku. Obecność endosulfanu II w osadach odnotowano w czterech próbkach — w osadach Przemszy w Chełmku, Bystrzycy w Spiczynie, Wieprzy w Starym Krakowie i Odry w Wrocławiu.

Zawartość endryny wyższą od wartości TEL (2,67 $\mu\text{g}/\text{kg}$) zaobserwowano w jednej próbce — w osadach pobranych z Bystrzycy w Spiczynie. Stężenie endryny powyżej limitu detekcji odnotowano w 10 próbkach osadów pobranych m.in. z Bystrzycy w Spiczynie, Wisły w Oświęcimiu, Odry w Chałupkach i Neru w Dąbiu.

Obecność DDT i jego metabolitów stwierdzono prawie we wszystkich zbadanych próbkach osadów. Jedynie dwie próbki zawierały ten pestycyd w stężeniu poniżej limitu detekcji (ryc. 2). W zbadanych osadach rzecznych zawartość pestycydów z grupy DDTs: p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT była w zakresie od <0,7 do 453 $\mu\text{g}/\text{kg}$, średnia

ich zawartość w osadach wynosiła 18,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, średnia geometryczna 3,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a mediana 3,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Spośród tych związków najczęściej występował metabolit p,p'-DDE. Obecność p,p'-DDT stwierdzono w 31 próbkach, spośród których 19 charakteryzowało się zawartością powyżej wartości TEL (1,19 $\mu\text{g}/\text{kg}$), a 13 próbek osadów zawierało p,p'-DDT w stężeniu powyżej wartości PEL (4,77 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Najwyższe stężenia p,p'-DDT odnotowano w osadach pobranych z Brdy w Bydgoszczy, zawartość ta jest o dwa rzędy wielkości wyższa niż wartość PEL. Bardzo wysokie zawartości p,p'-DDT odnotowano także w osadach pobranych z Wisły w Oświęcimiu i Tyńcu, Przemszy w Chełmku i Odry w Chałupkach. Metabolit p,p'-DDE obecny był prawie we wszystkich zbadanych próbkach osadów; tylko dwie próbki charakteryzowały się zawartością poniżej limitu detekcji. W dziewięciu próbkach zawartość tego metabolitu była wyższa od wartości PEL (6,75 $\mu\text{g}/\text{kg}$), a 30 próbek zawierało powyżej 1,42 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (wartość TEL). Największe zawartości p,p'-DDE odnotowano w osadach Wisły w Oświęcimiu, Bystrzycy w Spiczynie i Brdy w Bydgoszczy. Zawartość p,p'-DDD w osadach wyższą od



Ryc. 3. Zawartość sumy 7 polichlorowanych bifenyli w osadach rzek Polski

Fig. 3. Concentration of 7 polychlorinated biphenyls in river sediments of Poland

Tab. 2. Osady zanieczyszczone pestycydami chloroorganicznymi

Table 2. Sediments polluted by chlorinated compound

Pestycyd <i>pesticide</i>	Osady <i>sediments</i>
α -HCH	Wisła — Oświęcim (11 $\mu\text{g}/\text{kg}$)*, Przemsza — Chełmek (1,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bug — Kryłów (0,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
β -HCH	Wisła — Tyniec (1,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Dunajec — Wąskmund (1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
γ -HCH (lindan) <i>lindane</i>	Wisła — Oświęcim (9,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bug — Kryłów (7,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Biała — Kaniów (6,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Ślęza — Wrocław (5,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bystrzyca Spiczyn (4,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Jeziorka — Konstancin-Jeziorna (3,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Dunajec — Wąskmund (3,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$), San — Wrzawy (3,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Wisła — arszawa (3,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Przemsza — Chełmek (3,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Biała Tarnawska — Tarnów (2,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Liwa — Biała Góra (2,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
	Wierzyca — Gniew (1,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bug — Kryłów (0,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
Epoksyd heptachloru <i>heptachlor epoxide</i>	Liwa — Biała Góra (3,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Gwda — Ujście (0,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Słupia — Ustka (0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
Aldryna <i>aldrin</i>	Czarna Hańcza — Frącki (2,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Liwa — Biała Góra (1,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Wierzyca — Gniew (1,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Gwda — Ujście (1,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Narew — Pułtusk (1,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Dunajec — Wąskmund (0,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
Dieldryna <i>dieldrin</i>	Brynica — Sosnowiec (1,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Jeziorka — Konstancin-Jeziorna (1,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bug — Kryłów (1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Odra — Chałupki (1,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Ślęza — Wrocław (1,1 ppb)
Endryna <i>eudrin</i>	Bystrzyca — Spiczyn (2,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Wisła — Oświęcim (1,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Ner — Dąbie (1,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
Endosulfan I <i>endosulfan I</i>	Liwa — Biała Góra (8,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
p,p' -DDE	Wisła — Oświęcim (46 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bystrzyca — Spiczyn (19 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Brda — Bydgoszcz (16 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Wisła — Tyniec (14 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Przemsza — Chełmek (12 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Jeziorka — Konstancin-Jeziorna (11 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Ślęza — Wrocław (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Liwa — Biała Góra (8,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bystrzyca — Wrocław (6,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Biała — Kaniów (6,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
p,p' -DDD	Wisła — Oświęcim (290 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Wisła — Tyniec (73 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bystrzyca — Spiczyn (55 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Brda — Bydgoszcz (55 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Przemsza — Chełmek (36 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Wisła — Sandomierz (14 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Jeziorka — Konstancin-Jeziorna (11 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Ślęza — Wrocław (11 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Biała — Kaniów (9,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Liwa — Biała Góra (8,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
p,p' -DDT	Brda — Bydgoszcz (269 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Wisła — Oświęcim (117 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Wisła — Tyniec (45 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Przemsza — Chełmek (34 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Odra — Chałupki (11 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bystrzyca — Spiczyn (9,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Biała — Kaniów (8,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Ślęza — Wrocław (8,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Gwda — Ujście (7,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
Metoksychlor <i>metoxychlor</i>	Wisła — Oświęcim (69 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Dunajec — Wąskmund (37 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

*rzeka — lokalizacja (zawartość), *river — localization (concentration)*

8,51 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (wartość PEL) stwierdzono w dziewięciu próbkach, a zawartość wyższą od 3,54 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (wartość TEL) — w 13 próbkach. Największą zawartością p,p'-DDD charakteryzowały się osady pobrane z Wisły w Oświęcimiu Tyńcu, Bystrzycy w Spiczynie i Brdy w Bydgoszczy. Zwraca uwagę wysoki stosunek p,p'-DDT/p,p'-DDE w osadach niektórych rzek, np. Brdy w Bydgoszczy, Kamiennej w Ciekarczowicach, co wskazywać może na niedawne zastosowanie tego pestycydu.

Obecność metoksychloru w zawartościach powyżej limitu detekcji odnotowano w dwóch próbkach osadów pobranych z Wisły w Oświęcimiu i Dunajca w Wąskmundzie 69 i 37 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

W zbadanych osadach zawartość sumy oznaczonych kongenerów PCB była w zakresie od <0,5 do 86,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (tab. 3). Obecność PCB powyżej limitu detekcji stwierdzono

Tab. 3. Zakres zawartości polichlorowanych bifenyli w osadach rzecznych w 2004 roku (n=80)

Table 3. Range of polychlorinated biphenyl concentrations in river sediments in 2004 (n=80)

Kongener <i>Congener</i>	% próbek powyżej limitu detekcji <i>% samples above detection limit</i>	Wartość min. <i>Min.</i>	Wartość maks. <i>Max.</i>
		$\mu\text{g}/\text{kg}$	
PCB	17,5	<0,1	2,10
PCB	41,3	<0,1	9,70
PCB	21,3	<0,1	6,90
PCB	36,3	<0,1	29,0
PCB	30,0	<0,1	24,0
PCB	30,0	<0,1	15,0
Suma	48,8	<0,7	86,8

no w 36 próbkach (ryc. 3). Spośród siedmiu oznaczanych kongenerów polichlorowanych bifenyli nie stwierdzono obecności kongeneru PCB52 w żadnej ze zbadanych próbek, zaś zawartość PCB28 powyżej limitu detekcji stwierdzono w 14 próbkach, kongeneru PCB101 — w 33 próbkach, kongeneru PCB118 — w 17 próbkach, kongeneru PCB153 — w 29 próbkach, kongeneru PCB 138 — w 23 próbkach i kongeneru PCB 180 — w 23 próbkach. W żadnej z próbek nie stwierdzono zawartości PCB powyżej 189 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (wartość PEL), a zawartość wyższą niż 21,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (wartość TEL) odnotowano w dwóch próbkach; osady pobrane z Odry w Chałupkach zawierały 84,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a osady pobrane z Neru w Dąbiu — 24,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Według większości zaleceń i kryteriów jakości środowiska osady zawierające poniżej 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PCB uznawane są za osady niezanieczyszczone (HABAK-WSV 1999; CCME 1999; MacDonald, 1994). Uzyskane wyniki zawartości PCB w osadach rzek wskazują, że w ponad połowie zbadanych próbek zawartość tych ksenobiotyków była poniżej limitu detekcji i tylko w przypadku dwóch lokalizacji stwierdzono występowanie osadów zanieczyszczonych PCB w takim stopniu, że mogą stanowić zagrożenie dla organizmów wodnych. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że osady rzek na obszarze Polski są w nieznacznym stopniu zanieczyszczone polichlorowanymi bifenylami.

Przeprowadzone badania wykazały, że do osadów najbardziej zanieczyszczonych pestycydami chloroorganicznymi należą osady pobrane z Wisły w Oświęcimiu, Wisły w Tyńcu, Brdy w Bydgoszczy, Bystrzycy w Spiczynie, Przemszy w Chełmku, Ślęzy we Wrocławiu, Jeziorki w

Konstancinie-Jeziornej, Białej w Kaniowie, Liwy w Białej Górze, Bugu w Kryłowie i Dunajca w Waksmundzie.

Podsumowanie

Występowanie chloroorganicznych pestycydów odnotowano prawie we wszystkich próbkach osadów (97,5%). Najczęściej wykrywanymi pestycydami były izomery HCH oraz związki z grupy DDT. Spośród izomerów HCH, najczęściej i w największej ilości występował lindan, którego wysokie zawartości stwierdzono w osadach Wisły w Oświęcimiu, Bugu w Kryłowie, Białej w Kaniowie, Ślezy we Wrocławiu, Bystrzycy w Spiczynie, Jeziorki w Konstancinie-Jeziornej, Dunajca w Waksmundzie. Największą zawartością DDT charakteryzowały się osady pobrane z Wisły w Oświęcimiu i Tyńcu, Brdy w Bydgoszczy, Bystrzycy w Spiczynie, Przemszy w Chełmku. Zawartość lindanu w osadach powyżej której mogą występować szkodliwe oddziaływania na organizmy wodne stwierdzono w 51% zbadanych próbek, a w przypadku DDT lub jego metabolitów w 45% próbek osadów. Wysoki stosunek p,p'-DDT/p,p'-DDE w osadach niektórych rzek, np. Brdy w Bydgoszczy, Kamiennej w Ciekarzewicach wskazywać może na stosunkowo niedawne wykorzystanie tego pestycydu. Zawartość dieldryny powyżej limitu detekcji odnotowano w 18,8% próbek, aldryny i endryny — w 12,5% próbek, endosulfanów — w 6,3% próbek, metoksychloru zaś w dwóch próbkach osadów. W żadnej z próbek nie stwierdzono obecności heptachloru, a obecność epoksydu heptachloru w stężeniu powyżej limitu detekcji odnotowano w 6,3% próbek. Uzyskane wyniki badań wskazują na powszechne zanieczyszczenie osadów rzek w Polsce lindanem oraz DDT i jego metabolitami.

Obecność polichlorowanych bifenyli w osadach rzek, w zawartości powyżej limitu detekcji, stwierdzono w 48,8% badanych próbek. Najwyższą zawartością PCB charakteryzowały się osady pobrane z Odry w Chałupkach i Neru w Dąbiu. W obu tych lokalizacjach osady zanieczyszczone są PCB w takim stopniu, że mogą stanowić zagrożenie dla organizmów wodnych.

Literatura

BOJAKOWSKA I. SOKOŁOWSKA G. & STRZELECKI R. 2000 — Trwałe zanieczyszczenia organiczne — wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle i pestycydy chloroorganiczne — w osadach zbiornika wrocławskiego. *Prz. Geol.*, 48: 837–843.

- BREMIE G., OKLA L. & LARSSON P. 1998 — PCB in water and sediment of a lake after remediation of contaminated sediment. *Ambio*, 27: 398–403.
- BRÜGMANN L. 1998 — Hintergrundbelastung von Ostsee-Sedimentationsbecken vor der deutschen Küste. In *Schadstoffbelastung der sedimente in den Ostseeküstengewässern*. BfG Koblenz-Berlin: 17–80.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) 1999 — Canadian Environmental Quality Guidelines: Canadian Sediment.
- CROCKETT A. & WHITE G. 2003 — Mapping Sediment Contamination and Toxicity in Winter Quarters Bay, McMurdo Station, Antarctica. *Water, Soil, Air Pollut.*, 85: 257–275.
- EISENBERG J., BENNETT D. & MCKONE T. 1998 — Chemical dynamics of persistent organic pollutants: a sensitivity analysis relating soil concentration levels to atmospheric emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 115–123.
- GRYNKIEWICZ M., POLKOWSKA Ż., GÓRECKI T. & NAMIEŚNIK J. 2003 — Pesticides in precipitation from an urban region in Poland (Gdańsk-Sopot-Gdynia Tricity) between 1998 and 2000. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 149: 3–16.
- GULLBRING P., HAMMAR T., HELGG A., TROEDSSON B., HANSSON K. & HANSSON F. 1998 — Remediation of PCB-contaminated sediments in lake Järnsjön: investigations, considerations and remedial action. *Ambio*, 27: 374–384.
- GUZZELLA L. 1997 — PCBs and organochlorine pesticides in Lake Orta (Northern Italy) sediments. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 99: 245–254.
- HABAK-WSV (Handlungsanweisung für den Umgang mit Baggergut im Küstenbereich) 1999 — BfG (Bundesanstalt für Gewässerkunde) nr 1100.
- HSU Y., HOLSEN T. & HOPKEP. 2003 — Locating and quantifying PCB sources in Chicago: receptor modeling and field sampling. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 681–890.
- JAWARD F., FARRAR N., HARNER T., SWEETMAN A. & JONES K. 2004 — Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 34–41.
- KANNAN K., MARUYA K. & TANABE S. 1997 — Distribution and characterization of polychlorinated biphenyl congeners in soil and sediments from a superfund site contaminated with Aroclor 1268. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1483–1488.
- MACDONALD D. 1994 — Approach to the Assessment of sediment quality in Florida Coastal Waters. Vol. 1 Development and evaluation of sediment quality assessment guidelines.
- MÜLLER A. & SCHILLING P. 1998 — Sedimentbelastung und Stoffhaushalt im Nördlichen Peenestrom. In *Schadstoffbelastung der sedimente in den Ostseeküstengewässern*. BfG Koblenz-Berlin: 97–121.
- OFFENBERG J. & BAKER J. 1997 — Polychlorinated biphenyls in Chicago precipitation: enhanced wet deposition in near-shore lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1534–1538.
- RAMAMOORTHY S. & RAMAMOORTHY Sita 1997 — Chlorinated organic compounds in the Environment. Lewis Publishers.
- SHEN L., WANIA F., LEI Y., TEIXEIRA C., MUIR D. & BIDDLEMAN T. 2005 — Atmospheric distribution and long-range transport behaviour of organochlorine pesticides in North America. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 409–420.
- TOTTEN L., GIGLIOTTI C., OFFENBERG J., BAKER J. & EISENREICH S. 2003 — Reevaluation of air-water exchange fluxes of PCBs in Green Bay and Southern Lake, Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1739–1743.
- YAMASHITA N., KANNAN K., IMAGAWA T., VILLENEUVE D., HASHIMOTO S. & MIYAZAKI A. & GIESY J. 2000 — Vertical profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, naphthalenes, biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, and alkylphenols in sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 3560–3567.