

JERZY FALANDYSZ<sup>1</sup>, BEATA BRUDNOWSKA<sup>1</sup>, HISATO IWATA<sup>2</sup>, SHINSUKE TANABE<sup>3</sup>

PESTYCYDY CHLOROORGANICZNE I POLICHLOROWANE BIFENYLE  
W WODZIE WIŚLANEJ\*

ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN THE  
VISTULA RIVER WATER

<sup>1</sup> Zakład Chemii Środowiska i Ekosyktologii,  
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,  
80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18

Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz

<sup>2</sup> Graduate School of Veterinary Medicine, Hokkaido University,  
Sapporo, Japonia

<sup>3</sup> Department of Environmental Conservation, Ehime University,  
Matsuyama, Japonia

Kierownik: Prof. S. Tanabe

*Zbadano skład i zmiany sezonowe stężenia pestycydów chloroorganicznych (DDTs, HCHs, CHLs i HCB) oraz chlorobifenyli (PCBs) w niefiltrowanej wodzie wiślanej pobranej w Kiezmarmku pod Gdańskiem. Próbkki wody pobierano comiesięcznie w okresie od sierpnia 1991 do lipca 1992. Oszacowano wielkość ładunku DDTs, HCHs, CHLs, HCB i PCBs wnoszonego wraz z wodami wiślanymi do Zatoki Gdańskiej.*

Rzeka Wisła i jej dorzecze to dla Morza Bałtyckiego jeden z ważniejszych cieków wodnych. Od początku ery uprzemysławiania, urbanizacji oraz chemizacji rolnictwa w dorzeczu Wisły rzeka ta, a przede wszystkim stopień zanieczyszczenia jej wód różnymi substancjami antropogenicznymi, silnie determinuje jakość sanitarną i higieniczną środowiska Zatoki Gdańskiej, a także Basenu Gdańskiego – łącznie z wpływem na jakość zdrowotną pozyskiwanych tamże surowców żywnościowych i ryzykiem ekotoksykologicznym dla biocenozy.

Pestycydy chloroorganiczne – dawniej klasyczne środki w zwalczaniu szkodników roślin i zabiegach sanitarno-higienicznych – już od niemal 20 lat są wycofane lub wycofywane z listy substancji dozwolonych do stosowania w wielu krajach, zwłaszcza europejskich – łącznie z Polską [1], w Japonii, USA i Kanadzie.

Wiele pestycydów chloroorganicznych, łącznie z takimi jak: DDT, lindan, chlordan, itd. bywa jeszcze stosowanych w krajach strefy tropikalnej i subtropikalnej, a zwłaszcza na półkuli południowej. Zdarza się także, że zakazane pestycydy są na zamówienie,

\* Badania w części finansowane przez KBN w ramach projektu DS.

nielegalnie syntetyzowane w kraju uprzemysłowionym, nielegalnie wywożone i nielegalnie stosowane w kraju trzecim.

Substancje pokrewne pod wieloma względami pestycydom chloroorganicznym, a stosowane w przemyśle, np. chlorobifenyle czy chloronaftaleny (PCNs), które także są trwałe w środowisku i toksyczne, w dalszym ciągu pozostają ważnym czynnikiem ryzyka ekotoksykologicznego [3].

Badania miały na celu określenie stężeń, składu i możliwych źródeł DDT i jego metabolitów (DDTs), heksachlorobenzenu (HCB), izomerów heksachlorocykloheksanu (HCHs), chlordanu (CHLs) i polichlorowanych bifenyli (PCBs) w wodzie wiślanej, a także oszacowanie wielkości ładunku tych związków wprowadzanych tą drogą do Zatoki Gdańskiej.

### MATERIAŁ I METODYKA

Jako adsorbent pestycydów chloroorganicznych i PCBs zastosowano żywicę Amberlit XAD-2 (kopolimer styrenu i diwinylobenzenu). Żywica XAD-2 z uwagi na dużą wydajność adsorpcji związków chloroorganicznych umożliwia analizę próbek wody o dużej objętości, np. do kilkuset litrów wody morskiej.

Żywicę XAD-2 przed użyciem specjalnie oczyszczano – przemywano wodą i etanolem, a następnie ekstrahowano etanolem w aparacie *Soxhleta* (2000 ml) przez 7 dni. Wolną od związków chloroorganicznych żywicę suszono na płycie ogrzewanej elektrycznie i pakowano do kolumn szklanych (długość 300 mm, średnica wewnętrzna 22 mm) z końcówkami na szlif, czopowano korkami szklanymi, a zaczipowane końce kolumn zawijano folią plastikową (Laboratory Parafilm). Następnie kolumny pakowano, pojedynczo, do nowych worków polietylenowych, które hermetycznie zamykano (zgrzewano).

Próbki wody wiślanej (od 40 do 100 litrów) pobierano bezpośrednio do plastikowych (polietylen) kanistrów o pojemności 20 litrów w miejscowości Kiezmark koło Gdańska. Kanister, wmyty rozpuszczalnikiem (aceton), bezpośrednio przed pobraniem próbki ponownie każdorazowo płukano acetonem (ok. 50 ml), a następnie 4-5-krotnie wodą wiślaną pobraną w miejscu pobierania próbki. W celu pobrania próbki wody otwór wlotowy do kanistra (przy otwartym otworze wylotowym – odpowietrzającym) zanurzono około 20 cm pod powierzchnią lustra wody i tak przetrzymywano do czasu napełnienia całego kanistra. Stałym stanowiskiem pobierania próbek była kamienna główka w Kiezmarku, pierwsza, licząc od fundamentu (podstawy) pod zaczep byłego mostu pontonowego na lewym brzegu rzeki w kierunku jej ujścia do morza. Wodę wiślaną pobierano w odległości około 1 m od czoła główki w kierunku nurtu rzeki. W przypadku wysokich stanów rzeki próbkę wody pobierano bezpośrednio z podstawy byłego mostu pontonowego. Bezpośrednio po przewiezieniu kanistrów do laboratorium próbkę wody, na zasadzie lewaru (kanistry złączone na zasadzie naczyń połączonych), przepuszczano przez złożę z żywicą XAD-2 w kolumnie szklanej. Od szczytu i dołu kolumny złożę zabezpieczano zwitkiem oczyszczalnej rozpuszczalnikami waty szklanej. Kolumnę osadzano na dnie ostatniego kanistra w szeregu, a wylot z kolumny podłączano do polietylenowego węża i odprowadzano na zewnątrz. Po przepuszczeniu próbki wody przez żywicę na szczyt złoża w kolumnie dozowano pipetą pasterowską 1 ml formaliny (w celu denaturacji bakterii), a wlot i wylot kolumny czopowano korkami szklanymi. Następnie, zaczipowane końcówki kolumny zawijano folią (Laboratory Parafilm), znakowano (metka), pakowano do woreczka z folii polietylenowej – tego samego, w którym wcześniej przechowywano przygotowaną do użycia kolumnę z żywicą, zabezpieczano przed stłuczeniem i do czasu analizy chemicznej przechowywano w zamrażarce w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$ . Kanistry, bezpośrednio po opróżnieniu z wody, każdorazowo, osobno przemywano acetonem (50 ml), zamykano nakrętkami polietylenowymi i tak przechowywano do czasu kolejnego pobrania próbek.

Związki chloroorganiczne zaadsorbowane na żywicy XAD-2 eluowano 300 ml etanolu, a następnie przenoszono do 100 ml *n*-heksanu w rozdzielaczu gruszkowym o pojemności 1 litra. Wyciąg heksanowy zagęszczano do objętości 5 ml w aparacie *Kuderna-Danish* (K-D). Dalej wyciąg oczyszczano z 5% roztworem dymiącego kwasu siarkowego w roztworze stężonego kwasu siarkowego, a następnie, po przemyciu wodą wcześniej przemytą *n*-heksanem, mikrozagęszczano w łagodnym strumieniu azotu do objętości 100  $\mu$ l [5].

Następnie, ekstrakt oczyszczano i frakcjonowano techniką wysokosprawnej 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.  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -HCH, *p,p'*-DDD, *trans*- i *cis*-chlordan oraz heptachlor. Stosowane szkło laboratoryjne poddawano bardzo starannej i rygorystycznej procedurze mycia i płukania rozpuszczalnikami (aceton, heksan). Wszystkie stosowane rozpuszczalniki organiczne dodatkowo 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) i detekcją ECD ( $^{63}$ Ni). Równolegle, zachowując cały tok postępowania analitycznego, wykonano analizę dwóch próbek odczynnikowych. Próbki 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) [5].

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Pośród oznaczanych związków w niefiltrowanej wodzie wiślanej dominowały izomery HCHs, następnie DDT i jego metabolity, PCBs, HCB i związki z grupy chlordanu (tab. I).

Pośród składników chlordanu oznaczono *trans*-i *cis*-chlordan, *trans*-nonachlor i heptachlor. Heptachlor jest silnie aktywnym insektobójczo składnikiem chlordanu, który syntetyzowano i stosowano także odrębnie. W wodzie wiślanej nie wykryto (> 4,0 pg/l) obecności takich związków z grupy CHLs jak *cis*-nonachlor, oksychlordan i epoksyd heptachloru.

Sezonowe zmiany w stężeniu HCB, PCBs, HCHs, CHLs i DDTs w wodzie wiślanej w badanym okresie czasu przedstawiono na ryc. 1.

Polichlorowane bifenyle wykrywano w wodzie wiślanej w Kiezmarmku w sierpniu – grudniu 1991 r. w stężeniu od 120 do 300 pg/l (ryc. 1), i są to wielkości o jeden-dwa rzędy wielkości mniejsze niż podaje dla tego miejsca i okresu czasu *Dojlido* i wsp. [2], tj. średnio od 2000 do 10000 pg/l (rozstęp od 500 do 42000 pg/l).

Podobnie, w przypadku *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDD w naszych badaniach związki te występowały w stężeniach dużo mniejszych – o jeden-dwa rzędy wielkości – niż podają cytowani autorzy [2]. W badaniach własnych w okresie sierpień–grudzień 1991 woda wiślana w Kiezmarmku zawierała od 17 do 48 pg *p,p'*-DDT/l, od 57 do 130 pg *p,p'*-DDE/l i od 53 do 570 pg *p,p'*-DDD/l, a w badaniach cytowanych już autorów [2], odpowiednio: 1000 – 5000 pg/l (1000 – 21000), 1500 4500 pg/l (1000 – 21000) i 1000 – 3000 pg/l (1000 – 18000).

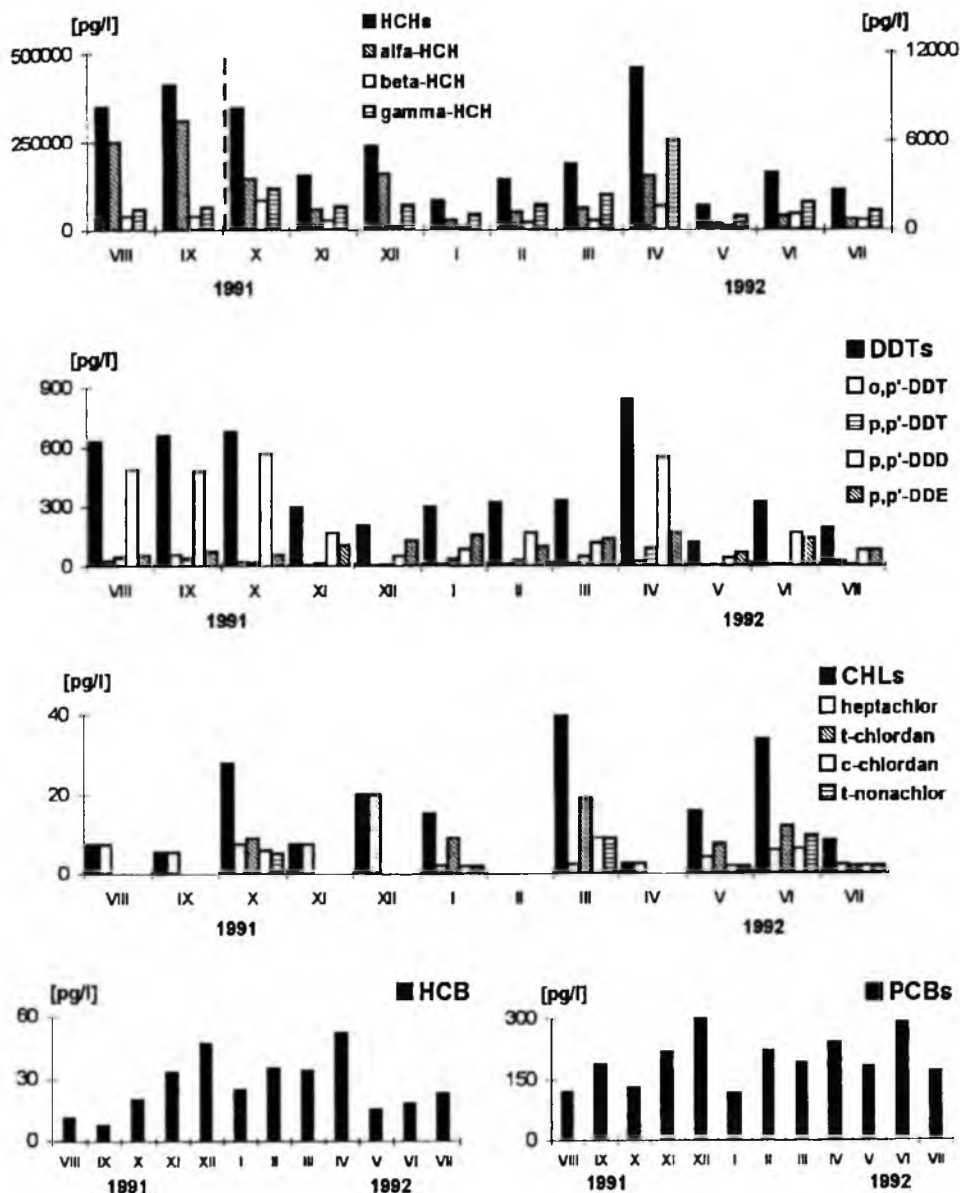
Tabela I. Stężenie związków chloroorganicznych w wodzie wiślanej pobranej w Kiezmarmku pod Gdańskiem (pg/l)  
The concentrations of organochlorines in Vistula River water collected in Kiezmark near the city of Gdańsk (pg/l)

| Związek<br>(Compound)   | Mediana<br>(Median) | $\bar{x} \pm s$<br>(Mean $\pm$ S.D.) | Rozstęp<br>(Range) |
|-------------------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------|
| HCB                     | 24                  | 27 $\pm$ 14                          | (7,6–52)           |
| $\alpha$ -HCH           | 1400                | 48 000 $\pm$ 110 000                 | (410–310 000)      |
| $\beta$ -HCH            | 650                 | 7200 $\pm$ 15 000                    | (200–39 000)       |
| $\gamma$ -HCH           | 1800                | 12 000 $\pm$ 23 000                  | (930–63 000)       |
| HCHs                    | 4200                | 67 000 $\pm$ 150 000                 | (1600–410 000)     |
| <i>p,p</i> -DDE         | 100                 | 110 $\pm$ 40                         | (57–170)           |
| <i>p,p</i> -DDD         | 170                 | 250 $\pm$ 210                        | (43–570)           |
| <i>p,p</i> -DDT         | 26                  | 32 $\pm$ 25                          | (3,4–91)           |
| <i>o,p</i> -DDT         | 15                  | 19 $\pm$ 16                          | (2,3–60)           |
| DDTs                    | 310                 | 410 $\pm$ 230                        | (120–840)          |
| <i>Trans</i> -chlordan  | 9,1                 | 9,8 $\pm$ 5,6                        | (< 4,0–19)         |
| <i>Cis</i> -chlordan    | 3,9                 | 4,5 $\pm$ 2,9                        | (< 4,0–9,1)        |
| <i>Trans</i> -nonachlor | 3,6                 | 4,9 $\pm$ 3,6                        | (< 4,0–9,6)        |
| Heptachlor              | 5,5                 | 6,1 $\pm$ 5,1                        | (2,1–20)           |
| CHLs                    | 12                  | 15 $\pm$ 13                          | (2,6–40)           |
| PCBs                    | 190                 | 200 $\pm$ 60                         | (120–300)          |

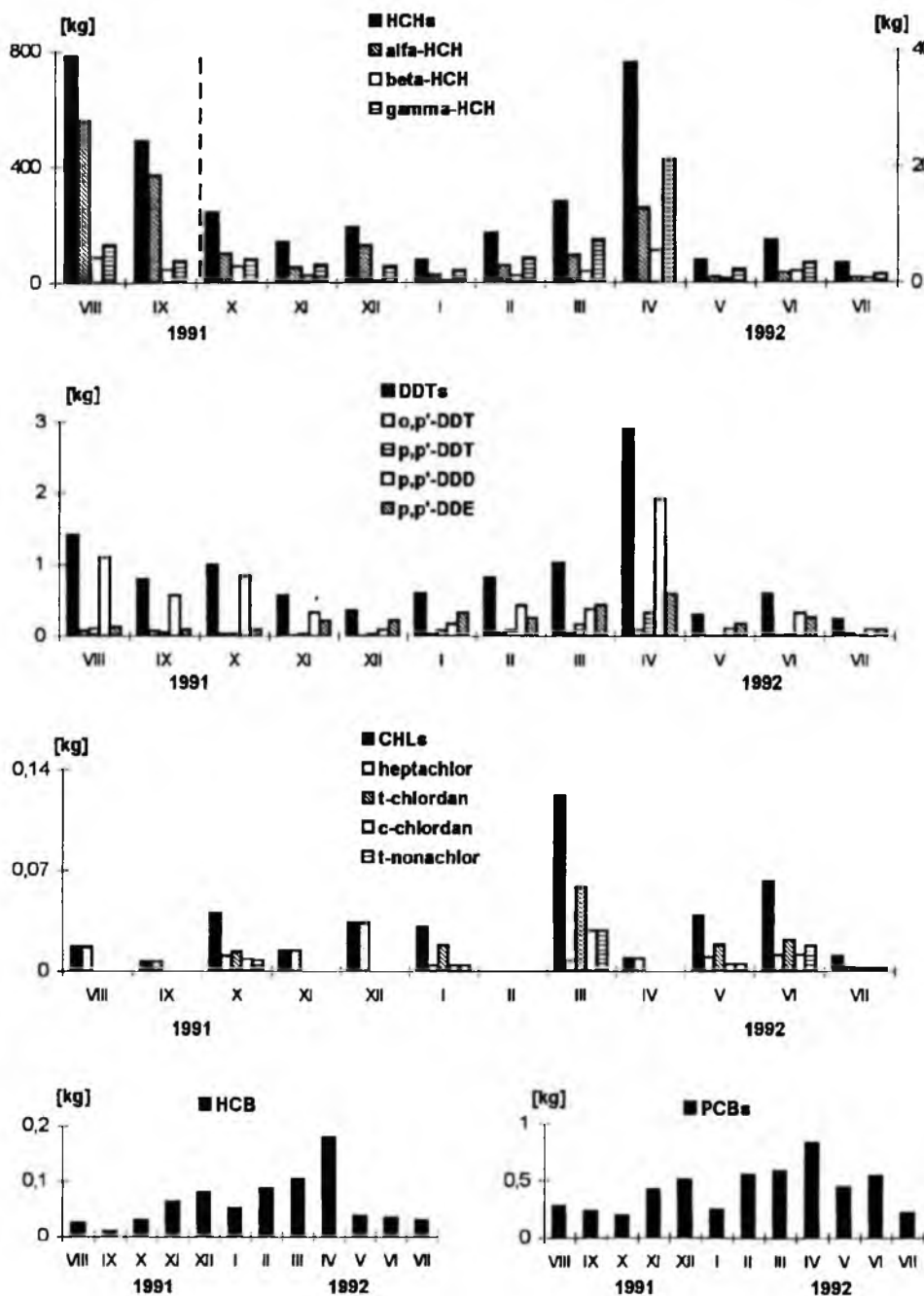
W przypadku izomerów heksachlorocykloheksanu są dostępne dla porównania dane o zanieczyszczeniu wody wiślanej tylko  $\gamma$ -HCH (lindan) [2, 6]. *Dojlido* i wsp. [2] wykryli  $\gamma$ -HCH w wodzie wiślanej w Kiezmarmku w okresie od sierpnia do grudnia 1991 r. w stężeniu od 4500 do 9000 pg/l (2000 – 40000), a w naszych badaniach było od 1600 do 63000 pg/l (ryc. 1).

*Taylor* i wsp. [6] wykrywali *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD,  $\gamma$ -HCH i PCBs w wodzie wiślanej w Kiezmarmku w 1991 r. w stężeniu, odpowiednio, 3000, 2000, 2000, 5000 i 3000 pg/l – wielkości, poza danymi dla  $\gamma$ -HCH, także o jeden-dwa rzędy wielkości większe niż wykazano w tej pracy. W dostępnym piśmiennictwie naukowym nie znaleziono danych o występowaniu w wodzie wiślanej takich związków jak  $\alpha$  i  $\beta$ -HCH, HCB czy związków z grupy chlordanu. Wymienione substancje, poza składnikami chlordanu, były stale obecne w wodzie wiślanej (ryc. 1).

W badaniach własnych spośród izomerów heksachlorocykloheksanu w wodzie wiślanej dominował na ogół  $\gamma$ -HCH, a w niektórych miesiącach silnie dominował  $\alpha$ -HCH (ryc. 1). Wszystkie trzy izomery HCH we względnie dużym stężeniu wykazano w wodzie wiślanej w sierpniu i wrześniu 1991 r. (350000 – 410000 pg/l), a od października 1991 do lipca 1992 w stężeniu praktycznie o dwa rzędy wielkości mniejszym, tj. od 1600 do 8300 pg/l (tylko w kwietniu było 11000 pg/l). We wrześniu 1991 r., podobnie jak



Ryc. 1. Sezonowa zmienność stężeń pestycydów chloroorganicznych i chlorobifenyli w wodzie wiślanej  
 Seasonal fluctuations of the concentrations of organochlorine pesticides and chlorobiphenyls in the Vistula River water



Ryc. 2. Sezonowa zmienność wielkości ładunku pestycydów chloroorganicznych i chlorobifenyli wprowadzanych z wodami Wisły do Zatoki Gdańskiej  
 Seasonal fluctuations of the load of organochlorine pesticides and chlorobiphenyls transported with the Vistula River waters to the Gulf of Gdańsk

w wodzie wiślanej, izomery HCH były obecne we względnie dużym stężeniu w powietrzu atmosferycznym nad Gdańskiem (w sierpniu nie wykonywano badań) [4].

Oszacowano, że w ciągu 12 miesięcy, tj. od sierpnia 1991 do lipca 1992 r. z wodami Wisły do Zatoki Gdańskiej spłynęło: 967 kg  $\alpha$ -HCH (od 0,92 do 558,45 kg miesięcznie); 151 kg  $\beta$ -HCH (od 0,34 do 87,12 kg miesięcznie); 257 kg  $\gamma$ -HCH (od 1,64 do 129,56 kg miesięcznie); 1377 kg HCHs (od 3,40 do 781,82 kg miesięcznie); 0,92 kg  $p,p'$ -DDT (od 0,01 do 0,31 kg miesięcznie); 0,44 kg  $o,p'$ -DDT (od 0,01 do 0,09 kg miesięcznie); 6,28 kg  $p,p'$ -DDD (od 0,09 do 1,90 kg miesięcznie); 2,85 kg  $p,p'$ -DDE (od 0,09 do 0,59 kg miesięcznie); 10,54 kg DDTs (od 0,24 do 2,90 kg miesięcznie); 0,13 kg *trans*-chlordanu (od < 0,003 do 0,059 kg miesięcznie); 0,06 kg *cis*-chlordanu (od < 0,003 do 0,028 kg miesięcznie); 0,06 kg *trans*-nonachloru (od < 0,003 do 0,028 kg miesięcznie); 0,13 kg heptachloru (od < 0,003 do 0,034 kg miesięcznie); (0,38 kg CHLs (od < 0,007 do 0,12 kg miesięcznie); 0,73 kg HCB (od < 0,01 do 0,034 kg miesięcznie) i 5,02 kg PCBs (od 0,19 do 0,83 kg miesięcznie).

Za wyjątkiem HCHs (783 kg w sierpniu i 488 kg we wrześniu) wielkość spływu pozostałych związków w okresie od sierpnia 1991 do lipca 1992 r. można określić jako względnie małą (ryc. 2).

Autorzy dziękują dr *Elżbiecie Niemirycz* z Oddziału Morskiego Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Gdańsku za otrzymane dane o wielkości spływu wody wiślanej.

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

## ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN THE VISTULA RIVER WATER

### Summary

The composition and loads of organochlorine pesticides (DDTs, HCBs, HCHs, CHLs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) transported with the Vistula River waters to the Gulf of Gdansk in 1991–1992 has been determined. The method of organochlorine compounds measurement was capillary gas chromatography with ECD after adsorption of the analyte on Amberlite XAD-2, resin and subsequent elution, clean-up and HPLC fraction of the extract. The concentrations of DDTs, HCBs, HCHs, CHLs and PCBs in the Vistula River water ranged between 120–840, 7.6–52, 1600–410000, 8.1–57 and 120–300 pg/l, respectively. During 12 months period of the study the total load of DDTs, HCBz, HCHs, CHLs and PCBs transported with the Vistula River water to the Gulf of Gdańsk was assessed on 10.54, 0.73, 1377, 0.38 and 5.02 kg, respectively.

### PIŚMIENNICTWO

1. *Dąbrowski J., Siłowiecki A., Heinisch E., Wenzel-Klein S.*: Anwendung chlororganischer Pestizide in Polen und hieraus entstehende ökologisch-chemische und ökotoxikologische Folgen. w. *E. Heinisch, A. Kettrup, S. Wenzel-Klein*: Schadstoffatlas Osteuropa. Ökologisch-chemische und ökotoxikologische Fallstudien über organische Spurenstoffe und Schwermetalle in Ost-Mitteleuropa. Ecomed, Landsberg, 1994; 19–24.
2. *Dojlido J., Taboryska B., Heinisch E., Wenzel-Klein S.*: Raum-zeitliche Kontaminationsverteilung chlororganischer Verbindungen in den polnischen Flüssen Weichsel, Narew und Bug. w. *E. Heinisch, A. Kettrup, S. Wenzel-Klein*: Schadstoffatlas Osteuropa. Ökologisch-

- chemische und ökotoxikologische Fallstudien über organische Spurenstoffe und Schwermetalle in Ost-Mitteleuropa. Ecomed, Landsberg, 1994; 196–204.
3. *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.
  4. *Falandysz J., Brudnowska B., Iwata H., Tanabe S.*: Pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle w powietrzu atmosferycznym w Gdańsku. Roczn. PZH. 1998; 50, 39–47.
  5. *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.
  6. *Taylor R., Bogacka T., Niemiryż E., Żelechowska A., Balcerska M., Korzec E., Makowski Z., Geglarski R., Rybiński J., Żebrowska I.*: Chlororganische Pestizide und PCB in Oberflächenwasser und Schwebstoffen von Flüssen in Polen. w. *E. Heinisch, A. Kettrup, S. Wenzel-Klein*: Schadstoffatlas Osteuropa. Ökologisch-chemische und ökotoxikologische Fallstudien über organische Spurenstoffe und Schwermetalle in Ost-Mitteleuropa. Ecomed, Landsberg, 1994; 187–195.

Otrzymano: 1998.03.21