

MASAHIDE KAWANO¹, BEATA BRUDNOWSKA², JERZY FALANDYSZ², TADAAKI WAKIMOTO¹

POLICHLOROWANE BIFENYLE I PESTYCYDY CHLOROORGANICZNE
W GLEBACH W POLSCE*

POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND ORGANOCHLORINE PESTICIDES
IN SOILS IN POLAND

¹ Department of Environmental Conservation, Ehime University,
3-5-7 Tarumi, Matsuyama 790, Japonia

Kierownik: prof. dr T. Wakimoto

² Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii,
Wydział Chemii,

Uniwersytet Gdański,

80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18

Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz

Określono stopień zanieczyszczenia pestycydami chloroorganicznymi (DDTs, HCHs, CHLs i HCBz) oraz chlorobifenylami (PCBs) próbek gleb (0-10 cm) zebranych w 23 miejscowościach w Polsce w latach 1990-94. W analizie stosowano kapilarną chromatografię gazową z detektorem wychwytu elektronów (HRGC-ECD) oraz niskorozdzielczą spektrometrię mas (HRGC/LRMS). Wszystkie próbki gleby były skażone DDTs, PCBs i HCHs, a tylko w pojedynczych przypadkach nie wykazano skażenia HCBz i CHLs.

WSTĘP

Wytworzone przez człowieka związki chloroorganiczne takie jak DDTs, heksachlorobenzen (HCBz), izomery heksachlorocykloheksanu (HCHs), chlordan (CHLs) i polichlorowane bifenyle (PCBs) stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego ze względu na ich toksyczność, trwałość i biokumulację [20]. Szczególnie w glebie są to związki bardzo trwałe. 50% DDTs pozostaje w glebie przez 10-15 lat po zastosowaniu, a połowiczny czas rozpadu HCBz wynosi od 2,7 do 22,9 lat [2]. Za trwałe związki uważa się te, których okres półtrwania w jakimkolwiek elemencie składowym środowiska przekracza 8 tygodni [7]. Lindan (γ -HCH) ma względnie krótki półokres rozpadu (569 dni), ale przekształca się w jeszcze bardziej trwałe termodynamicznie izomery α i β [6].

Zanieczyszczenie gleby pestycydami może pochodzić z wielu źródeł. Głównymi z nich są: stosowanie środków ochrony roślin w rolnictwie oraz opady i pyły atmosferyczne.

* Badania sfinansowane w ramach projektów: Gran-in-Aid z Ministry of Education, Science and Culture (Japan), KBN nr 127/E-335/S/99 i DS/8250-4-0092-9.

feryczne. Duże znaczenie jako źródła zanieczyszczenia, zwłaszcza w przypadku nieużywanych już pestycydów chloroorganicznych, mają także składowiska odpadów z zakładów produkujących chemiczne środki ochrony roślin, a przede wszystkim magazyny i mogilniki lub doły ziemne, w których składowane są nieprzydatne pestycydy. Przykładem może być hałda odpadów stałych z DDT i γ -HCH zlokalizowana w południowej Afryce – jej szkodliwy wpływ (obumarcie roślin, zatrucie wody) objął obszar ok. 10 km², a w Polsce w pobliżu jednego z magazynów gleba zawierała 200 mg DDT/kg [16]. Oszacowano, że w mogilnikach w Polsce składowane jest około 10 tys. ton środków ochrony roślin, a w magazynach i innych miejscach składowania znajduje się kolejne 25 tys. ton [18].

W minionych latach w Polsce stosowano na dużą skalę preparat techniczny DDT. *Dąbrowski* i in. podają, że w latach 1947–80 wyprodukowano 78947,5 ton DDT, z czego 48151,7 ton zużyto w kraju, a 30795,8 ton wyeksportowano. W mniejszych ilościach zużyto Lindan i heksachlorobenzen, odpowiednio 7510,3 ton w latach 1956–82 i 187,6 t w latach 1962–72 [5].

Poza pestycydami chloroorganicznymi w Polsce w niektórych gałęziach przemysłu stosowano także takie związki chloroorganiczne jak polichlorowane bifenyle (PCBs). PCBs stanowią mieszaninę kongenerów o różnej liczbie i miejscu przyłączenia atomów chloru w cząsteczce bifenyłu. Nisko chlorowane kongenery bifenyłu, jak np. PCB nr 18 i PCB nr 28, są lepiej rozpuszczalne w wodzie i cechują je większe prężności par, a w związku z tym są one mniej trwałe w glebie niż kongenery wysoko chlorowane, jak PCB nr 138 czy PCB nr 180, które są bardziej lipofilne [1]. Wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce wzrasta wartość współczynnika podziału gleba-woda (K_p), opisującego hydrofobową sorpcję kongenerów PCB. W systemie gleba-woda sorpcja i desorpcja są głównymi procesami ograniczającymi migrację polichlorowanych bifenyli do wód powierzchniowych i podziemnych [10]. Gleba zatrzymuje od 85 do 100% PCBs pomimo przepływającej przez nią wody [9]. Z powodu bardzo małej rozpuszczalności w wodzie i dużych wartości współczynnika podziału oktanol-woda (K_{ow}) PCBs są silnie sorbowane przez frakcję organiczną tak gleby, jak i zawiesiny wodnej czy osadów dennych [10]. Ksenobiotyki w glebie podlegają następującym zjawiskom: adsorpcji na cząstkach organicznych lub ilastych gleby, wypłukiwaniu, wyparowywaniu do atmosfery, pobieraniu przez rośliny lub organizmy glebowe, infiltracji włąb profilu glebowego, degradacji chemicznej, biologicznej i fotodegradacji [14]. Jeśli pestycyd znajduje się na powierzchni gleby, na styku fazy gazowej (powietrze) i fazy stałej (gleba) największą rolę odgrywają zjawiska takie jak rozkład fotochemiczny, parowanie i utlenianie. Natomiast tam, gdzie nie docierają promienie UV, a zwłaszcza pod powierzchnią gleby, dominują procesy biologiczne w połączeniu z adsorpcją, hydrolizą i redukcją. Wykazano, że Lindan ulega odchlorowaniu pod wpływem bakterii zarodnikujących z rodzaju *Clostridium* [16, 19]. Warunki beztlenowe przyspieszają przemianę DDT w DDD, a tlenowe w DDE [21].

Celem badań było określenie stopnia skażenia, różnic w rozmieszczeniu przestrzennym oraz wskazanie możliwych źródeł zanieczyszczenia PCBs, HCHs, CHLs, DDTs i HCBz wierzchniej warstwy różnych rodzajów gleb w Polsce.

MATERIAŁ I METODYKA

Łącznie pobrano 59 próbek wierzchniej (0–10 cm) warstwy gleby rolniczej, leśnej i miejskiej na terenie 23 miejscowości w Polsce w latach 1990–94 (ryc. 1). Glebę pobierano za pomocą wyskalowanego noża ze stali nierdzewnej – łopatki ogrodniczej i pakowano do czystych woreczków z folii polietylenowej (~250 g). Próbkę przechowywano do czasu analizy w kontrolowanych warunkach termicznych (-20°C).



Ryc. 1. Lokalizacja miejsc pobierania próbek gleby w Polsce
Location of soil sampling places in Poland

Przed analizą glebę przesiewano przez sito o rozmiarach 32 oczek ($500\ \mu\text{m}$) na długości 2,5 cm. Następnie 20 g gleby mieszano w kolbie *Erlenmeyera* z 20 ml wody przemytej *n*-heksanem i pozostawiono na 30 minut do nasiąknięcia, po czym przez godzinę próbkę ekstrahowano acetonem (150 ml). Ekstrakcję powtarzano dwukrotnie. Ciecz zdekantowano do 3-litrowego rozdzielacza zawierającego 200 ml *n*-heksanu w 1300 ml wody głębinowej przemytej *n*-heksanem i wytrząsano przez 10 minut. Ekstrakt przemywano trzykrotnie 200 ml wody głębinowej przemytej *n*-heksanem, osuszano przepuszczając przez warstwę bezwodnego siarczanu sodowego i następnie zagęszczano do objętości 5 ml w aparacie *Kuderna-Danisha* (KD). Zagęszczony ekstrakt dodatkowo oczyszczono łagodnie wytrząsając z roztworem stężonego kwasu siarkowego i następnie nanoszono na kolumnę wypełnioną żelzem Florisil (130°C , 12 h). Pierwsza frakcja, eluowana *n*-heksanem, zawierała HCBz, *p,p'*-DDE, PCBs i *trans*-nonachlor. Druga frakcja, eluowana 20%

roztworem dichlorometanu w *n*-heksanie, zawierała *trans*-chlordan, *cis*-chlordan, *cis*-nonachlor, oksychlordan, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, α -HCH, β -HCH i γ -HCH. Wyciek zagęszczono do objętości 5 ml w aparacie *Kuderna-Danisha* (KD) i przemywano 2 ml stężonego kwasu siarkowego. Obecną siarkę (pierwsza frakcja) usuwano przy użyciu czystej miedzi (trawienie w 10% HCl) w postaci drutu.

Badane związki oznaczono techniką kapilarnej chromatografii gazowej (HRGC-ECD; Hewlett Packard 5890, Series II) z rozdzielaniem w kolumnach kapilarnych, z detekcją ECD (^{63}Ni). Rozdział HCBz i PCBs prowadzono w kolumnie kapilarnej o średnicy wewnętrznej 0,25 mm i 30 m długości (J & W Scientific Co. USA) z chemicznie związaną fazą DB-1 (10% polisiloksanu dimetylu o grubości filmu 0,25 μm). Pozostałe związki chloroorganiczne rozdzielano w kolumnie o takich samych parametrach jak wyżej wymieniona z fazą DB-1701.

DDTs jest sumą *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD i *p,p'*-DDE; HCHs – sumą izomerów α , β i γ , a na CHLs składa się *trans*-chlordan, *cis*-chlordan, *trans*-nonachlor, *cis*-nonachlor oraz oksychlordan. Zawartość PCBs oceniono jako sumę pików wszystkich izomerów i kongenerów PCB. Jako wzorzec analityczny zastosowano równoważną (wagowo) mieszaninę preparatów technicznych PCBs serii Kanechlor (KC 300 : 400 : 500 : 600). W zastosowanej metodzie granica oznaczalności dla pestycydów chloroorganicznych wynosiła od 0,001 do 0,005 ng/g, a dla PCBs 0,05 ng/g.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych związków chloroorganicznych w glebie rolniczej, leśnej i miejskiej przedstawiono w tabeli I.

Wszystkie typy gleby były skażone badanymi substancjami, a dominowały kolejno: DDTs, PCBs, HCHs, HCBz i CHLs. Jedynie w pojedynczych próbkach nie wykryto obecności HCBz i CHLs – odpowiednio, z Juraty (gleba miejska) i Poganic (gleba rolnicza).

Gleba rolnicza zawierała DDTs średnio w stężeniu 210 ± 430 ng/g m.s., a maksymalnie 1700 ng/g m.s. Z kolei w glebach z terenów nieuprawnych stężenie DDTs sporadycznie osiągało wartości 2400 ng/g m.s. (Kraków) i 4300 ng/g m.s. (teren byłej bazy wojsk radzieckich). Wartości stężenia DDTs dla gleb nieuprawnych są średnio o jeden rząd wielkości większe niż dla gleb rolniczych w drugiej połowie lat 1980-tych (tab. II).

Względnie duże stężenia DDT wykryte w glebach Polski, średnio o dwa rzędy wielkości większe niż pozostałych badanych insektycydów, mają niewątpliwie związek z intensywnym używaniem tego insektycydu w Polsce w minionych latach. Na bardzo powolny metabolizm DDT w klimacie umiarkowanym wskazuje skład procentowy DDTs, gdzie około 60% stanowi *p,p'*-DDT, a następnie kolejno dominują *p,p'*-DDE > *p,p'*-DDD > *o,p'*-DDT > *o,p'*-DDD > *o,p'*-DDE (ryc. 2).

Na terenie Polski najbardziej skażone DDTs wydają się być gleby w rejonie Zalewu Szczezińskiego, a dość dużo tego insektycydu wykryto w glebach na terenie Krakowa i na Rozewiu (ryc. 3).

Mapa przestrzennego rozmieszczenia stężeń HCHs w Polsce praktycznie pokrywa się z mapą DDTs. Do najbardziej skażonych HCHs rejonów można zaliczyć część północno-zachodnią i południową kraju (ryc. 4). Zużycie γ -HCH (Lindanu) w minionych latach w Polsce było dużo mniejsze niż technicznego DDT, odpowiednio, 7510 i 48152 ton [5]. Lindan był stosowany jeszcze po okresie wycofania z użycia DDT. Związek ten, podobnie jak DDT, też jest względnie wolno degradowany czy usuwany z gleby

Tabela I. Pestycydy chloroorganiczne i PCBs w glebach w Polsce (ng/g masy suchej)
 Organochlorine pesticides and PCBs in soils in Poland (ng/g dry weight)

Miejsce i typ gleby	HCBz	HCHs	DDTs	CHLs	PCBs
Gleby rolnicze					
Bolesławice	0,08	0,31	35	0,3	5,9
Borsk	0,096				
Gdańsk (4)	0,26 (0,13–0,41)	1,6 (0,33–2,9)	46 (3,4–120)	1,5 (0,15–2,8)	12 (1,6–28)
Kaczki	0,13	NA	31	NA	NA
Kiezmark	0,1	0,61	1,1	0,05	4,0
Nowa Wieś	0,21	NA	17	NA	NA
Orneta	0,23	NA	12	NA	NA
Ploty	0,38	27	1700	2,8	5,1
Poganice	0,04	0,16	3,8	NS	2,3
Rozewie	0,15	NA	520	NA	3,5
Sandomierz	NA	NA	14	NA	NA
Warnowo (2)	0,035 (0,03–0,04)	0,71 (0,67–0,75)	500 (380–610)	0,46 (0,41–0,51)	5,9 (2,8–8,9)
Warszawa	0,31	NA	20	2,6	9,5
Gleby leśne					
Grodno I	6	6	660	1,2	38
Grudziądz	0,3	NA	8,5	NA	1,5
Karnocice	0,08	0,94	11	0,14	2,8
Kętrzyn	0,32	NA	33	NA	18
Toruń	NA	NA	100	NA	NA
Gleby miejskie					
Gdańsk (4)	0,29 (0,2–0,33)	0,98 (0,43–1,4)	22 (2,3–53)	0,38 (0,23–0,46)	150 (11–530)
Jurata	NS	0,57	11	1,1	15
Katowice (9)	6,4 (0,46–30)	5,9 (1,1–11)	110 (23–260)	2,7 (1,0–5,8)	380 (67–870)
Kraków (12)	1,9 (0,19–9,9)	13 (0,36–110)	320 (4,3–2400)	0,33 (0,07–0,64)	50 (4,6–110)
Nowa Huta (3)	1,1 (0,49–2,2)	3,1 (0,63–8,0)	33 (27–40)	0,76 (0,21–1,9)	65 (34–110)
Świnoujście	0,74	2,1	150	1,6	230
Świnoujście (7) (baza radziecka)	0,4 (0,11–1,0)	15 (1,1–64)	670 (13–4300)	4,0 (ns-18)	900 (32–3400)

Objaśnienia: () – w nawiasie podano liczbę próbek; NA – nie analizowano; NS – nie stwierdzono

Tabela II. Stężenie (średnia i rozstęp) związków chloroorganicznych w różnych częściach świata (ng/g m.s.)

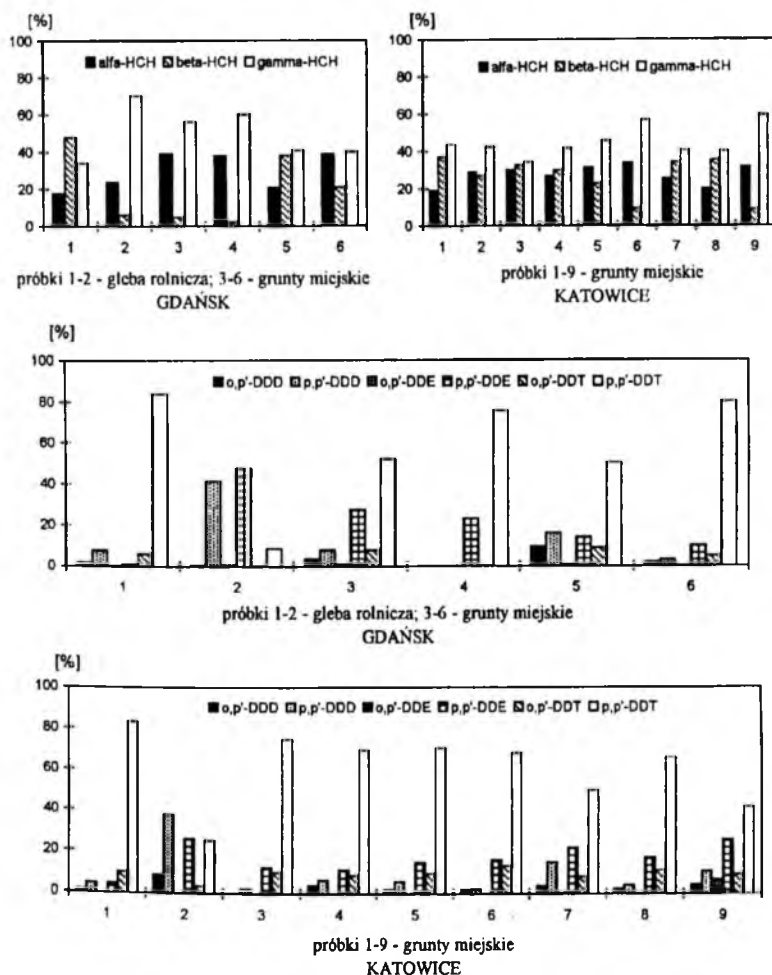
Concentration (mean and range) organochlorine compounds in various places in the world (ng/g dry wt.)

Miejsce i typ gleby	Rok	HCBz	HCHs	DDTs	CHLs	PCBs	Pozycja piśmien.
Gleby rolnicze							
Polska (5)	1997	NA	NA	NA	NA	2-20	[13]
Polska (17)	1992-94	0,18 0,03-0,41	4,1 0,16-27	210 1,1-7000	1,2 0,05-2,8	6,5 1,0-28	bw
Polska (16-103)	1986-90	10 0,2-62	4,8 0,4-24	91 1,6-940	NA	NA	[4]
Polska (20)	1982	0,7 0,2-1,8	2,7 0,1-14	94 10-370	NA	NA	[3]
Irlandia (15)	1990-91	NA	1,2 0,24-4,0	12 0,02-90	NA	3,5 1,3-6,6	[15]
Wietnam (14)	1991	NA	0,88 0,09-2,3	74 1,0-290	NA	18 0,45-150	[20]
Tajwan (5)	1990	NA	1,1 0,33-1,9	28 2,4-78	NA	18 1,6-49	[21]
Tajlandia (4)	1990	NA	0,78 0,44-1,6	1,4 0,50-2,3	NA	4,2 3,1-6,2	[21]
Indie (49)	1988-89	NA	0,42-86000	0,85-4400	NA	NA	[11]
Słowacja (200)	1988-89	NA	21-140	42-360	NA	NA	[17]
Gleby leśne							
Polska (5)	1992-94	0,41 0,08-0,94	4,3 0,94-7,6	160 8,5-660	0,67 0,14-1,2	15 1,5-38	bw
Wielka Brytania (4)	1993	NA	NA	NA	NA	8,7	[12]
Norwegia (12)	1990	NA	NA	NA	NA	14	[12]
Wietnam (4)	1990	NA	0,15 0,09-0,21	1,9 0,73-4,4	NA	2,1 1,4-4,0	[21]
Gleby miejskie i inne nieuprawne							
Polska (3)	1997	NA	NA	NA	NA	81-290	[13]
Polska (30)	1992-94	2,8 NS-30	7,2 0,36-110	170 2,3-2400	1,3 0,07-5,8	170 4,6-870	bw
FSUAB (7) w Polsce	1994	0,4 0,11-1,0	15 1,1-64	670 13-4300	4,0 NS-18	900 32-3400	bw
FUSAB (1) w Wietnamie	1991	NA	1,8	13	NA	92	[20]
Chiny (2)	1991-94	35000- 38000	1,3-5,7	NA	NA	7,1-8,2	[22]
Irlandia (7)	1993	NA	0,75 0,2-1,7	0,88 0,09-2,7	NA	2,0 0,24-9,4	[15]
Irlandia (4)	1992	NA	1,1 0,56-2,0	1,8 0,5-3,3	NA	3,0 2,7-3,1	[15]
Wietnam (10)	1991	NA	0,86 0,09-2,1	9,3 0,25-38	NA	7,5 0,23-25	[20]

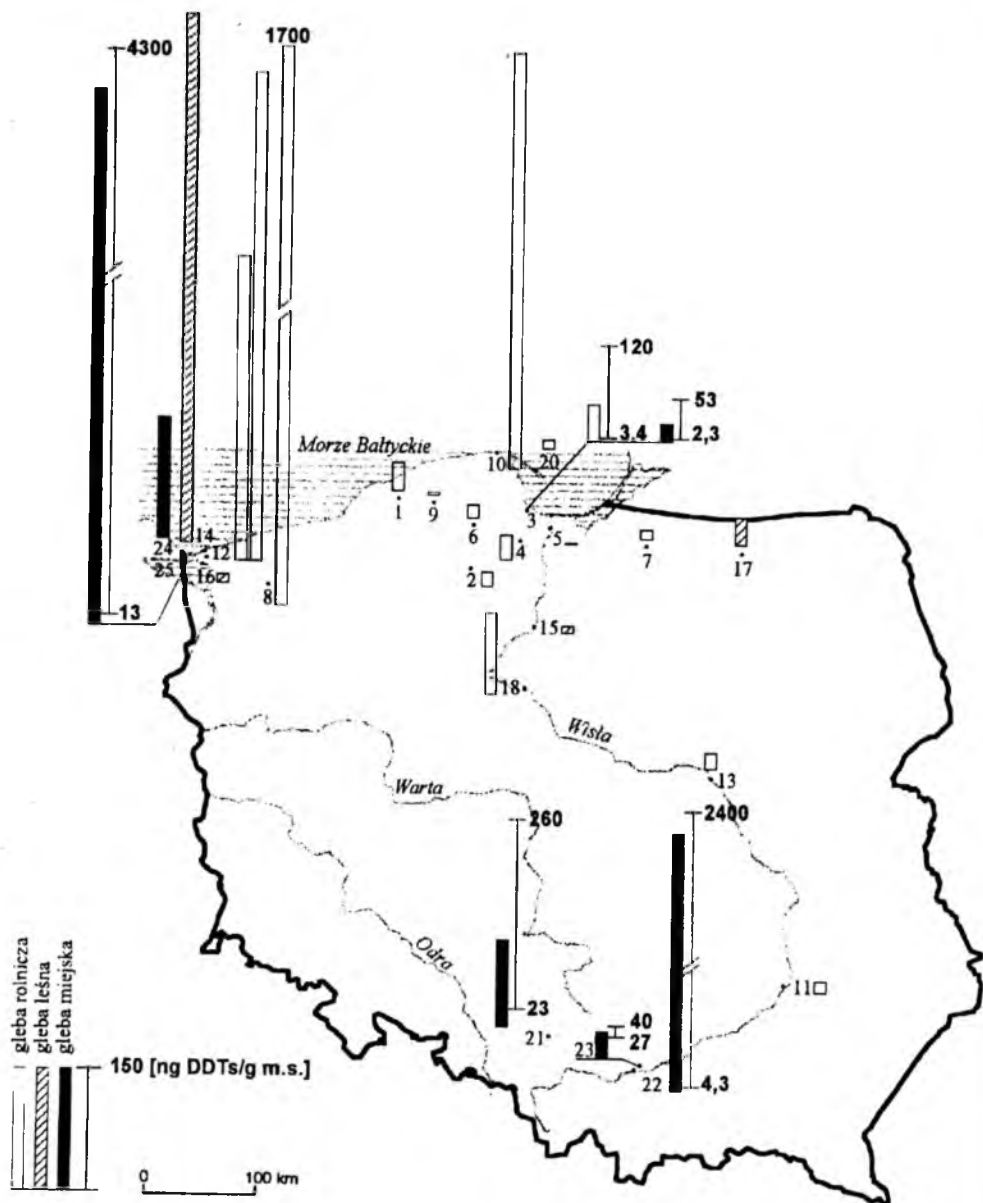
Tabela II cd.

Miejsce i typ gleby	Rok	HCBz	HCHs	DDTs	CHLs	PCBs	Pozycja piśmien.
Tajwan (9)	1990	NA	1,6 0,45-4,8	16 4,2-31	NA	140 13-960	[21]
Indie (7)	1988-89	NA	20 0,55-27	65 16-190	NA	NA	[11]
Tajlandia	1988	NA	0,07-0,08	2,4-4,9	NA	1,4-2,9	[21]

Objaśnienia: () – w nawiasie podano liczbę próbek; bw – badania własne; NS – nie stwierdzono; NA – nie analizowano; FSUAB – Former Soviet Union Army Base; FUSAB – Former United States Air Base.



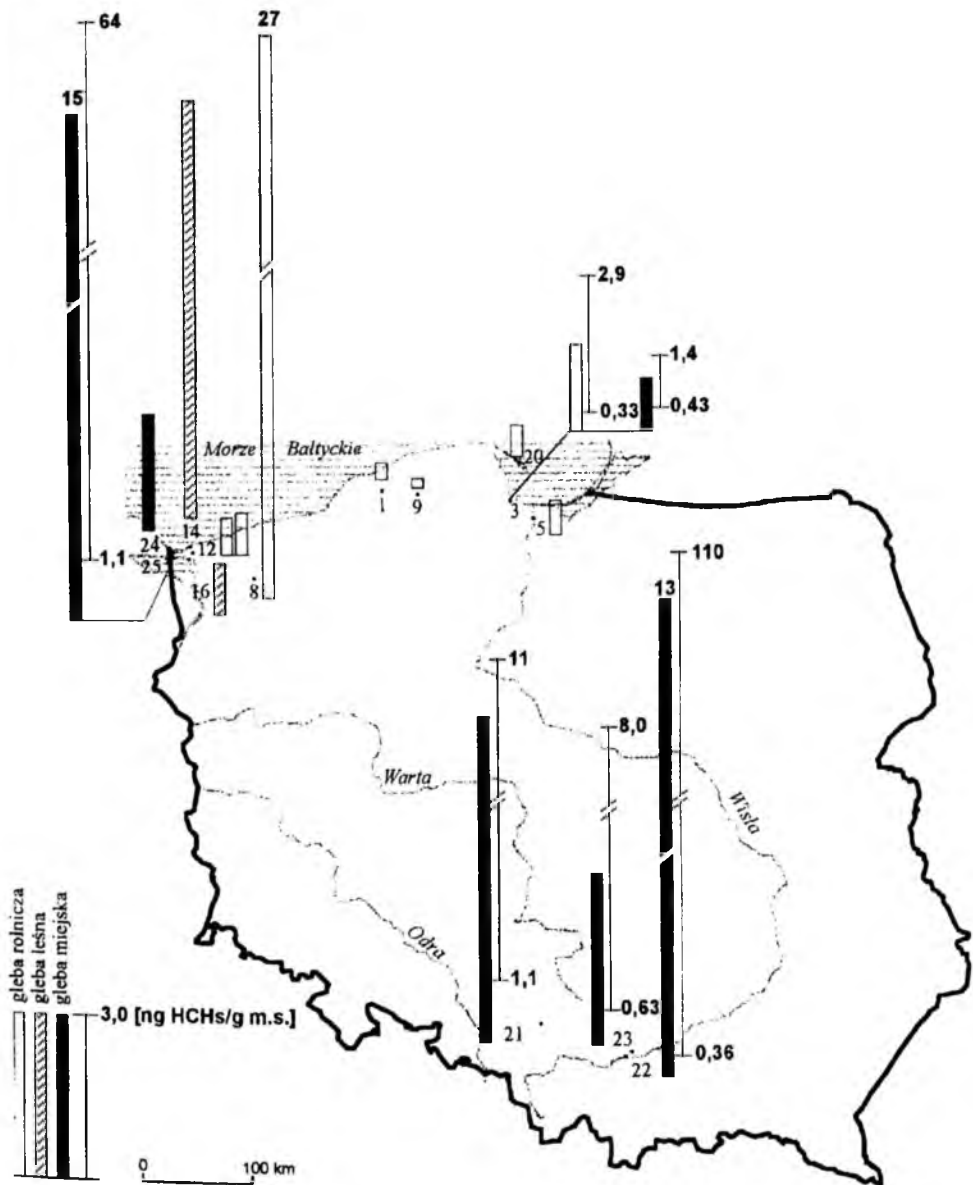
Ryc. 2. Skład procentowy izomerów HCH i metabolitów DDT w glebie na przykładzie Gdańska i Katowic
Percentage composition of HCH isomers and DDT metabolites in soils in Gdańsk and Katowice



Ryc. 3. Rozmieszczenie przestrzenne stężenia DDTs w glebie
Spatial distribution of DDTs in soils

w naszym klimacie, co potwierdza wykazany skład procentowy HCHs w zbadanych glebach, z dominacją, kolejno: γ -HCH > α -HCH > β -HCH. Izomer γ -HCH stanowi ponad 50% całkowitego składu HCHs (ryc. 2).

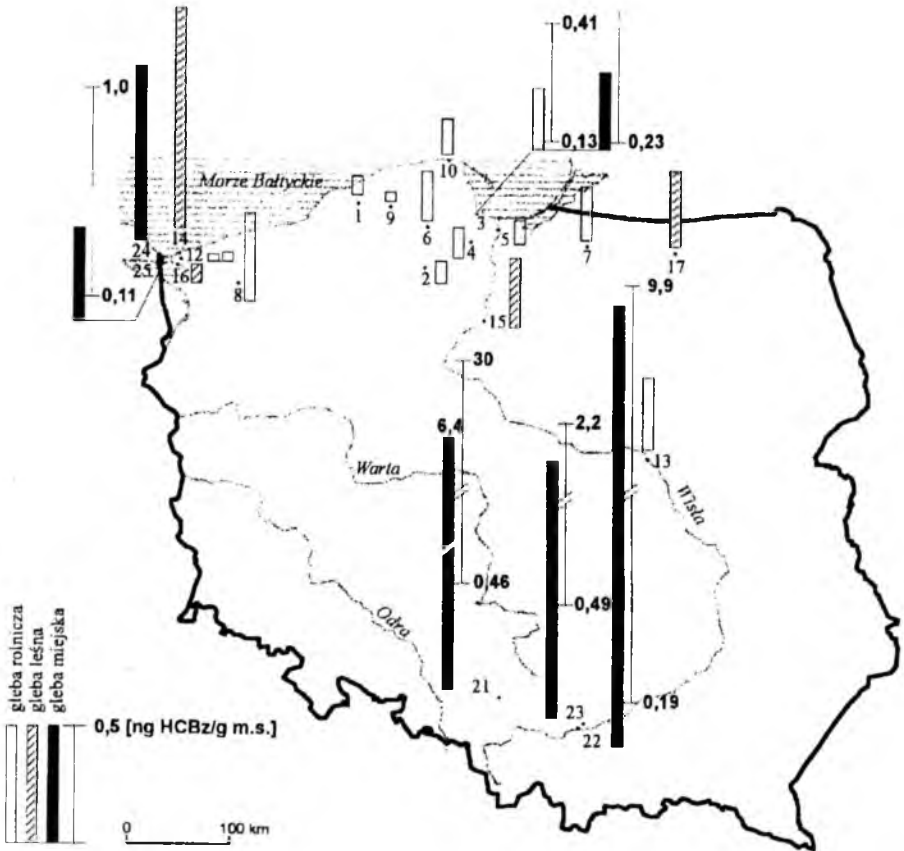
Poszczególne rodzaje gleb cechowało podobne zanieczyszczenie HCHs, tylko w pojedynczej próbce z terenu Krakowa wykazano wyjątkowo dużo 110 ng HCHs/g masy



Ryc. 4. Rozmieszczenie przestrzenne stężenia HCHs w glebie
Spatial distribution of HCHs in soils

suchej. Uzyskane wyniki oznaczeń stężenia HCHs wskazują na podobny stan zanieczyszczenia gleb HCHs w Polsce jak wykazano w badaniach *Dąbrowskiego* i in. dla lat 1980-tych. Na tle innych krajów, zanieczyszczenie gleb rolniczych w Polsce izomerami heksachlorocykloheksanu jest większe niż w Irlandii a mniejsze niż na Słowacji (tab. II).

1,0

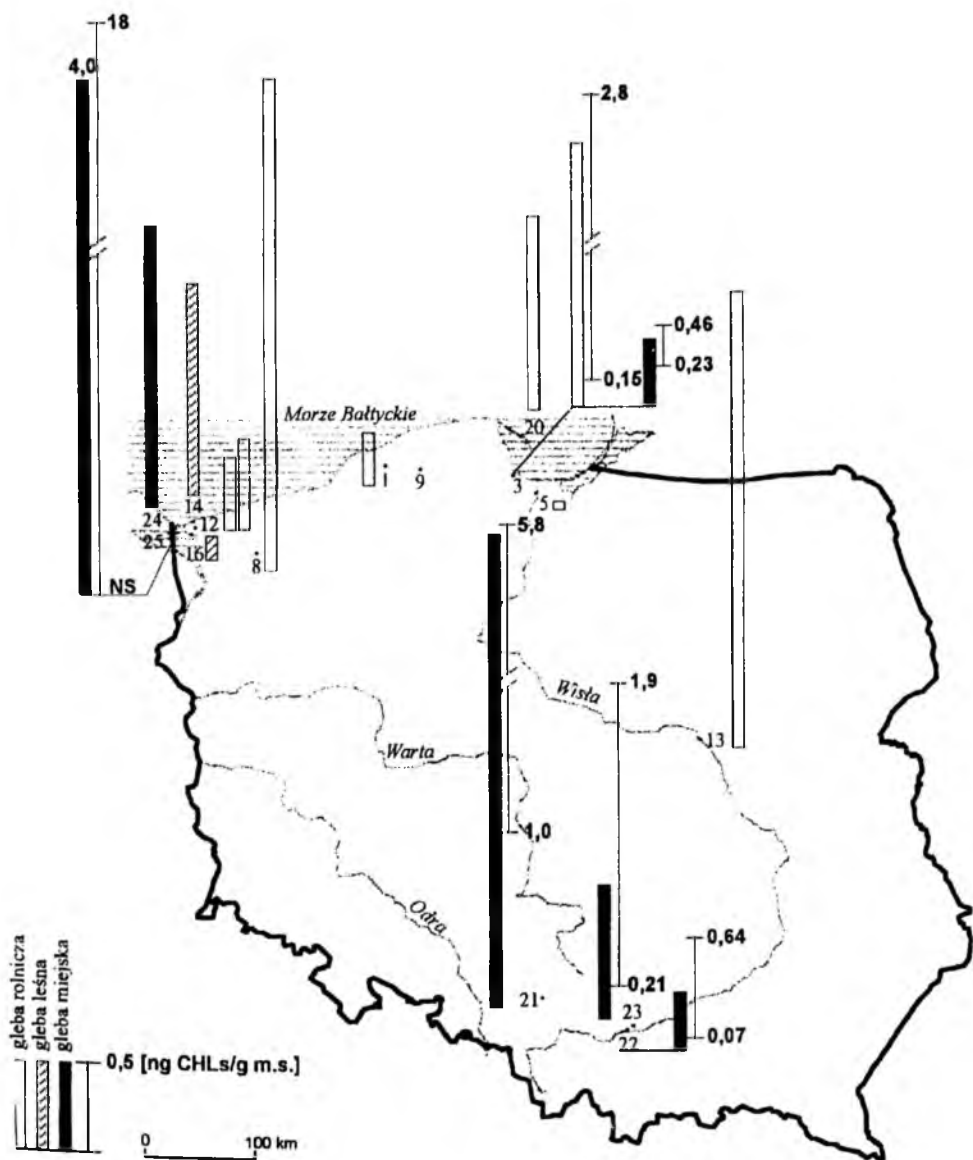


Ryc. 5. Rozmieszczenie przestrzenne stężenia HCBz w glebie
Spatial distribution of HCBz in soils

W przypadku HCBz (rycina 5) wykazano małe zróżnicowanie w rozmieszczeniu przestrzennym tej substancji w glebach. Stopień zanieczyszczenia HCBz gleb rolniczych w tej pracy jest porównywalny z wykazanym przez *Dąbrowskiego* i in. dla roku 1982, a w porównaniu z wynikami cytowanych autorów dla lat późniejszych są one o rząd wielkości mniejsze (tab. II).

Z ryc. 6 wynika, że chlordan jest równomiernie rozprzestrzeniony w glebach w Polsce. Został on najprawdopodobniej naniesiony na teren naszego kraju wraz z masami powietrza atmosferycznego ze źródeł spoza granic państwa. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w fakcie, iż chlordan był tylko w małej ilości i dość dawno temu stosowany w Polsce. Związek ten wykryto w ilościach o 2–3 rzędy wielkości mniejszych niż DDTs – średnia dla wszystkich gleb wyniosła $1,3 \pm 1,4$ ng/g masy suchej.

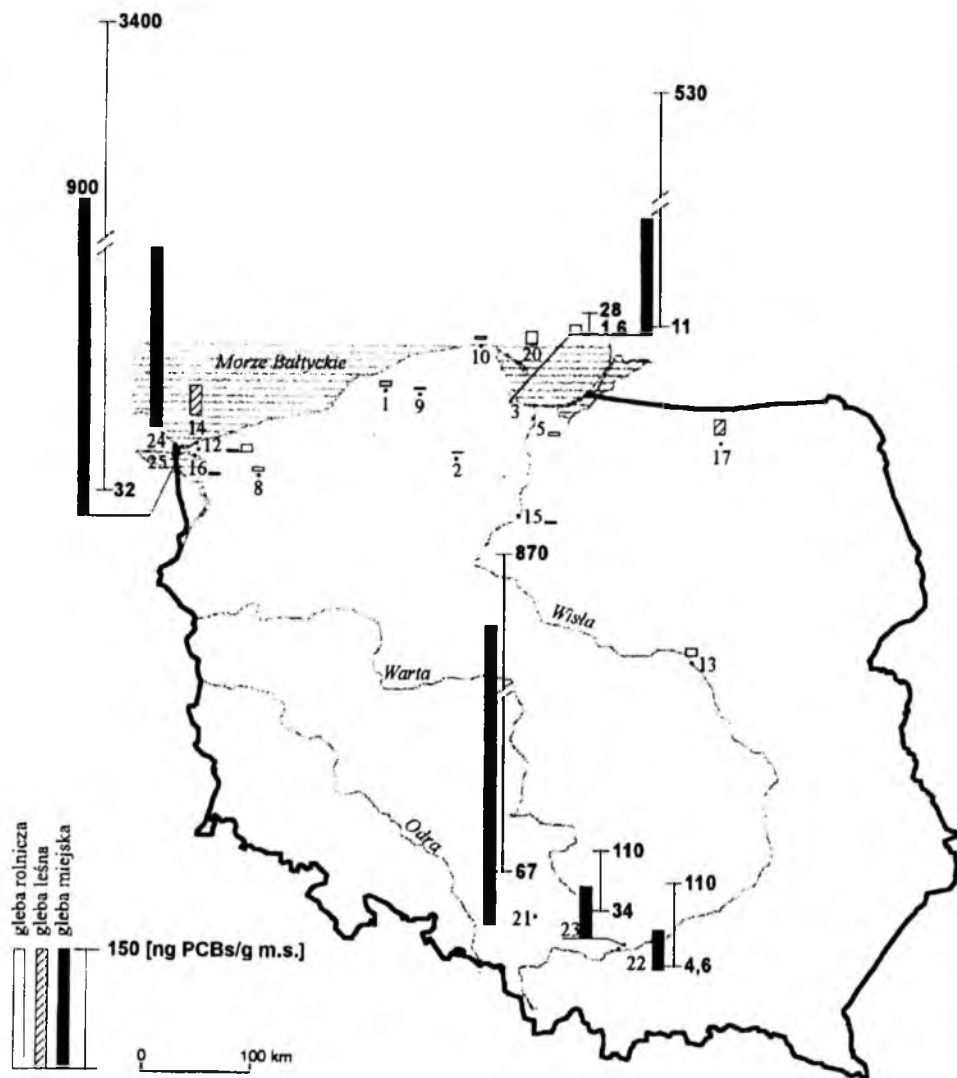
Porównując stopień zanieczyszczenia badanymi pestycydami gleb w Polsce z glebami Azji Południowej, stwierdzono mniejsze ilości tych ksenobiotyków w krajach tropiku



Ryc. 6. Rozmieszczenie przestrzenne stężenia CHLs w glebie.
Spatial distribution of CHLs in soils.

i subtropiku, pomimo intensywnego stosowania DDT czy HCH jeszcze na przełomie lat 1980-tych i 1990-tych (tab. II). Jedyne stężenia HCBz w glebie w Chinach są o 3–4 rzędy wielkości większe niż zanotowano w badaniach własnych, ale w wymienionym kraju HCBz jest wciąż produkowany [22]. Tamtejszy klimat sprzyja wyparowywaniu umiarkowanie lotnych związków chloroorganicznych z gleby. Badania wykazały, że

w warunkach subtropikalnych po 90 dniach straty HCH w glebach uprawnych wyniosły 99,1% początkowego stężenia – warstwa do 7,5 cm głębokości [20]. Następnie związki te są przenoszone z masami powietrza w kierunku bieguna i deponowane w rejonach o klimacie umiarkowanym i zimnym [7]. Zatem, można przypuszczać, że w przypadku słabotnych i zarazem trwałych związków halogenoorganicznych, które nie są produkowane, stosowane czy importowane w kraju, nanoszenie drogą atmosferyczną i następnie deponowanie wraz z opadem atmosferycznym (mokrym lub suchym) jest jedyną drogą zanieczyszczenia nimi środowiska w kraju.



Ryc. 7. Rozmieszczenie przestrzenne stężenia PCBs w glebie.
Spatial distribution of PCBs in soils.

Poza insektycydami chloroorganicznymi zbadano również stan zanieczyszczenia polskich gleb polichlorowanymi bifenylami. Jak można było oczekiwać największe zanieczyszczenie gleb stwierdzono na terenach silnie uprzemysłowionych, tj. Katowic i Gdańska, gdzie stężenie PCBs osiągnęło maksymalnie wartości, odpowiednio 870 i 530 ng/g m.s. (ryc. 7). W glebach rolniczych i leśnych stwierdzono bardzo małe ilości PCBs, pochodzące praktycznie jedynie z opadu atmosferycznego. Podobny stopień zanieczyszczenia PCBs gleb rolnych jak w Polsce wykazano ostatnio w Norwegii i Wielkiej Brytanii (tab. II).

W specyficznych próbkach gleb z terenu byłej bazy wojsk radzieckich pod Świnoujściem stężenia polichlorowanych bifenyli były około 10 razy większe niż w glebach miejskich, a około 100-krotnie większe niż w glebach rolniczych i leśnych w Polsce (tab. II). Jak wykazano w innej pracy [8] profil pików PCBs w glebie z terenu wymienionej bazy przypomina skład kongenerów PCBs w preparacie technicznym Sovol, co wskazuje na bazy wojskowe jako jedno ze źródeł zanieczyszczenia środowiska chlorobifenylami.

M. Kawano, B. Brudnowska, J. Falandysz, T. Wakimoto

POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN SOILS IN POLAND

Summary

The concentrations of organochlorine pesticides such as DDTs, HCHs, CHLs, HCBz and polychlorinated biphenyls (PCBs) were determined in 59 soil samples collected in Poland in 1990–1994 to understand the scale of contamination, spatial distribution and sources of these compounds. Identification and quantification of organochlorines were carried out using HRGC-ECD (^{63}Ni) and HRGC-LRMS. All soil samples were contaminated by DDTs, PCBs and HCHs, while HCBz and CHLs were absent in a few samples. DDTs dominated as organochlorine residues in Polish soil and on the concentration of other insecticides was two orders of magnitude lower. Percentage composition of DDTs (about 60% of *p,p'*-DDT) indicates a very slow metabolism of DDT in Polish soils. Spatial distribution of HCHs in Poland is similar to distribution of DDTs, while HCBz and CHLs are rather evenly distributed. PCBs concentrations in soil of the Former Soviet Union Army Base are 10 times higher than in urban soils, and 100 times higher than in cultivated and forests soils.

PIŚMIENNICTWO

1. Agarwal H.C., Mittal P.K., Menon K.B., Pillai M.K.K.: DDT residues in the River Jamuna in India. *Water, Air Soil Pollut.* 1986, 28, 89–104.
2. Czaplicki E., Połgórska B., Stobiecki S.: Substancje organiczne trwale skażające środowisko – POP's. *Ochrona Roślin* 1998, 9, 3–5.
3. Dąbrowski J.: Obraz skażeń pozostałościami pestycydów upraw rolnych w Polsce w latach 1981–1985. *Mat. XXVI Sesji Naukowej IOR* 1986, s. 313–336.
4. Dąbrowski J.: Obraz skażeń pozostałościami pestycydów upraw rolnych w Polsce w latach 1986–1990. *Mat. XXXII Sesji Naukowej IOR* 1992, s. 186–209.
5. 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. *Ecomed, Landsberg* 1994, s. 19–24.
6. *Donald D.B., Block H., Wood J.*: Role of ground water on hexachlorocyclohexane (Lindane) detections in surface water in Western Canada. *Environ. Toxicol. Chem.* 1997, 16, 1867–1872.
 7. *Falandysz J.*: Ocena narażenia środowiskowego na trwałe i toksyczne związki halogenoorganiczne. *Roczn. PZH* 1996, 47, 41–57.
 8. *Falandysz J., Kawano M., Brudnowska B., Wakimoto T.*: Zanieczyszczenie polichlorowanymi bifenyłami (PCBs) gleby byłej bazy wojsk radzieckich. *Aura* 1998, 3, 6–7.
 9. *Farquhar G.J., Constable T.W., Van Norman A., Mooji H.*: PCB interactions with soil. *J. Environ. Sci. Health.* 1979, A14 (7), 547–557.
 10. *Girvin D.C., Sklarew D.S., Scott A.J., Zipperer J.P.*: Polychlorinated biphenyl desorption from low organic carbon soils: measurement of rates in soil-water suspensions. *Chemosphere* 1997, 35, 1987–2005.
 11. *Kawano M., Ramesh A., Thao V.D., Tatsukawa R.*: Persistent organochlorine insecticide residues in some paddy, upland and urban soils in India. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1992, 48, 163–174.
 12. *Lead W., Steinnes E., Bacon J.R., Jones K.C.*: Polychlorinated biphenyls in UK and Norwegian soils: spatial and temporal trends. *Sci. Total. Environ.* 1997, 193, 229–236.
 13. *Lulek J., Szafran B.*: Determination of polychlorinated biphenyls in soil samples from Poland. *Organohalogen Compd.* 1998, 39, 315–318.
 14. *McEwen F.L., Stephenson G.R.*: The use and significance of pesticides in the environment. *Wiley-Interscience, New York* 1979.
 15. *McGrath D.*: Organic micropollutant and trace element pollution of Irish soils. *Sci. Total. Environ.* 1995, 164, 125–133.
 16. *Nikonorow M.* (red.): *Pestycydy w świetle toksykologii środowiska*. PWRiL, Warszawa 1979, s. 61.
 17. *Schlosserová J.*: Contamination of soils in the Slovak Republic by persistent pesticides and their transport in soil-plant system. *Sci. Total. Environ.* 1992, 123/124, 491–501.
 18. *Stobiecki S., Pruszyński S.*: V Międzynarodowe Forum HCH i nieprzydatnych środków ochrony roślin. *Ochrona Roślin* 1998, 9, 18–20.
 19. *Stobiecki S., Pruszyński S., Siłowiecki A., Czaplicki A.*: Składowanie nieprzydatnych pestycydów w Polsce – zagrożenie dla środowiska. *Mat. XXXIV Sesji Naukowej IOR* 1994, s. 37–43.
 20. *Thao V.D., Kawano M., Matsuda M., Wakimoto T.*: Chlorinated hydrocarbon insecticide and polychlorinated biphenyl residues in soils from southern provinces of Vietnam. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 1993, 50, 147–159.
 21. *Thao V.D., Kawano M., Tatsukawa R.*: Persistent organochlorine residues in soils from tropical and sub-tropical asian countries. *Environ. Pollut.* 1993, 81, 61–71.
 22. *Wu W.Z., Schramm K.-W., Henkelmann B., Xu Y., Yediler A., Kettrup A.*: PCDD/Fs, PCBs, HCHs and HCB in sediments and soils of Ya-er lake area in China: results on residual levels and correlation to the organic carbon and the particle size. *Chemosphere* 1997, 34, 191–202.

Otrzymano: 1999.08.02