

JERZY FALANDYSZ¹, BEATA BRUDNOWSKA¹, HISATO IWATA², SHINSUKE TANABE³

PESTYCYDY CHLOROORGANICZNE I POLICHLOROWANE BIFENYLE W
POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM W GDAŃSKU*

ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN
AMBIENT AIR IN CITY OF GDAŃSK

¹ Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii,
Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański
80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18

Kierownik prof. dr hab. J. Falandysz
² Graduate School of Veterinary Medicine
Hokkaido University, Sapporo, Japonia

³ Department of Environmental Conservation
Ehime University, Matsuyama, Japonia
Kierownik: prof. dr S. Tanabe

Zbadano skład i zmiany sezonowe stężenia pestycydów chloroorganicznych (DDTs, HCHs, CHLs i HCB) oraz chlorobifenyli (PCBs) w powietrzu atmosferycznym w Gdańsku. Próbkę powietrza pobierano comiesięcznie w okresie od września 1991 do lipca 1992. Stałym składnikiem powietrza atmosferycznego w Gdańsku były: HCB, α -HCH, γ -HCH, p,p' -DDT, o,p' -DDT, p,p' -DDE, o,p' -DDE, p,p' -DDD, o,p' -DDD i PCBs. Składników chlordanu (CHLs) nie wykryto w stężeniach powyżej granicy oznaczalności metody.

Atmosfera jest główną drogą rozprzestrzeniania wielu małolotnych i trwałych związków chloroorganicznych po świecie [7, 8]. Zanieczyszczenia chloroorganiczne środowiska naturalnego, takie jak: polichlorowane bifenyle (PCBs) *alfa*-heksachlorocykloheksan (γ -HCH), chlordan (CHLs) czy heksachlorobenzen (HCB) są łatwo transportowane drogą atmosferyczną i podlegają preferencyjnemu nagromadzeniu w ekosystemach w zimnych rejonach globu ziemskiego, np. w Arktyce [9, 10].

Pestycydy chloroorganiczne takie jak: DDT, γ -HCH, techniczny BHC (HCH) i Me-lipax stosowano w Polsce w dużych ilościach od około 1950 do około 1980 r. [1, 2,4]. W niewielkim zakresie stosowano dieldrynę i aldrynę, a przypuszczalnie także chlordan [1]. W Polsce produkowano i stosowano także polichlorowane bifenyle (PCBs) – preparaty krajowe, jak Chlorofen i Tarnol [5, 6] oraz preparaty importowane, jak Sovol (były ZSRR), Delor (była Czechosłowacja), Pyralene (Francja), Clophen (RFN) czy Aroclor (Monsanto Co., USA). Do Polski sprowadzano również urządzenia zawierające polichlorowane bifenyle, a pod koniec lat 1980-tych, nielegalnie, toksyczne odpady

* Badania w części finansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu DS.

z PCBs. Niemniej brak jest nawet danych szacunkowych o łącznej masie PCBs wprowadzonych do środowiska naturalnego na terenie Polski.

Pestycydy chloroorganiczne i PCBs są zanieczyszczeniami transgranicznymi. W związku z tym źródłem zanieczyszczenia związkami chloroorganicznymi środowiska w Polsce bywają także inne, nawet odległe kraje. Przykładem może być była NRD, gdzie na początku lat 1980-tych w opryskiwaniu lasów przeciw brudnicy mniszce stosowano zakazany w owym czasie preparat DDT. Drogą atmosferyczną związek ten został naniesiony na terytorium Polski [3].

Praktycznie nie ma danych o stopniu i źródłach zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego pestycydami chloroorganicznymi, heksachlorobenzenem (HCB) i polichlorowanymi bifenyliami (PCBs) w Polsce, pomimo że niektóre z tych substancji znajdują zastosowanie już od ponad 60 lat.

Celem badań było określenie składu, sezonowych zmian stężeń oraz źródeł pochodzenia pestycydów chloroorganicznych (DDTs, HCHs, CHLs i HCB) i chlorobifenyli w powietrzu atmosferycznym w Gdańsku.

MATERIAŁ I METODYKA

12 próbek powietrza atmosferycznego pobrano za pomocą pompy ssącej na wysokości około 14 metrów od powierzchni ziemi przy Al. *Hallera* (teren Wydziału Farmaceutycznego AM) w Gdańsku. Próbkę pobierano comiesięcznie od września 1991 do lipca 1992. Każdą próbkę pobierano łącznie przez 48 godzin w okresie bezdeszczowym – jednorazowo lub periodycznie (z uwagi na opady deszczu lub śniegu) w okresie kilku dób.

Jako adsorbent związków chloroorganicznych zastosowano specjalnie oczyszczone korki z gąbki poliuretanowej (PUF: model HA, Achilles Co. Ltd., Japonia; średnica 31 mm, długość 50 mm i gęstość $20 \pm 1,6 \text{ kg/m}^3$). Korki z gąbki oczyszczano myjąc je detergentem i płuczac acetonem, następnie ekstrahując acetonem (2000 ml) w aparacie *Soxhleta* (przez 7 dni, 4-krotnie zmieniając aceton), i susząc w eksykatorze próżniowym. Każdorazowo sprawdzano czystość korków poliuretanowych. W tym celu około 1500 ml wyciągu acetonowego zagęszczano do objętości 5 ml, podwiokrotność ($25 \mu\text{l}$) dozowano do kolumny kapilarnej chromatografu gazowego (Hewlett-Packard 5890), wyposażonego w zestaw z ruchomą igłą szklaną (splitless and solvent cut mode) i detektor wychwytu elektronów (ECD) – kontrolując obecność na chromatogramie pików związków przeszkadzających w analizie.

Kolumna adsorpcyjna (długość 390 mm, średnica wen. 27 mm) zawierała sześć oczyszczonych korków poliuretanowych. Na końcu kolumny nakładano nasadki plastikowe i całość pojedynczo pakowano do nowych woreczków z folii polietylenowej. Koniec woreczka zgrzewano i tak przygotowane kolumny przechowywano do czasu pobierania próbek powietrza [7].

Próbkę powietrza pobierano podłączając wylot z kolumny do wlotu strumienia powietrza elektrycznej pompy ssąco-tłoczącej (model AP-240Z, Iwaki Co. Ltd., Japonia; przepływ powietrza $\sim 35 \text{ l/min}$). W ciągu 24 godzin pracy pompy pobierano próbkę powietrza średnio o objętości $43,2 \text{ m}^3$. Na początku i na końcu fazy pobierania próbki, a w razie konieczności przerw – przed zatrzymaniem i po ponownym uruchomieniu pompy, każdorazowo sprawdzano wielkość przepływu powietrza (przeptywomierz model RK1400, Kofloc, Kojima Co. Ltd., Japonia).

Związki chloroorganiczne zaadsorbowane na gąbce poliuretanowej ekstrahowano mieszaniną acetonu i *n*-heksanu (300 + 100 ml) w aparacie *Soxhleta* przez 3 godziny. Ekstrakt zagęszczono w aparacie *Kudern-Danish* (K-D) do objętości około 5 ml, a następnie mikrozagęszczano w łagodnym strumieniu oczyszczonego azotu do objętości około 200 μl . Do ekstraktu dodawano 5 ml acetonu i całkowicie usuwano *n*-heksan. Wyciąg acetonowy następnie przenoszono do *n*-heksanu (10 ml) w rozdzielaczu gruszkowym. Wyciąg heksanowy oczyszczano mieszaniną 5% roztworu

dymiącego kwasu siarkowego w roztworze stężonego kwasu siarkowego. Następnie wyciąg płukano wodą (studnia artezyjska), przemytą *n*-heksanem, mikrozagęszczano w łagodnym strumieniu oczyszczonego azotu do objętości 100  l. Kolejno ekstrakt oczyszczano i frakcjonowano techniką wysokostrawnej chromatografii cieczowej (HPLC, LC-6A Series, Shimadzu Co. LTD., Japonia). Otrzymywano cztery frakcje, które zawierały, odpowiednio – pierwsza (1 ml): HCB; druga (3,5 ml): PCBs i *p,p'*-DDE; trzecia (3,5 ml): *o,p'*- DDT, *p,p'*-DDT i *trans*-nonachlor, a czwarta (3,5 ml) pozostałe oznaczane związki, tj. α - i γ -HCH, *p,p'*-DDD, *trans*- i *cis*-chlordan oraz *cis*-nonachlor.

Stosowane szkło laboratoryjne poddawano bardzo starannej i rygorystycznej procedurze mycia i płukania rozpuszczalnikami (aceton, heksan). Wszystkie używane rozpuszczalniki organiczne dotatkowo oczyszczano w laboratorium na drodze destylacji w aparaturze szklanej.

Badane związki oznaczono techniką chromatografii gazowej (Hewlett-Packard 5890) z rozdzielaniem w kolumnach kapilarnych (z fazą DB-1 przy analizie PCBs, *p,p'*-DDE i HCB oraz fazą DB-5 dla pozostałych związków) z detekcją ECD (^{63}Ni). Oceniono, że straty związków chloroorganicznych podczas analizy (włączając użycie gąbek poliuretanowych) wyniosły poniżej 10%. Równoległe, zachowując cały tok postępowania analitycznego, wykonano analizę dwóch próbek odczynnikowych. Próbkki odczynnikowe nie wykazały obecności pików od substancji przeszkadzających w analizie oznaczanych związków.

Jako wzorce analityczne stosowano macierzyste substancje (pestycydy) o wysokim stopniu czystości oraz równoważną (wagowo) mieszaninę preparatów technicznych PCBs serii Kanechlor (KC 300, 400, 500 i 600; 1:1:1:1).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Biorąc pod uwagę medianę stężeń, spośród zbadanych związków w powietrzu atmosferycznym dominowały, kolejno: PCBs, HCHs, HCB, DDTs i CHLs (tab. I).

Tabela I. Stężenie związków chloroorganicznych w powietrzu atmosferycznym w Gdańsku (pg/m^3)
Concentrations of organochlorines in ambient air in Gdańsk (pg/m^3)

Związek (Compound)	Mediana (Median)	$\bar{x} \pm s$ (Mean \pm S.D.)	Zakres (Range)
HCB	120	140 \pm 80	(63–370)
α -HCH	87	100 \pm 72	(29–250)
γ -HCH	97	270 \pm 610	(42–2200)
HCHs	180	370 \pm 620	(75–2300)
<i>p,p'</i> - DDE	42	150 \pm 290	(13–1000)
<i>p,p'</i> - DDD	3,5	9 \pm 13	(1–45)
<i>p,p'</i> - DDT	20	51 \pm 78	(4,6–230)
<i>o,p'</i> - DDT	15	34 \pm 51	(6–180)
DDTs	78	240 \pm 400	(31–1300)
PCBs	270	360 \pm 280	(120–1100)
<i>Trans</i> -chlordan		< 14	
<i>Cis</i> -chlordan		< 8,1	
<i>Trans</i> -nonachlor		< 7,4	
CHLs		< 30	

HCb, γ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT i PCBs w największym stężeniu występowały w powietrzu w miesiącu wrześniu, a p,p'-DDE i p,p'-DDD we wrześniu i listopadzie. W przypadku γ -HCH w największym stężeniu wykrywano ten związek we wrześniu, październiku, listopadzie i styczniu (ryc. 1).

Źródłem α -HCH w powietrzu atmosferycznym jest m.in. fotochemiczna przemiana γ -HCH [10], który jest głównym składnikiem preparatu Lindan (techniczny γ -HCH) oraz preparatu technicznego BHC. Preparat techniczny BHC poza γ -HCH w dużej ilości zawiera także izomery α -, β -, δ -HCH [1]. W Polsce w latach 1970 i wczesnych 1980-tych w dużych ilościach stosowano preparat Lindan (γ -HCH), a możliwe zapasy tego insektycydu w gospodarstwach rolników indywidualnych zużywano przypuszczanie także na przełomie lat 1980/1990.

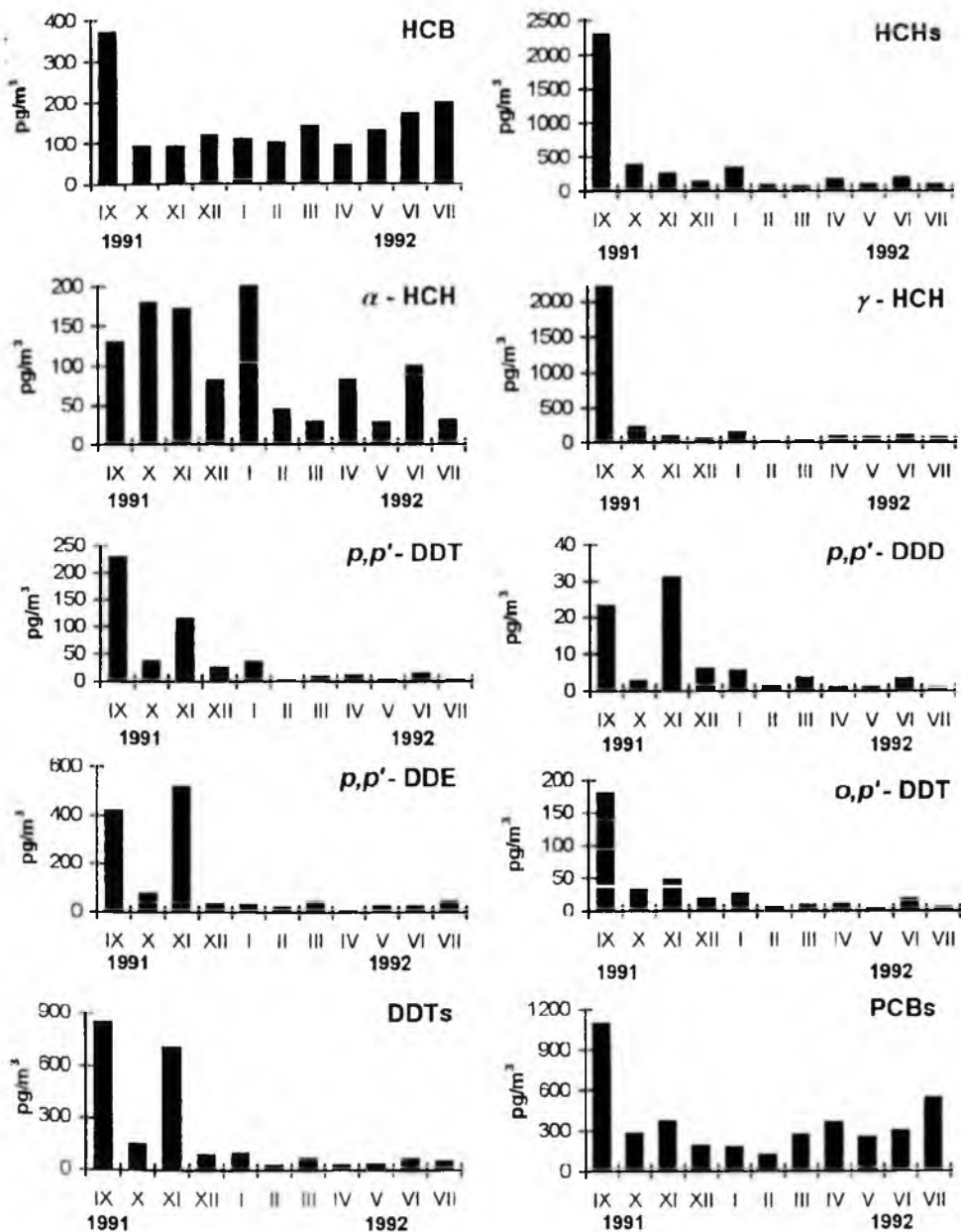
Wyraźnie duże stężenie γ -HCH wykryte w próbkce powietrza obranego we wrześniu 1991 r. oraz dominacja tego izomeru względem α -HCH (17:1, a w pozostałych miesiącach od 1:2 do 3:1) wskazuje na niezbyt odległe źródło zanieczyszczenia tym insektycydem, np. w związku z jego bezpośrednim wprowadzeniem do atmosfery w kraju (opryski, opylanie). Przy transporcie ze źródeł bardziej odległych od miejsca pobrania próbek (dłuższy okres przebywania γ -HCH w powietrzu atmosferycznym) albo odgazowywaniu z gleby jako dominujących źródeł tej substancji, można byłoby spodziewać się innego, bardziej korzystnego dla α -HCH, stosunku stężeń pomiędzy tymi związkami. Porą letnią, z uwagi na silne nasłonecznienie, γ -HCH jest w powietrzu przekształcany fotochemicznie do α -HCH.

Stężenie HCB i PCBs dodatkowo korelowało z temperaturą powietrza ($p < 0,05$) (ryc. 2), co wskazuje na glebę jako źródło tych substancji – odgazowywanie do atmosfery i nanoszenie w rejon Gdańska wraz z masami napływającego powietrza.

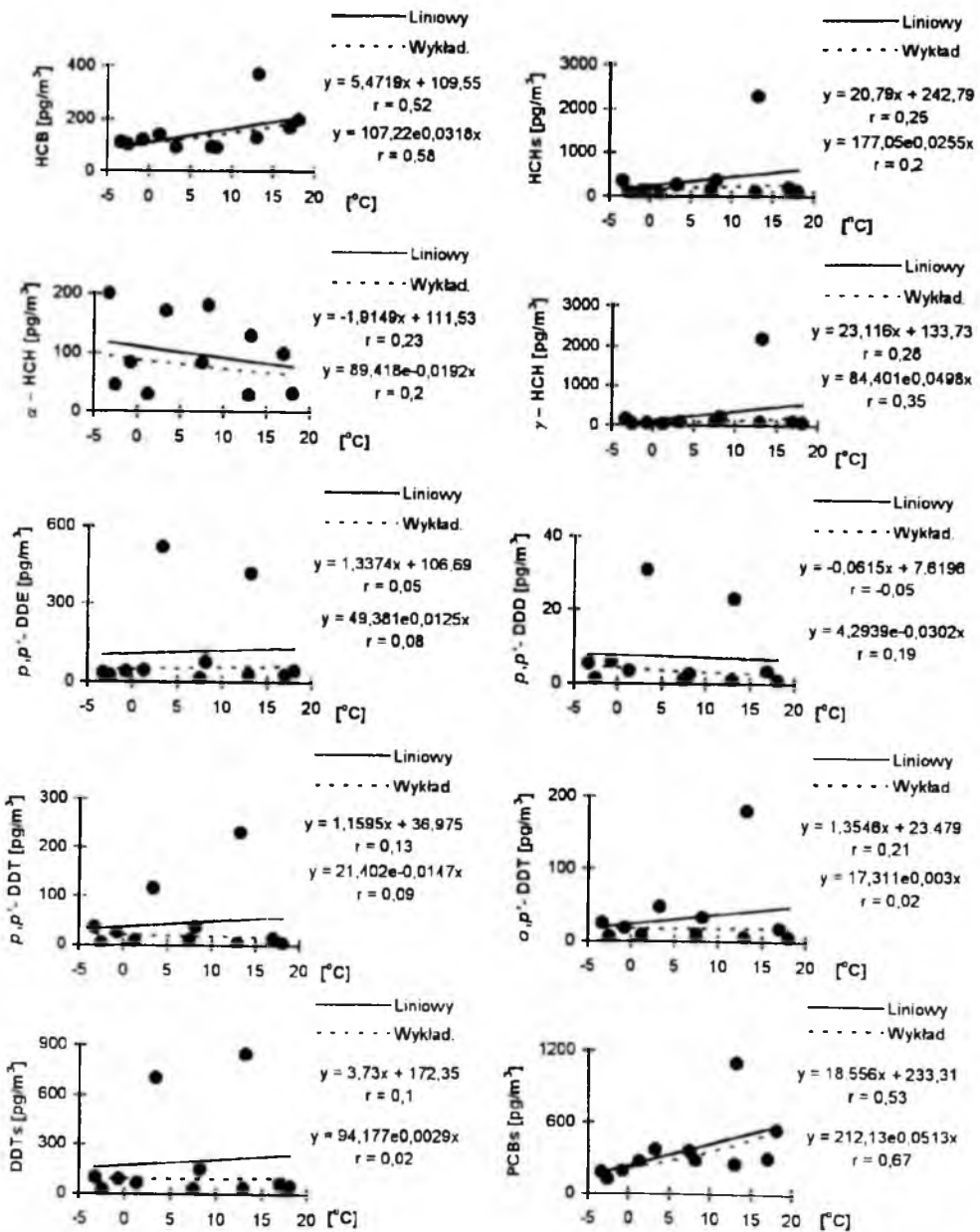
Słabą tendencję powiększania się stężenia w powietrzu atmosferycznym wraz z powiększaniem się temperatury wykazywały p,p'-DDT i o,p'-DDT. W przypadku α - i γ -HCH, HCHs, p,p'-DDE, p,p'-DDD i DDTs nie stwierdzono korelacji pomiędzy stężeniem tych związków a temperaturą powietrza atmosferycznego (ryc. 2).

Stosując analizę regresyjną zbadano współzależności pomiędzy stężeniami wszystkich oznaczonych ksenobiotyków. Wykazano dodatnią korelację ($p < 0,01$) pomiędzy związkami z grupy DDT, także PCBs a DDT i jego metabolitami, γ -HCH a DDT i jego metabolitami, PCBs a HCB i γ -HCH, HCB a γ -HCH, HCB a o,p'-DDT i p,p'-DDT, oraz α -HCH a p,p'-DDD. Przykłady wymienionych współzależności przedstawiono na rycinie 3.

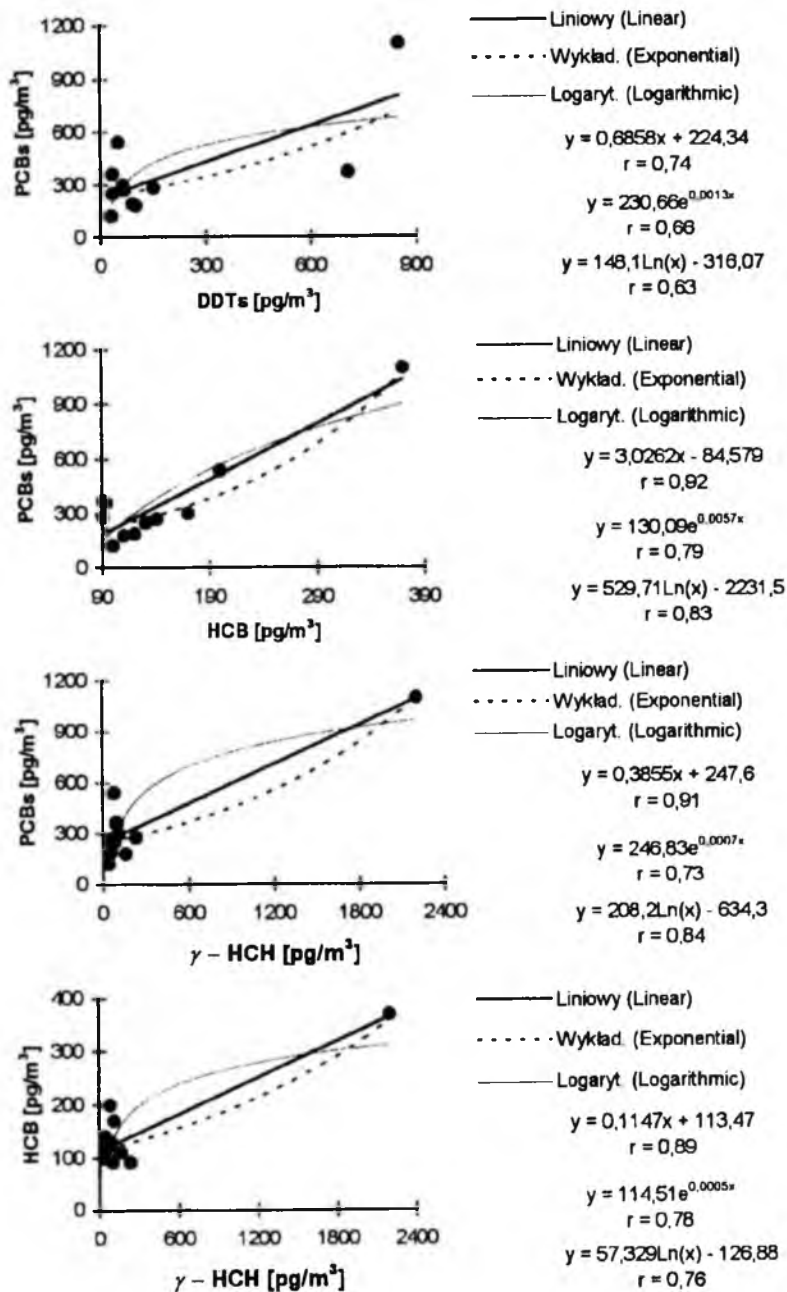
Wykazana dodatnia zależność pomiędzy p,p'-DDT a PCBs oraz γ -HCH a PCBs sugeruje, że tak jak dla PCBs i HCB źródłem p,p'-DDT i γ -HCH w powietrzu atmosferycznym nanoszonym w rejon Gdańska w części mógł być proces odgazowywania tych zanieczyszczeń z gleby.



Ryc. 1. Profil stężenia wybranych związków chloroorganicznych w powietrzu atmosferycznym w Gdańsku w okresie IX.1991 – VII.1992
 Concentration profile of selected organochlorines in ambient air in city of Gdańsk in IX.1991 – VII.1992



Ryc. 2. Współzależności pomiędzy stężeniem wybranych związków chloroorganicznych w powietrzu atmosferycznym a temperaturą powietrza
Relationships between concentration of selected organochlorine compounds in ambient air and air temperature



Ryc. 3. Współzależności pomiędzy stężeniami wybranych związków chloroorganicznych w powietrzu atmosferycznym w Gdańsku
 Relationships between concentration of selected organochlorine compounds in ambient air in city of Gdańsk

WNIOSKI

1. Polichlorowane bifenyle, HCHs, HCB i DDTs są stałymi składnikami w powietrzu atmosferycznym w Polsce wykrywanymi w latach 1991–92 w stężeniach rzędu od około 50 do około 2500 pg/m³.

2. Chlordan jest nieobecny w powietrzu atmosferycznym w Polsce w stężeniu powyżej około 30 pg/m³.

3. Wykazane, okresowo względnie duże stężenie γ -HCH (Lindan) oraz przewaga tego izomeru względem α -HCH w powietrzu atmosferycznym wskazują na stosowanie γ -HCH w Polsce jeszcze latem 1991 r.

4. Spośród zbadanych trwałych i toksycznych związków chloroorganicznych zanieczyszczających środowisko naturalne współcześnie w powietrzu atmosferycznym w Polsce dominują PCBs.

J. Falandysz, B. Brudnowska, H. Iwata, S. Tanabe

ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN
 AMBIENT AIR IN CITY OF GDAŃSK

Summary

The concentrations of organochlorine pesticides such as DDTs, HCHs, CHLs, HCB and polychlorinated biphenyls (PCBs) were determined in ambient air samples collected in city of Gdańsk in 1991–1992 to understand concentrations, sources and seasonal distribution. Polyurethane foam plugs were used as adsorbents for collection of persistent organochlorines in ambient air samples. Identification and quantification of organochlorines were carried out using a capillary column gas chromatography and ECD (⁶³Ni) detection. HCB, α -HCH, γ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, o,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDD and PCBs were detected in all samples, while the constituents of technical chlordan were absent in concentration above the detection limit of the method (*trans*-chlordane <14 pg/m³, *cis*-chlordane <8,1 pg/m³ and *trans*-nonachlor <7,4 pg/m³). The concentrations of HCB and PCBs were depended on the air temperatures, hence their main source can be related to a process of degasing from the soil.

PIŚMIENICTWO

1. Byrdy S., Górecki K., Łaszcz E.: Pestycydy, PWRiL, 1976, Warszawa.
2. Dąbrowski J., Siłowiecki A., Heinisch E., Wenzel-Klein S.: Anwendung chloroorganischer Pestizide in Polen und hieraus entstehende ökologisch – chemische und ökotoxikologische Folgen. Schadstoffatlas osteuropa. Ökologisch – chemische und ökotoxikologische Fallstudien über organische Spurenstoffe und Schwermetalle in ost-Mitteleuropa, 1994.
3. Eriksson G., Jensen S., Kylin H., Strachan W.: The pine needle as a monitor of atmospheric pollution. Nature 1989; 341: 42–44.
4. Falandysz J.: The use of pesticides and their levels in food in Eastern Europe: The example of Poland. Contaminants in the environment. Multidisciplinary assessment of risk to man and other organisms.
5. Falandysz J.: Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 1998, w druku.
6. Falandysz J., Yamashita N., Tanabe S., Tatsukawa R.: Composition of PCB isomers and congeners in technical Chlorofen formulation produced in Poland. Int. J. Environ. Anal. Chem. 1992; 47: 129–136.

7. *Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Nishimura A., Tatsukawa R.*: Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. *Environ. Pollut.* 1994; 85: 15–33.
8. *Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Tatsukawa R.*: Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and gate. *Environ. Sci. Technol.* 1993; 27: 1080–1098.
9. *Oehme M.*: Dispersition and transport paths of toxic persistent organochlorines to the Arctic – levels and consequences. *Sci. Total Environ.* 1991; 106: 43–53.
10. *Oehme M.*: Further evidence for long-range air transport of polychlorinated aromates and pesticides: North America and Euroasia to the Arctic. *Ambio* 1991; 20: 293–297.

Otrzymano: 1998.03.10