

BARBARA WYRZYKOWSKA\*#, JERZY FALANDYSZ\*#, NOBUYASHI HANARI#  
NOBUYOSHI YAMASHITA#

## DIOKSYNY W GLEBACH ROLNICZYCH W POLSCE

### DIOXINS IN AGRICULTURAL SOIL OF POLAND

\*Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii  
Uniwersytet Gdański  
80-952 Gdańsk; ul. Sobieskiego 18  
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz  
jfalandy@pcb.chem.univ.gda.pl

#National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)  
Environmental Pollutants Measurement Group (EMTECH)  
Onogawa 16-1, Tsukuba 305-8569, Japan  
Kierownik: dr N. Yamashita  
e-mail: nob@aist.gov.jp

*Po raz pierwszy przedstawiono wyniki oznaczeń zawartość 17 silnie toksycznych dioksyn (PCDDs i PCDFs) w materiale środowiskowym z obszaru całego kraju uzyskane z zastosowaniem w analizie wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRMS). Zbadano zawartość i skład PCDDs/Fs w wierzchniej warstwie gleby rolniczej w kilkunastu przestrzennie odległych od siebie miejscach w Polsce. Wykazano bardzo małe zanieczyszczenie PCDDs/Fs gleb rolniczych w kraju, tj. stopień ich zanieczyszczenia wyrażony w postaci równoważnika toksyczności dioksyny (TEQ) plasuje gleby rolnicze w Polsce w grupie zdecydowanie najmniej zanieczyszczonych PCDDs/Fs gleb w Europie i na świecie. Fakt ten ma to duże znaczenie tak w aspekcie ochrony środowiska przyrodniczego, rolnictwa, higieny żywności jak i politycznym.*

**Słowa kluczowe:** dioksyna, PCDDs, PCDFs, HRGC/HRMS, gleba, rolnictwo  
**Key words:** dioxin, PCDDs, PCDFs, HRGC/HRMS, soil, agriculture

### WSTĘP

Określenie stanu zanieczyszczenia gleb rolniczych na obszarach wiejskich posiada szczególne znaczenie dla oceny rozmiaru narażenia populacji ludzkiej na działanie toksycznych lub potencjalnie toksycznych ksenobiotyków. Polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyne (PCDDs) i dibenzofurany (PCDFs) należą do tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych o gruntownie udokumentowanym działaniu modyfikującym endokrynne wydzielanie hormonów, prowadzące do zaburzeń reprodukcji u zwierząt i ludzi [1-11]. Ze względu na potencjalne działanie genotoksyczne i kancerogenne w przypadku przekroczenia dziennej dawki na szacowanym poziomie 3-5 pg-TEQ/kg/dzień Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) reko-

menduje maksymalną tolerowaną dawkę (TDI) dioksyn na poziomie 1 pg-TEQ/kg/dzień, gdzie stężenie dioksyn jest wyrażane pod pojęciem „toksyczności równoważnej” TEQ (TEQ – *Toxic Equivalency*), będącej sumaryczną wartością parametrów otrzymanych z pomnożenia wyniku analitycznego stężenia każdego z siedemnastu silnie toksycznych związków z grupy PCDDs/Fs przez odpowiedni współczynnik cząstkowy TEF (TEF – *Toxicity Equivalent Factor*) [1]. Ze względu na specyficzne właściwości fizyko-chemiczne dioksyn (bardzo słaba rozpuszczalność w wodzie, bardzo dobra rozpuszczalność w substancjach hydrofobowych, zwłaszcza w tłuszczach) oraz oporność na degradację i metabolizm głównym źródłem dioksyn w organizmie człowieka jest pożywienie [3-11]. Względnie więcej dioksyn na ogół zawiera bogata w tłuszcz żywność pochodzenia zwierzęcego (dla porównania szacunkowe pobranie dioksyn z woda pitną stanowi to około 0,5% dawki dioksyn wchłanianych wraz z pożywieniem). Mimo, że dioksyny zawarte w glebach rolniczych są słabo wchłaniane i przenoszone przez system korzeniowy do części nadziemnych roślin, to nie bez znaczenia pozostaje fakt potencjalnego zanieczyszczenia jadalnych części roślin w wyniku adsorpcji ksenobiotyków z atmosfery – tak obecnych w powietrzu atmosferycznym w fazie gazowej jak i zaadsorbowanych przez pyły (aerazol) atmosferyczne. Na przykład rośliny uprawiane na polach znajdujących się pod wpływem zanieczyszczeń emitowanych przez przemysł są narażone na pył, który zawiera dioksyny w stężeniu 0,6-11 ng-TEQ/kg masy suchej. Popiół powstający w procesach niekontrolowanego spalania opadający na powierzchnię ziemi, a także pozostałości zanieczyszczonych dioksynami środków ochrony roślin stosowanych w rolnictwie w latach 1970-80 są głównym źródłem dioksyn w produktach rolnych, w tym głównie produktach zwierzęcych. Zawartość dioksyn w tłuszczach roślinnych jest stosunkowo mała i w przypadku oleju słonecznikowego wynosi 0,01-0,1 ng-TEQ/kg [10-11]. W maśle z nieokreślonego miejsca w Polsce (1 próbka z lat 2000-2001) stężenie PCDDs, PCDFs, non-*orto*-PCBs, mono-*orto*-PCBs, *p,p'*-DDT i DDTs wyniosło, odpowiednio: 1,07; 0,85; 4,78; 1200; 2090 i 34000 pg/g tłuszczu, a wartości I-TEQ dla PCDDs, PCDFs, non-*orto*-PCBs i mono-*orto*-PCBs w tym maśle wyniosły, odpowiednio: 0,169; 0,160; 0,307 i 0,158 pg/g tłuszczu [12]. W krajach Unii Europejskiej stężenie PCDDs/Fs w mleku wynosi 0,2-2,6 pg I-TEQ/g m.l., w mięsie 0,1-16,7 pg I-TEQ/g m.l., w jajach 1,2- 4,6 pg I-TEQ/g m.l., w owocach i warzywach 0,01-0,2 pg I-TEQ/g m.l. [2]. Na terenach, gdzie wypalane są łąki i spalane odpady gospodarcze w piecach domowych zawartość dioksyn w roślinach liściastych sięga do 11 ng-TEQ/kg [cyt. za 10].

## MATERIAŁY I METODYKA

Materiał do badań stanowiły próbki wierzchniej warstwy (0-10 cm; ~100 g) gleby z pól użytkowanych rolniczo na obszarach wiejskich pobrano z różnych rejonów kraju w październiku 2002 r. (Ryc. 1). Glebę pobierano w miejscach w miarę odległych od większych miast i zakładów przemysłowych. Próbki gleby pobierano do czystych (nowych) woreczków strunowych z folii polietylenowej, przesyłano do laboratorium, homogenizowano i zamrażano w temperaturze -20 °C do czasu analizy.

Przed analizą glebę liofilizowano i następnie przesiewano przez sito o średnicy oczek 1 mm. Badane związki kolejno ekstrahowano równoważną objętościowo mieszaniną acetonu i heksanu (1:1), a następnie toluenem w ekstraktorze ASE 200 (Dionex). Zatężony eks-

trakt wstępnie oczyszczano metodą chromatografii cieczerwowej na kolumnie z wielowarstwowym złożem zmodyfikowanych żeli krzemionkowych, a dalej oczyszczano i frakcjonowano na złożu z zasadowym tlenkiem glinu. Frakcję nr. 3 zawierającą PCDDs/Fs wymywano z 100 ml 50% dichlorometanu (DCM) w *n*-heksanie. Wyciek (frakcja nr 3), po zateżeniu do 100 µl dalej oczyszczano i zarazem frakcjonowano metodą dwuwymiarowej wysokosprawnej chromatografii cieczerwowej (2D-HPLC) na złożu z węglem grafityzowanym (Hypercarb, Hypersil, USA). Frakcje 2-2 i 3-2 zateżano do 100 µl i kolejno frakcjonowano metodą HPLC na złożu z perylenem (PYE). Zbierano po cztery bardzo dużej czystości podfrakcje, zużywając do tego celu po 27 ml 10% DMC w *n*-heksanie oraz po 48 ml DMC. Każdą podfrakcję, tj. odpowiednio: 2-2-1, 3-2-1, 2-2-2, 3-2-2, 2-2-3, 3-2-3, 2-2-4 i 3-2-4, wzmacniano wzorcem wewnętrznym (znakowany izotopowo heksachlorobenzen; <sup>13</sup>C-HCB; 10 µl) i izooktanem (30 µl), i następnie zateżano w łagodnym strumieniu azotu to 100 µl. Końcowy rozdział, detekcję, identyfikację i pomiar ilościowy od tetra- do okta-CDD/F w każdej z frakcji prowadzono w układzie składającym się z kolumny kapilarnej chromatografu gazowego i wysokorozdzielczego spektrometru mas [13, 14].

Ryc. 1. Miejsca (1a-13a) pobrania gleby rolniczej w Polsce  
Sampling sites of agricultural soil in Poland (1a-13a)



Chromatograf gazowy model HP 6890 GC (USA) był sprzężony z spektrometrem mas model JEOL JMS-700D HRMS (Japonia) o rozdzielczości  $R > 10000$  (10 % wysokości doliny pomiędzy pikami) i pracującym w trybie monitorowania wybranego jonu (SIM). Badane związki w każdej próbie rozdzielano na dwóch kolumnach kapilarnych pokrytych różnymi fazami. Chlorodibenzo-*p*-dioksyny i chlorodibenzofurany z 4-6 atomami chloru w cząsteczce rozdzielano i oznaczano na kolumnie z fazą SP-2331 (60 m dł.  $\times$  0.25 mm śr. wewn., i o grubości błony 0.20 µm; Supelco, USA), a te zawierające 7-8 atomów chloru w cząsteczce na kolumnie z fazą DB-17 (dł. 30 m  $\times$  0.25 mm śr. wewn., i o grubości błony 0.25 µm; J&W Scientific). Analizując od tetra- do heksaCDDs/Fs temperaturę pieca chromato-

grafu programowano w zakresie od 100°C (1 min) do 200°C z przyrostem 20°C/min, i dalej z przyrostem 2°C/min do 260°C, z przetrzymaniem w tej temperaturze przez 35 min. Analizując heptaCDDs/Fs i OCDD/F temperaturę pieca programowano w zakresie od 70°C (1 min) to 200°C z przyrostem 15°C/min, i dalej z przyrostem 4°C/min do 270°C, z przetrzymaniem w tej temperaturze przez 15 min. Gazem nośnym był hel a jego przepływ wynosił 1,5 ml/min. Zazwyczaj do kolumny kapilarnej dozowano po 1 µl ekstraktu.

Protokół zapewnienia i kontroli jakości analiz (QA/QC) obejmował: badanie próby ślepej, co szósta badana próbka była próbą ślepa; badanie próbek wzmocnionych znakowanymi izotopowo ( $^{13}\text{C}_{12}$ ) wzorcami wewnętrznymi zawierającymi od tetra- do okta-CDD/F dodawanymi przed rozpoczęciem ekstrakcji (kontrola wydajności ekstrakcji); analizę ekstraktów wzmocnionych znakowanym izotopowo ( $^{13}\text{C}_{12}$ ) wzorcem wewnętrznym zawierającym 1,2,3,4-tetraCDD/F dodawanym po etapie frakcjonowania (Wellington Lab., Canada) (kontrola wydajności dozowania); okresową analizę duplikatów próbek.

Obliczenia ilościowe prowadzono z użyciem wzorców macierzystych PCDDs/Fs – jako zewnętrznych wzorców ilościowych. Analizy wykonano w laboratorium klasy „ultra-czyste”, akredytowanym jako laboratorium referencyjne dla analizy dioksyn i zarazem sprawdzającym kwalifikacje laboratoriów komercyjnych w gestii Ministerstwa Gospodarki i Przemysłu Japonii.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość siedmiu silnie toksycznych chlorodibenzo-*p*-dioksyn (podstawione, co najmniej w pozycjach 2, 3, 7 i 8) w glebie mieściła się w granicach od 6,8 do 41 pg/g, a 10 silnie toksycznych chlorodibenzofuranów od 3,9 do 19 pg/g masy suchej. Próbkę gleb rolniczych pobrane z miejsc „sąsiadujących” z dużymi aglomeracjami miejskimi i obszarami silnie uprzemysłowionymi charakteryzowały się największymi stężeniami PCDDs i PCDFs. Analiza profili (proporcji pomiędzy ilościami) badanych związków wskazuje na istnienie wielu potencjalnych źródeł badanych zanieczyszczeń, które należy kojarzyć z powiększonym stężeniem silnie chlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn i dibenzofuranów. Co znaczy, że we wszystkich badanych przypadkach silnie chlorowane kongenery, głównie hepta- i octa-CDD/F, dominują w składzie, z niewielkimi tylko odstępstwami w kierunku tetra-, penta- i heksa-PCDDs/Fs, jak to można odnotować dla próbek pobranych w centralnej Polsce – 4b i 8a) (ryc. 1). Tę wielość możliwych źródeł dioksyn w glebie rolniczej w badanych rejonach można tłumaczyć m.in. emisjami z niespecyficznego procesu termicznego (włączając niekontrolowane procesy spalania lub spalanie z użyciem przestarzałych technologii, spalanie odpadów w kotłowniach, hutnictwo żelaza i metali kolorowych, przetwórnictwo surowców wtórnych), przemysł chemiczny, prawdopodobne wycieki ze źle przygotowanych składowisk odpadów komunalnych, a przede wszystkim odpadów przemysłowych [m.in. mogilników zawierających odpady preparatów technicznych polichlorowanych bifenyli (PCBs) lub polichlorowanych naftalenów (PCNs) lub przeterminowane środki ochrony roślin, a szczególnie pentachlorofenol (PCP)]. Nie można również wykluczać wpływu możliwości stosowania kompostów sporządzanych z odpadów komunalnych czy szlamów pościekowych z oczyszczalni ścieków [15-28]. Interesujący wydaje się być fakt, że największe stężenie OcCDF (19 pg/g m.s.) odnotowano w glebie z miejsca „13a” zlokalizowanego stosunkowo najbliżej Zakładów Elektrochemicznych w Zabkowice Śląskich gdzie w latach 1966-1970

produkowano jeden z dwóch polskich preparatów PCBs, tj. silnie schlorowany preparat o nazwie Chlorofen. Wykazano, że OcCDF stanowi ponad 98% (350 µg/g, czyli 44,7 ng TEQ/g) składu PCDDs/Fs zanieczyszczających Chlorofen [15-16].

Dodatkowymi czynnikami warunkującymi stan gleb rolniczych w przypadku PCDDs/Fs wydaje się być również położenie geograficzne danego obszaru, szczególnie w odniesieniu do możliwych reperkusji związanych z transgranicznym transportem zanieczyszczeń. Dla przykładu gleba z pobliza zachodniej granicy Polski (n.p. miejsce 1a, ryc. 1) zawierała w stosunkowo dużym stężeniu zarówno chlorodibenzo-*p*-dioksyny, jak i chlorodibenzofurany, tj., odpowiednio 41 i 11 pg/g m.s. W glebach z badanych miejsc w kraju (ryc. 1) w ani jednym przypadku nie wykazano obecności najsilniej toksycznej 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyny w ilości przekraczającej granicę (0,17 pg/g m.s.) oznaczalności metody (Tabela I). Sumaryczna wartość toksyczności równoważnej (TEQ) PCDDs/Fs wykazana w badanych glebach wyniosła od 0,023 do 5,9 pg TEQ/g m.s. W przypadku miejsc najbliższych sąsiadujących z obszarami silnie uprzemysłowionymi wykazane dla nich wartości maksymalne stężenia PCDDs/Fs nie powinny być traktowana jako nieznacząca z punktu widzenia wymagań norm odnośnie maksymalnie dopuszczalnej zawartości dioksyn w glebach rolniczych. Niemniej jednak, posługując się najbardziej restrykcyjną normą – docelowe stężenie dla gleb rolniczych w Niemczech, gdzie przyjęto, że za gleby nieskażone dioksynami uważa się te o zawartości PCDDs/Fs poniżej 5 pg TEQ/g w przeliczeniu na masę suchą [29, 30]. Należy zauważyć, że dla gleby z badanych miejsc w kraju przekroczenie wymienionej wartości odnotowano tylko w jednym przypadku – 5,9 pg TEQ/g m.s. dla okolic aglomeracji łódzkiej w poblizu Kutna (tab. I.). W żadnym z badanych miejsc sumaryczna wartość toksyczności równoważnej dioksyn w glebie nie przekroczyła normy 10 pg I-TEQ/g – wyznaczonej w oparciu o dawkę pobrania dioksyn wynoszącą 10 pg/kg masy ciała/dzień [30]. W świetle dostępnych wyników z badań naukowych dotyczących zawartości dioksyn w europejskich i pozaeuropejskich glebach rolniczych, gleby w badaniach własnych zawierały stosunkowo niewielkie stężenia PCDDs/Fs. Wartość stężenia TEQ PCDDs/Fs zanotowane dla gleb w Polsce mieszczą się w zakresie typowych wartości wykazywanych dla gleb rolniczych gdzie indziej w Unii Europejskiej, t.j. < 1-100 pg I-TEQ/g m.s. (dla porównania maksymalne stężenie PCDDs/Fs w miejscach szczególnie zanieczyszczonych dochodzi do 100 000 pg TEQ/g m.s.) [2].

Gleby uprawiane rolniczo w Niemczech zawierają PCDDs/Fs w ilości średnio 1 pg I-TEQ/g m.s. (mediana) (maksymalnie odnotowano 26 pg I-TEQ/g m.s.). Dla porównania stężenia dioksyn w równoległe analizowanych glebach z rejonów o dużej gęstości zaludnienia oraz silnie zurbanizowanych rejonów aglomeracji miejskich wynosiły średnio 3 i 2 pg I-TEQ/g (maksymalnie stężenia wynosiły, odpowiednio 88 i 112 I-TEQ/g) [31]. Przywołane wartości dla gleb rolniczych w Niemczech, jakkolwiek będące na ogół poniżej wartości < 1-100 pg I-TEQ/g m.s., są zdecydowanie większe w porównaniu z wykazanymi w badaniach własnych (Tab. I). Za silniej zanieczyszczone można uznać także czeskie gleby rolnicze, które zawierają dioksyny w stężeniu średnio 1,3 pg TEQ/g m.s. (mediana), a maksymalne do 14 pg TEQ/g m.s. [32]. W Wielkiej Brytanii w glebach rolniczych w latach 1980 notowano PCDDs/Fs w ilości 3-20 pg I-TEQ/g m.s. [33]. Stopień zanieczyszczenia PCDDs/Fs gleb polskich nie wydają się znacząco odbiegać od niedawno wykazanego przez *Vikelsøe* dla gleb rolniczych w Danii t.j. wynoszącego 0,3-3 pg I-TEQ/g m.s. [34], ale jest on mniejszy niż wykazano dla gleb w sąsiedztwie spalarni odpadów niebezpiecznych w Hisz-

Tabela I. Wartości absolutne (pg/g m.s.) i toksyczności równoważnej (pg I-TEQ/g m.s.) stężenia 2,3,7,8 – podstawionych PCDDs/Fs w glebach rolniczych w Polsce  
 Absolute (pg/g d.w.) and toxic equivalency (pg I-TEQ/g d.w.) concentrations of 2,3,7,8 – substituted PCDDs/Fs in agricultural soil of Poland

PCDD/Fs	Gmina lub miejscowość i województwo													
	Dębno	Tuczno		Choczewo	Człuchów		Włocławek	Krosno	Parciski	Radom	Kutno	Opole	Jędrzejów	Olkusz
		Zachodnio-pomorskie	Pomorskie		Kuj-pom.	Lubuskie								
2378-TeCDD	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
12378-PeCDD	ns	ns	ns	ns	3,38	ns	ns	ns	ns	ns	2,66	ns	ns	ns
123478-HxCDD	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	2,67	ns	ns	ns
123678-HxCDD	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	2,51	ns	ns	ns
123789-HxCDD	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	3,40	ns	ns	ns
1234678-HpCDD	4,94	1,52	0,53	2,55	3,85	1,96	1,32	3,47	1,67	1,67	1,97	2,75	2,32	2,32
12345678-OxCDD	36,44	7,52	4,65	14,92	24,75	11,06	5,51	12,95	7,37	9,27	10,98	10,98	11,44	11,44
PCDDs (pg/g m.s.)	41	9,0	5,2	17,5	32,0	13,0	6,8	16,4	20,6	10,9	13,7	13,7	13,8	13,8
TEQ (pg/g m.s.)	0,053	0,016	0,0058	0,027	3,42	0,021	0,014	0,036	3,54	0,018	0,029	0,029	0,024	0,024
2378-TeCDF	ns	ns	ns	ns	1,72	ns	ns	ns	ns	ns	4,37	ns	ns	1,81
12348-12378-PeCDF	ns	ns	ns	ns	2,67	ns	ns	ns	ns	ns	3,29	ns	ns	1,09
23478-PeCDF	ns	ns	ns	ns	0,96	ns	ns	ns	ns	ns	2,78	0,70	ns	1,35
123478-123479-HxCDF	ns	ns	ns	ns	3,41	ns	ns	ns	ns	ns	3,41	ns	ns	2,01
123678-HxCDF	ns	ns	ns	ns	1,70	ns	ns	ns	ns	ns	2,81	ns	ns	1,40
123789-HxCDF	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
234678-HxCDF	ns	ns	ns	ns	3,32	ns	ns	ns	ns	ns	3,14	ns	ns	1,86
1234678-HpCDF	4,61	1,90	1,44	4,25	3,94	2,88	2,60	2,05	2,52	2,20	4,62	4,62	3,66	3,66
1234789-HpCDF	0,43	0,17	0,23	0,83	0,52	0,59	0,61	0,34	0,57	0,34	0,78	0,78	0,54	0,54
12345678-OCDF	6,11	3,36	2,22	4,54	7,97	4,76	2,09	2,71	2,98	5,24	6,28	6,28	5,51	5,51
PCDFs (pg/g m.s.)	11,2	5,44	3,89	18,1	17,8	8,23	5,31	5,10	18,2	16,1	11,7	11,7	19,2	19,2
TEQ (pg/g m.s.)	0,051	0,021	0,017	0,89	0,83	0,035	0,032	0,024	2,35	0,98	0,055	0,055	1,48	1,48
Ó TEQ (pg/g m.s.)	0,104	0,033	0,023	0,917	4,25	0,056	0,046	0,060	5,89	0,998	0,084	0,084	1,504	1,504

Objaśnienia: ns = TeCDD/F < 0,17; PeCDD/Fs < 0,55; HxCDDs/Fs i HpCDDs/Fs < 0,62 pg/g m.s.

panii, gdzie było do 17 pg I-TEQ/g m.s. [35]. Z raportu opublikowanego w 2000 przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (USEPA) wynika, że gleby rolnicze zawierające PCDDs/Fs w ilości 0,1-6 pg TEQ/g m.s. określa się jako zawierające „typowe” ilości tych zanieczyszczeń dla Stanów Zjednoczonych (gleby z rejonów miejskich zawierały dioksyny w stężeniu 2-21 pg TEQ/g m.s., mediana 9,4 pg TEQ/g m.s.) [36]. Także w rozwijających się krajach Azji, gdzie gleby zawierały od 0,03 do 4,5 pg I-TEQ/g m.s. [37]. Z kolei w Japonii w najbardziej zanieczyszczonych glebach rolniczych zawartość PCDDs/Fs sięgała 1200 pg TEQ/g m.s. [38], ale średnia dla niezanieczyszczonych pól ryżowych wyniosła 2,5 pg TEQ/g m.s., a dla zanieczyszczonych 120 pg TEQ/g m.s. [39]. Dla porównania nieco więcej PCDDs/Fs, tj. 6-10 pg I-TEQ/g m.s. odnotowano w glebach z upraw trzciny cukrowej w Australii [29]. Gleby szczególnie zanieczyszczone w Europie mogą zawierać nawet kilkadziesiąt tysięcy pg TEQ/g m.s., np. 98 000 pg TEQ/g m.s. w Holandii, 30 000 pg TEQ/g m.s. w Niemczech czy 11 500 pg TEQ/g m.s. w Szwecji [2]. W świetle potencjalnego zanieczyszczenia gleb rolniczych pochodzącego z odpadów pościelkowych należy wspomnieć, że typowe stężenie dioksyn w szlamach zanotowane w dla 12 krajów Unii Europejskiej mieściło się w zakresie stężeń od < 1 do 200 pg I-TEQ/g, średnio 10-40 pg I-TEQ/g (1200 pg I-TEQ/g dla szlamów szczególnie zanieczyszczonych) [2]. W Nowej Zelandii wykazano, że stężenia dioksyn w glebach rolniczych mieszczą się w granicach od 0,17 do 0,90 pg I-TEQ/g, tj. podobnie jak stwierdzone dla gleb polskich w badaniach własnych. Z kolei także PCDDs/PCDFs w stałych odpadach z oczyszczalni ścieków komunalnych wykrywano w ilości 0,61–5,2 pg I-TEQ, a ładunek dioksyn wprowadzanych do gleb a pochodzący od składowanych odpadów komunalnych oraz z wysypisk śmieci oszacowano na 20 g I-TEQ rocznie (ładunki dioksyn z innych odpadów stałych stanowiły mniej niż 1 g I-TEQ/rok) [30].

W świetle uzyskanych wyników jakość gleb rolniczych w Polsce odnośnie zanieczyszczenia toksycznymi analogami 2,3,7,8-chlorodibenzo-*p*-dioksyny jest uwarunkowana szeregiem czynników. Przede wszystkim decyduje stopień rozwoju gospodarczego z uwzględnieniem obecnej i historycznej specyfiki dominujących gałęzi przemysłu wraz z rodzajem stosowanych technologii, charakterystyka demograficzna danego obszaru oraz do pewnego stopnia też położenie geograficzne. Dla lepszej ochrony gleb rolniczych konieczne są modernizacje i zmiany technologii w przemyśle oraz jednoczesna kontrola wielkości ładunków PCDDs/Fs odprowadzanych do atmosfery, wód powierzchniowych czy bezpośrednio do gleby. Inny i praktycznie nierozpoznany w wymienionym aspekcie w kraju proces to m. in. emisje podczas niekontrolowanego spalania odpadów z gospodarstw domowych na otwartej przestrzeni lub w piecach domowych, stosowanie w przeszłości preparatów typu Xylamit, chlorofenoli, technicznego pentachlorofenolu czy niektórych herbicydów pochodnych kwasu 2,4,6-trichlorofenoksyoctowego.

#### *Podziękowanie*

Autorzy dziękują Dyrekcji Generalnej Lasów Państwowych w Warszawie oraz Dyrekcjom Regionalnym Lasów Państwowych za pomoc. Badania w części wsparte finansowo w ramach projektów nr DS/8025-4-0092-6 i 127/E/335/S/2003.

B. Wyrzykowska, J. Falandysz, N. Hanari, N. Yamashita

## DIOXINS IN AGRICULTURAL SOIL OF POLAND

### Summary

Total PCDDs concentration ranged from 6.8 to 41 pg g d. w. and for PCDFs from 3.9 to 19 pg/g.d.w. with total toxic equivalency within a range 0.023-5.9 pg TEQ/g d.w. A somewhat elevated concentrations of PCDDs and PCDFs were found in the samples collected from the south of Poland in the vicinity of highly industrialized regions known for former extensive mining industry of hard coal and metallurgy, as well as for regions with high rates of urbanization in central Poland and in the vicinity of the western border of the country. Nevertheless, if consider homologue specific pattern of PCDDs and PCDFs no major differences were noted between spatially scattered sampling sites. In all samples highly chlorinated PCDDs/DFs dominated (12345678-OcCDD, 1234678-HpCDD, 12346789-OcCDF, 1234789-HpCDF, 1234678-HpCDF were found in all investigated soils). Their similar pattern can suggest that formation of these chemicals occur in similar conditions. Energy production and fossil fuel co-fired power boilers, chemical industry, metallurgical industry are probably the main sources in industrial regions, however heating of houses by small stoves and hard coal with added household wastes, and former use of agrochemical formulations consisting by-impurities of PCDD/F may also play important role at rural sites. The particularly elevated concentrations of OcCDF in some samples might be connected to the former production and use of highly chlorinated polychlorinated biphenyl formulation – Chlorofen.

### PIŚMIENNICTWO

1. World Health Organization (WHO) (1998), World Health Organization European Centre for Environment and Health, Geneva, Switzerland. Executive Summary – Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI), <http://www.who.int/ipcs/publications/en/exe-sum-final.pdf>
2. AEA, 1999. Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data. Summary Report. EC DG Environment. DETR, October 1999.
3. Falandysz J.: Dioksyna i substancje dioksynopodobne. *Aura*, 2001, 2, 19-21.
4. Falandysz J.: Skażenie środowiska polichlorowanymi dwubenzo-*p*-dwouksynami. *Aura*, 1990, 11-12.
5. Falandysz J.: Polichlorowane dwubenzofurany w środowisku, *Aura*, 1990, 8, 10-11.
6. Falandysz J.: Polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny w środowisku naturalnym. *Farm. Pol.* 1988, 44, 577-581.
7. Falandysz J.: Polichlorowane dibenzofurany w środowisku naturalnym i żywności. *Bromatol. Chem. Toksykol.* 1989, 22, 61-69.
8. Falandysz J.: Polichlorowane dwubenzofurany jako zanieczyszczenia żywności pochodzenia zwierzęcego. *Przemysł Spożywczy*, 1988, 42, 136-138.
9. Falandysz J.: Polichlorowane dwubenzo-*p*-dwouksyny jako zanieczyszczenia żywności pochodzenia zwierzęcego. *Nowe Rolnictwo*, 1988, 37, 7-8, 23-24.
10. Grochowalski A.: Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodioksyn, dibenzofuranów i bifenyli, *Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej, Monografia 272*, Kraków 2000, ISSN 0860-097X.
11. Grochowalski A.: PCDDs and PCDFs concentration in combustion gases and bottom ash from incineration of hospital wastes in Poland. *Chemosphere*, 1998, 37, 2279-2291
12. Weiss J., Pöpke O., Bergman Á.: A worldwide survey of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and related contaminants in butter. *Ambio*, 2005, 8, 589-597.



13. Hanari N., Horii Y., Okazawa T., Falandysz J., Bochentin I., Orlikowska A., Puzyn T., Wyrzykowska B., Yamashita N.: Dioxin-like compounds in pine needles around Tokyo Bay, Japan in 1999. *J. Environ. Monit.* 2004, 6, 305-312.
14. Hanari N., Horii Y., Taniyasu S., Falandysz J., Bochentin I., Orlikowska A., Puzyn T., Yamashita N.: Isomer specific analysis of polychlorinated naphthalenes in pine trees (*Pinus thumbergi* Parl) and (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc) needles around Tokyo Bay, Japan. *Pol. J. Environ. Stud.* 2004, 13, 139-151.
15. Falandysz J., Nose K., Mostrąg A., Ishikawa N., Noma Y., Sakai S.: By-side chlorodibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in technical chlorobiphenyls formulations of Aroclor 1268, Chlorofen and Clophen T64. *J. Environ. Sci. Health.* 2005, 40A, 1665-1678.
16. Falandysz J., Taniyasu S., Flisak M., Świętojańska A., Horii Y., Hanari Y., Yamashita N.: Highly toxic chlorobiphenyls and by-side impurities content and composition of technical Chlorofen formulation. *J. Environ. Sci. Health.* 2004, 39A, 2773-2782.
17. Noma Y., Yamamoto T., Falandysz J., Świętojańska A., Flisak M., Sakai S.: By-side impurities in chloronaphthalene mixtures of the Halowax series: all 75 chlorodibenzo-*p*-dioxins. *J. Environ. Sci. Health.* 2005, 40A, 77-89.
18. Noma Y., Yamamoto T., Falandysz J., Jęcek L., Sakai S.: By-side impurities in chloronaphthalene mixtures of the Halowax series: all 135 chlorodibenzofurans. *J. Environ. Sci. Health.* 2005, 40A, 63-76.
19. Anderson D.R., Fischer R.: Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources. *Chemosphere*, 2002, 46, 371-381.
20. Baker J.L., Hites R.A.: Is combustion the major sources of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 2879-2886.
21. Green N.J.J., Hassanin A., Johnston A.E., Jones K.C.: Observations on historical, contemporary, and natural PCDD/Fs. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 715-723.
22. Moche W., Thanner G.: PCDD/F-emissions from coal combustion in small residential plants. *Organohalogen Compd.* 1998, 36, 329-332.
23. Pfeiffer F., Struschka M., Baumbach G., Hagenmaier H., Hein K.R.G.: PCDD/PCDF emissions from small firing system in households. *Chemosphere*, 2000, 40, 225-232.
24. Thub U., Popp P., Ehrlich Ch., Kalkoff W.-D.: Domestic lignite combustion as sources of polychlorodibenzodioxins and furans (PCDD/F). *Chemosphere* 1995, 31, 2591-2604.
25. Holoubek I., Kočan A., Holoubková I., Kohoutek J., Falandysz J., Roots O.: Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals in the Central and Eastern European Countries - State-of-the-Art Report. The 1<sup>st</sup> version. TOCOEN REPORT No. 150, 1999. RECETOX - TOCOEN & Associates, Brno, Czech Republic.
26. Holoubek I., Kočan A., Holoubková I., Hilscherová K., Kohoutek J., Falandysz J., Roots O.: Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals in the Central and Eastern European Countries - State-of-the-Art Report. The 2<sup>nd</sup> version. TOCOEN REPORT No. 150a, 2000. RECETOX - TOCOEN & Associates, Brno, Czech Republic
27. Rappe C.: Analysis of polychlorinated dioxins and furans. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 829-837.
28. Rappe C.: Dioxin, patterns and source identification. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994, 348, 63-75.
29. Müller J., Müller R., Goudkamp K., Shaw M., Mortimer M., Haynes D., Burniston D., Symons R., Moore M.: Dioxins in soil in Australia. National Dioxins Program Technical Report No.5, Australian Government Department of the Environment and Heritage, Canberra 2004. ISBN 0 642 54997 4.
30. Buckland S.J., Ellis H.K., Salter R.T., Scobie S.E.: Ambient concentrations of PCDDs, PCDFs and PCBs in New Zealand soils. *Organohalogen Compd.* 1996, 39, 100-1004.
31. Umweltbundesamt (UBA): Dioxine daten aus Deutschland: Daten zur Dioxinbelastung der

- Umwelt. 3. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE; in Umweltbundesamt, Berlin, 2002
32. *Holoubek I., Hofman J., Sanka M., Vacha R., Zbiral J., Klanova J., Jech L., Ocelka T.*: Spatial and temporal trends in persistent organic pollutants soil contamination in the Czech Republic. *Organohalogen Compd.* 2003, 62, 460-463.
  33. *Stenhouse I.A., Badsha K.S.*: PCB, PCDD and PCDF concentrations in soils from the Kirk Sandall/Edenthorpe/Barnaby Dun Area. *Chemosphere*, 1999, 21, 563-573.
  34. *Vikelsee J.*: Dioxins in Danish soils. *Organohalogen Compd.* 2002, 57, 373-376.
  35. *Schuhmacher M., Agramunt M.C., Rodriguez-Larena M.C., Diaz-Ferrero J., Domingo J.L.*: Baseline levels of PCDD/Fs in soil and herbage samples collected in the vicinity of a new hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain. *Chemosphere*, 2002, 46, 1343-1350.
  36. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA): Draft Dioxin Reassessment. Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, 2002
  37. *Hung Ming N., Binh Minh T., Watanabe M., Kunisue T., Monirith I., Tanabe S., Sakai S., Subramanian A., Sasikumar K., Hung Viet P., Cah Tuyen B., Tana S., Prudente S.*: Open dumping site in Asian developing countries: A potential source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environ. Sci. and Technol.*, 2003, 37, 1493-1502.
  38. Ministry of the Environment, Japan. Environmental Survey of Dioxins FY 2000 Results, 2001, <http://www.env.go.jp/en/topic/dioxin/survey2000.html>
  39. *Sakurai T., Kim J.G., Suzuki N., Nakanishi J.*: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments, soil, fish and shrimp from a Japanese freshwater lake area. *Chemosphere*, 1996, 2007-2020.