

Andrzej Czerniak, Agata Poszyler-Adamska

MONITORING DIOSKYNOWY ŚRODOWISKA LEŚNEGO

DIOXIN MONITORING OF THE FOREST ENVIRONMENT

Streszczenie

Warunkiem trwałego istnienia ekosystemu leśnego jest równowaga głównych procesów przemian materii. Każda istotna zmiana chemicznej równowagi w środowisku powoduje zakłócenie homeostazy, sukcesję ilościową i jakościową poszczególnych komponentów świata roślinnego i zwierzęcego, a w konsekwencji degradację środowiska leśnego. Aby kontrolować kierunki zmian zachodzące w środowisku niezbędne jest monitorowanie jego stanu chemicznego. Monitoring lasu prowadzony jest na stałych powierzchniach obserwacyjnych (SPO) I i II rzędu i polega na ciągłych obserwacjach i pomiarach wybranych indykatorów, rejestrujących zmiany w najważniejszych komponentach ekosystemu leśnego. W przypadku, gdy punktowe źródło zanieczyszczeń stanowi duże obciążenie dla środowiska, badania monitoringowe mogą zostać rozszerzone o pomiary innych substancji. Dotyczy to zwłaszcza obszarów w sąsiedztwie obiektów mogących w znacznym stopniu pogorszyć stan środowiska (elektrociepłowni, spalarni, hut, zakładów chemicznych, celulozowni, odlewni, składowisk odpadów komunalnych i przemysłowych). Intensywny rozwój analityki i aparatury chemicznej pozwala obecnie na wykrywanie i oznaczanie substancji toksycznych występujących w środowisku na poziomie bardzo małych stężeń. W pracy zidentyfikowano główne zagrożenia dla środowiska leśnego wynikające z emisji i migracji polichlorowanych dibenzodioskyn (PCDD), polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF) i polichlorowanych bifenyli (PCB) – związków zwanych potocznie dioskynami. Przeprowadzone badania wykazują, iż dioskyny mogą kumulować się w glebie i roślinach oraz włączają się w układy troficzne. W celu zachowania równowagi chemicznej na terenach leśnych autorzy postulują objęciem monitoringiem dioskynowym wybranych biotopów leśnych zlokalizowanych w sąsiedztwie głównych emiterów zanieczyszczeń chemicznych.

Słowa kluczowe: dioskyny, monitoring, las, zanieczyszczenie

Summary

The condition of the continuous existence of the forest ecosystem is the presence of balance of major processes of metabolisms. Each significant change in the chemical balance in the environment brings about disturbances of homeostasis, quantitative and qualitative succession of the major components of both plant and animal world, resulting in degradation of the forest environment. It is necessary to monitor forest environment to control changes in the environment. The network of forest monitoring is based on the fixed observation spots (SPO) of row I and II. Forest monitoring is a system of forest environment evaluation description and sanitary condition on the basis of continuous or periodical observations and measurements of the selected indicators in the observation spots. An additional duty is to fulfill the obligations undertaken by Poland concerning the frame of the Transborder Long Distance Migration of Pollution Convention, Biodiversity Convention, as well as the Strasburg resolution and Helsinki Paneuropean Conference of Ministers called to discuss Forest Protection in Europe, and EU directive Forest Focus Nr 2152/2003. The process of changes and adjustments of the monitoring to the EU demands began in 2004. The state forest monitoring programme introduced then the principle of two-level differentiating of the density of the networks of the Fixed Observation Spots: local and European. Forest monitoring includes tree stands damage monitoring, soils, health state of pine seeds, entomological, phytopathological, pollution deposits, monitoring of under-canopy precipitation and soil solutions. Within the frame of pollution deposits monitoring the concentrations of SO₂ and NO₂ are measured and chemical composition of atmospheric precipitations is described. Chemical analyses comprise the measurements of chemical elements and compounds: Ca, K, Mg, Na, NH₄, Cl, NO₃, SO₄, Al, Mn, and Fe, as well as trace elements.

Monitoring investigations may be extended to other substances not included in the Polish Act when spot pollution source imposes a serious burden on the environment. It corresponds mainly to the areas situated in the closest vicinity of industrial plants which may significantly deteriorate the condition of the environment. The plants in interest include: heat and power stations, combustion plants, aluminium works, chemical plants, cellulose works, iron foundries, or industrial and municipal refuse landfill sites. Intensive progress in analytics and chemical apparatus enables detecting and marking of the compounds, including dioxins, occurring at low concentration levels.

The paper identifies main dangers posed to the forest environment resulting from emission and migration of polychlorinated dibenzodioxins (PCDD), polychlorinated dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB) - compounds commonly called dioxins. Mechanisms of biological activity of dioxins are insufficiently investigated. A sequence of unfavorable changes in organisms as a result of exposition to dioxins has been observed. Dioxins reach human and animal organisms together with food, as well as while inhaling and penetrating through skin. Dioxins damage living cells and as a consequence cause growth and development disorders of organisms. A symptom of dioxin intoxication in humans is chloracne (acne chlorica), characterized by disorders in both anatomy and activity of sebaceous glands. The acne symptoms are only signs which indicate a general intoxication with chlorinated hydrocarbons. The effects of dioxins toxicity influence comprise hyperplasia, as well as hyperkeratosis of epidermis between hair folliculi, hyperkeratosis of hair folliculi, as well as scaly metaplasia of sebaceous glands.

The paper presents representative results of the investigations obtained within the confines of the introductory dioxin monitoring carried out in the selected forest complexes. Table 1 presents the results of the analysis of forest soil from unpolluted areas (the Antonin Forest Division-Czarnylas Forestry and the Gniezno Division-Orchówek Forestry) and comparison with the results of polluted soil determination collected in the vicinity of Warsaw, where the earlier-conducted investigations showed the general dioxin content at the level of 12.275 ng PCDD/F-TEQ/kg of soil.

The carried out research proves that dioxins may accumulate both in soil and plants, and include them in food systems. To maintain the chemical balance in forest areas the authors suggest covering a selected group of forest biotopes situated in the vicinity of major emitters of chemical pollution for dioxin monitoring.

Key words: dioxins, monitoring, forest, contamination

WPROWADZENIE

Rozprzestrzenianie zanieczyszczeń w środowisku jest w Polsce kontrolowane przez System Państwowego Monitoringu Środowiska. Został on utworzony na mocy Ustawy o Inspekcji Ochrony Środowiska z dnia 20 lipca 1991 roku (Dz.U. Nr 382 z 2001 roku poz. 452). Monitoring środowiska jest systemem obserwacji i pomiarów jednego lub kilku składników przyrody w celu oceny stanu środowiska i zachodzących w nim zmian oraz prognozowania przyszłych stanów. Istotą monitoringu jest prowadzenie obserwacji i pomiarów przy użyciu standaryzowanej aparatury, jednolitą metodą, w sposób ciągły, w wielu miejscach i w tym samym czasie. Przedmiotem badań monitoringu środowiska są: powietrze atmosferyczne, hałas i promieniowanie, wody powierzchniowe, podziemne oraz Bałtyk, powierzchnia ziemi, odpady oraz elementy przyrody żywej, w tym monitoring lasu.

Konieczność oceny poziomu uszkodzenia lasów w Polsce wynikała z silnego oddziaływania generowanych przez przemysł zanieczyszczeń chemicznych. Początki stałego kompleksowego monitoringu obszarów leśnych datuje się na lata 80., kiedy to nastąpił gwałtowny wzrost zamierania fragmentów drzewostanów. Sieć monitoringu leśnego oparta jest na stałych powierzchniach obserwacyjnych (SPO) I i II rzędu. Monitoring lasu jest systemem oceny środowiska leśnego i kondycji zdrowotnej drzewostanów na podstawie ciągłych lub okresowych obserwacji i pomiarów wybranych indykatorów na SPO. Do najważniejszych celów i zadań monitoringu lasu należą: określenie przestrzennego zróżnicowania stanu zdrowotnego lasów, śledzenie zmian stanu zdrowotnego lasów w czasie, analiza związków przyczynowo-skutkowych pomiędzy stanem zdrowotnym lasu a biotycznymi i abiotycznymi czynnikami środowiska oraz opracowanie krótkookresowych prognoz zmian stanu zdrowotnego lasu. Dodatkowo obowiązkiem monitoringu lasu jest wypełnianie zobowiązań Polski podjętych w ramach Konwencji o Transgranicznym Przemieszczeniu się Zanie-

czyszczeń na Dalekie Odległości, Konwencji o Różnorodności Biologicznej oraz rezolucjach Strasburskiej i Helsińskiej Paneuropejskiej Ministerialnej Konferencji dotyczącej Ochrony Lasów w Europie, a także rozporządzenia Unii Europejskiej nr 2152/2003 Forest Focus. W roku 2004 rozpoczęto proces zmian i dostosowania monitoringu do wymogów Unii Europejskiej. Krajowy program monitoringu lasu wprowadził wówczas zasadę rozróżnienia gęstości sieci Stałych Powierzchni Obserwacyjnych na dwa poziomy: krajowy i europejski. Monitoring lasu obejmuje monitoring uszkodzeń drzewostanów, gleb, zdrowotności nasion sosny, entomologiczny, fitopatologiczny, depozytu zanieczyszczeń, monitoring opadów podkoronowych i roztworów glebowych. W ramach monitoringu depozytu zanieczyszczeń wykonuje się pomiary stężeń SO_2 i NO_2 oraz określa skład chemiczny opadów atmosferycznych. Analizy chemiczne obejmują pomiary stężeń pierwiastków i związków: Ca, K, Mg, Na, NH_4 , Cl, NO_3 , SO_4 , Al, Mn, Fe oraz metali ciężkich.

W przypadku, gdy punktowe źródło zanieczyszczeń stanowi duże obciążenie dla środowiska, badania monitoringowe mogą zostać rozszerzone o pomiary innych niż określone w Ustawie substancje. Dotyczy to zwłaszcza obszarów w sąsiedztwie zakładów mogących w znacznym stopniu pogorszyć stan środowiska. Do takich obiektów należą m.in.: elektrociepłownie, spalarnie, huty aluminium, zakłady chemiczne, celulozownie, odlewnie żeliwa, czy składowiska odpadów przemysłowych i komunalnych.

Intensywny rozwój analityki i aparatury chemicznej pozwolił na wykrywanie i oznaczanie związków na poziomie niskich stężeń, do których zalicza się dioksyny. Dioksyny (PCDD/PCDF) to grupa związków, do której należą związki organiczne o podobnej strukturze, zawierające chlor i posiadające podobne właściwości fizykochemiczne oraz taki sam lub podobny mechanizm toksyczności jak 2,3,7,8-TCDD (najbardziej toksyczna dibenzodioksyna) [Płaza 1994]. Potrzeba kontroli rozprzestrzeniania się dioksyn wynika głównie z ich negatywnego i nie do końca poznanego mechanizmu oddziaływania na organizmy żywe. Do najistotniejszych źródeł powstawania dioksyn należą: procesy spalania (w tym pożary lasów), działalność fabryk i zakładów przemysłowych, takich jak elektrociepłownie, zakłady chemiczne, huty żelaza i metali kolorowych, transport samochodowy (głównie transport publiczny). Istotnym źródłem powstawania dioksyn są procesy niekontrolowanego spalania związków organicznych, w składzie których znajdują się substancje chemiczne zawierające chlor. Lokalne skażenia dioksynami mogą powstawać w czasie pożarów składowisk odpadów oraz eksplozji transformatorów.

Odnotowywany wzrost zawartości dioksyn w biotycznych i abiotycznych elementach środowiska jest następstwem rozwoju przemysłu. Ich specyficzne właściwości fizyko-chemiczne oraz duża odporność na procesy degradacji utrudniają rozkład w środowisku.

Mechanizmy biologicznego działania dioksyn są mało poznane. Zaobserwowano wiele niekorzystnych zmian zachodzących w organizmach na skutek ekspozycji dioksynami. Do organizmów zwierzęcych i człowieka dioksyny przedostają się wraz z pożywieniem, na drodze inhalacji i przenikania przez skórę. Negatywne działanie dioksyn polega na uszkodzaniu żywych komórek, a w konsekwencji zaburzenia wzrostu i rozwoju organizmów. Objawem zatrucia dioksynowego u człowieka jest trądzik chlorowy (*chloracne, acne chlorica*), charakteryzujący się zaburzeniami w budowie i czynnościach gruczołów łojowych. Objawy trądziku są tylko symptomami wskazującymi na ogólne zatrucie chlorowanymi węglowodorami. Efekty toksycznego wpływu dioksyn obejmują hiperplazję oraz hiperkeratozę naskórka pomiędzy mieszkami włosowymi, hiperkeratozę mieszków włosowych oraz łuskowatą metaplazję gruczołów łojowych.

Warunkiem trwałego istnienia ekosystemu leśnego jest równowaga głównych procesów przemian materii. Każda istotna zmiana chemicznej równowagi w środowisku powoduje zakłócenie homeostazy, sukcesję ilościową i jakościową poszczególnych komponentów świata roślinnego i zwierzęcego, a w konsekwencji degradację środowiska leśnego. Ocenę chemicznej jakości środowiska przyrodniczego można prowadzić również poprzez analizę indykatorów: gleby, wody, powietrza oraz organizmów stenotopowych o wąskim zakresie tolerancji w stosunku do określonego czynnika środowiskowego.

Celem pracy jest przedstawienie sposobów przemieszczania i kumulacji dioksyn w poszczególnych elementach środowiska leśnego oraz określenie ewentualnej potrzeby i zakresu prowadzenia monitoringu dioksynowego na obszarach leśnych.

METODYKA

W pracy przedstawiono reprezentatywne wyniki badań uzyskane w ramach wstępnego monitoringu dioksynowego prowadzonego w wybranych kompleksach leśnych. W tabeli 1 zaprezentowano wyniki analiz gleby leśnej z terenów niezanieczyszczonych (Nadleśnictwo Antonin – Leśnictwo Czarnylas oraz Nadleśnictwo Gniezno – Leśnictwo Orchówek) i porównano z wynikami oznaczeń gleby zanieczyszczonej pobranej z okolic Warszawy, gdzie przeprowadzone wcześniej badania wykazały sumaryczną zawartość dioksyn na poziomie 12,275 ng PCDD/F-TEQ/kg gleby [Grochowalski 2000]. W monitoringu dioksynowym uwzględniono również powszechnie w leśnictwie stosowane bioindykatory drzewiaste - sosnę zwyczajną *Pinus sylvestris* L. i brzozę brodawkowatą *Betula pendula* Roth. Wyniki zawartości dioksyn w analizowanym aparacie asymilacyjnym obu gatunków porównano z wynikami oznaczeń wykonanymi dla igieł i liści pobranych z terenów potencjalnie zanieczyszczonych dioksynami, tzn. terenów popożarzyskowych z Nadleśnictwa Antonin. Pożar drzewostanu

sosnowego miał miejsce w trzeciej dekadzie kwietnia 2005 roku; próby pobrano w pierwszej dekadzie listopada 2005 roku.

Spośród 210 zidentyfikowanych dioksyn oznaczono 17 najbardziej toksycznych kongenerów. Całkowitą toksyczność próbki (tzw. TEQ) stanowiła suma cząstkowych wartości stężeń poszczególnych kongenerów przemnożona przez tzw. współczynnik toksyczności (TEF) próbki. Wynik podano w normatywnych jednostkach nanogramach na kilogram analizowanego materiału. Wyniki analiz przedstawionych w niniejszej pracy wykonano techniką chromatografii gazowej w sprzężeniu ze spektrometrią masową z podwójną fragmentacją badanej cząsteczki z wykorzystaniem urządzeń typu MAT GCQ i GC-MS/MS. Badania wykonano przy współpracy z certyfikowanym Laboratorium Zespołu Analiz Śladowych Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej.

WYNIKI

Występowanie dioksyn w glebie. Ważnym indykátorem stanu środowiska leśnego jest gleba. Źródłem dioksyn w glebie może być opad atmosferyczny, składowane odpady stałe i płynne, popioły i pyły. Poziom stężeń dioksyn w glebie jest zróżnicowany i zależy od wielu czynników: głębokości badanej warstwy, siły adsorpcji PCDD/PCDF na cząstkach gleby, rodzaju gleby, jej wilgotności i stopnia perkolacji oraz odczynu. Stopień związania dioksyn w środowisku glebowym zależy od zawartości związków humusowych w glebie. Ruch pionowy dioksyn uzależniony jest od wysycenia miejsc sorpcyjnych, migracji rozpuszczalników organicznych, bądź mieszania poziomów glebowych. Dioksyny kumulują się głównie w warstwie 15–30 cm, a w glebie piaszczystej mogą migrować do 100 cm. Z punktu widzenia zagrożenia dla organizmów żywych istotna jest ruchliwość dioksyn w glebie i ich ewentualne przemieszczanie się do warstw wodonośnych. Badania wykazały umiarkowaną podatność dioksyn na wymywanie przed wody opadowe [Helling i in. 1973]. Istnieje jednak ryzyko przemieszczania dioksyn w wyniku erozji powierzchniowych warstw gleby. Z badań przeprowadzonych przez Rappe, Kjeller [1987] wynika, że stężenia PCDD/PCDF w glebie uzależnione są również od sposobu jej użytkowania. W przypadku gleb użytkowanych rolniczo, gdzie w wyniku prowadzonych prac następuje mieszanie poziomów, dioksyny zostają wymyte, bądź przemieszczone do głębszych poziomów glebowych. Poziom dioksyn na użytkach zielonych w sąsiedztwie emitera nie przekraczał wartości 2,3 ng TEQ/kg, a na gruntach ornych 1,7 ng TEQ/kg. Dla porównania, poziom dioksyn w glebach leśnych na siedliskach lasowych osiągnął wartość 38,0 ng TEQ/kg, a w glebach na siedliskach borowych – 36,9 ng TEQ/kg.

Badania na terenach ekologicznie czystych (np. Tatrzański Park Narodowy, Magurski Park Narodowy) wykazały stężenie dioksyn na poziomie 1,0-5,0 ng-TEQ/kg. Przeprowadzone przez autorów badania gleb z dwóch nadleśnictw (Antonin i Gniezno), niesąsiadujących bezpośrednio z emiterami zanieczyszczeń, wykazały niewielkie zawartości dioksyn w próbkach glebowych. Oznaczone wartości zawierały się najczęściej w przedziale od 0,4832 do 0,721 ng PCDD/F-TEQ/kg i nie przekraczały wartości 4,706 ng PCDD/F-TEQ/kg gleby (tab. 1). Zatem poziom 5,0 ng-TEQ/kg należy uznać jako poziom tła naturalnego procesów chemicznych zachodzących w przyrodzie [Czerniak, Poszyler-Adamska 2006]. Wartość ta może służyć do celów porównawczych w badaniach środowiskowych gleby.

Badania prowadzone w latach 1997–2000 przez Grochowalskiego na terenach uprzemysłowionych wykazały w powierzchniowej warstwie gleby stężenia dioksyn na poziomie 10,0–20,0 ng-TEQ×kg⁻¹. W Krakowie, na terenach gdzie spala się odpady z gospodarstw domowych, zawartość dioksyn w wierzchnim poziomie gleby sięgała wartości 850,0 ng-TEQ×kg⁻¹.

Stężenie dioksyn w wodzie i osadach dennych. Generalnie dioksyny są bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie, co jest bezpośrednio związane z ich budową i właściwościami fizykochemicznymi [Grochowalski 2000]. Dioksyny przedostają się do wód głównie w miejscach odprowadzania ścieków przemysłowych i bytowych oraz w wyniku wypłukiwania zanieczyszczeń z gleby. Dioksyny adsorbują się na powierzchni cząstek substancji zawieszonych w wodzie, a następnie opadają z nimi na dno. Z tego względu badania stopnia zanieczyszczenia wód powinny być oparte głównie na określeniu stężenia dioksyn w osadach dennych. Według badań, ponad 90% 2,3,7,8-TCDD może ulegać zaabsorbowaniu w wodzie przez cząsteczki zawieszone lub osady denne [Matsmura, Benezet 1973]. Badania wykazały śladowe ilości dioksyn w próbkach osadów sedymentacyjnych pochodzących sprzed 6000 lat p.n.e. pobranych w Japonii [Makles i in. 2001]. Przed intensywnym rozwojem przemysłu, skład i stosunki ilościowe poszczególnych kongenerów w analizowanych próbkach różniły się w sposób znaczący w porównaniu z dzisiejszymi analizami. Świadczy to o zdecydowanie antropogenicznym pochodzeniu tych związków w środowisku. Na podstawie analiz osadów dennych można stwierdzić, że gwałtowny przyrost dioksyn rozpoczął się w latach trzydziestych i osiągnął apogeum w latach siedemdziesiątych XX wieku. Spadek zawartości tych ksenobiotyków obserwuje się od początku lat osiemdziesiątych XX wieku. Jest on wynikiem m.in. ograniczenia produkcji herbicydów na bazie pochodnych kwasów chlorofenoksyoctowych i polichlorowanych bifenyli, a także dzięki zastosowania doskonalszych i czystszych technologii ich produkcji.

Monitoringiem dioksynowym powinny być objęte przede wszystkim tereny leśne bezpośrednio przyległe do cieków i zbiorników wodnych zanieczyszczonych chemicznie oraz powierzchnie nawożone odpadami płynnymi.

Monitoring dioksyn w organizmach roślinnych i zwierzęcych. Monitoringiem dioksynowym objęte są przede wszystkim rośliny konsumpcyjne [Grochowalski 2000]. Rośliny uprawiane na wolnym powietrzu, na terenach zanieczyszczonych przemysłowo, stale narażone na opad pyłu z powietrza zawierają dioksyny na poziomie 0,6–11,0 ng-TEQ/kg w przeliczeniu na suchą masę. Na terenach, gdzie wypalane są łąki oraz spalane odpady gospodarskie w piecach domowych, zawartość dioksyn w roślinach liściastych może sięgać 11,0 ng-TEQ/kg. Badania aparatu asymilacyjnego bioindykatorów drzewiastych przeprowadzone na terenach zanieczyszczonych wykazały dużą kumulację dioksyn w liściach brzozy brodawkowatej *Betula pendula* Roth. (126,960 ng-TEQ/kg). W próbach pobranych z terenów kontrolnych stężenie to było wielokrotnie mniejsze (1,2089 ng-TEQ/kg). W przypadku sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* L. zawartość dioksyn w igłach drzew rosnących na obszarach zanieczyszczonych wynosiła 25,335 ng-TEQ/kg. W igłach sosnowych pobranych z terenów kontrolnych zawartość dioksyn określono na poziomie 0,618 ng-TEQ/kg (tab. 1).

Przeprowadzone badania wykazały dużą przyswajalność dioksyn przez brzozę brodawkowatą. Gatunek ten, podobnie jak w przypadku metali ciężkich, może być bioindykatorem w monitoringu dioksynowym środowiska leśnego.

Zawarte w tkankach roślinnych dioksyny wchodzą w łańcuchy troficzne i silnie kumulują się w zwierzęcych tkankach tłuszczowych. Stosunkowo wysokie stężenia dioksyn odnotowuje się przede wszystkim w tłuszczach i mięsie wołowym, a mniejsze – w wieprzowym. Zawartość dioksyn w tkankach zwierzęcych wynika z rodzaju stosowanych pasz. Inertność chemiczna 2,3,7,8-TCDD (najbardziej toksycznej dioksyny) wynika z właściwości atomów chloru, przez co dioksyna ta bardzo powoli zostaje włączona w cykl przemian metabolicznych, bądź ulega rozkładowi w ciągu dziesiątków dni. Ze względu na właściwości hydrofobowe, dioksyny umiejscawiają się w tkankach bogatych w tłuszcz, a zdolność do reakcji donorowo-akceptorowych z różnymi substancjami endogennymi umożliwia jej przenikanie przez różne bariery biologiczne organizmu żywego i lokowanie się w wątrobie, śledzionie, przysadce mózgowej i innych organach. 2,3,7,8-TCDD można nazwać trucizną totalną, ponieważ działa na organizmy żywe o różnym stopniu organizacji- od bakterii po człowieka.

Dotychczas w Polsce nie prowadzono badań określających zawartość dioksyn w mięsie zwierząt dziko żyjących, a pozyskiwanych dla celów konsumpcyjnych. Pilotażowymi badaniami powinny być objęte populacje zwierzęny grubej płowej (jelenie, sarny i daniele) oraz czarnej (dziki), bytujące na terenach silnie zanieczyszczonych.

Tabela 1. Wyniki badań zawartości dioksyn w glebie i aparacie asymilacyjnym *Pinus sylvestris* L. i *Betula pendula* Roth.
Table 1. Results of dioxin content in soil and assimilatory organs investigations *Pinus sylvestris* L. and *Betula pendula* Roth.

Kongener	Materiał doświadczalny						
	TEF	Gleba [ng PCDD/F-TEQ/kg]		Aparat asymilacyjny [ng PCDD/F-TEQ/kg]		<i>Betula pendula</i> Roth. tło ⁶	
		gleba zanieczyszczona ¹	gleba łaśna niezanieczyszczona ²	<i>Pinus sylvestris</i> L. powierzchnia zanieczyszczona ³	<i>Pinus sylvestris</i> L. tło ⁴		<i>Betula pendula</i> Roth. powierzchnia zanieczyszczona ⁵
2,3,7,8-TCDD	1	0,200	0,279	1,879	0,058	5,614	0,267
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	1,200	0,043	0,509	0,075	10,888	0,107
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0,1	0,105	0,012	0,554	0,012	1,397	0,039
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0,1	0,240	0,010	0,997	0,041	1,118	0,017
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0,1	0,157	0,022	1,121	0,010	0,814	0,020
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0,01	0,311	0,022	0,323	0,013	0,646	0,004
OCDD	0,0001	0,00853	0,001	0,003	0,003	0,005	0,0005
2,3,7,8-TCDF	0,1	1,814	0,040	1,372	0,088	11,928	0,306
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0,05	0,620	0,012	0,654	0,017	2,631	0,041
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0,5	3,630	0,113	2,851	0,144	61,439	0,232
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0,1	2,020	0,074	3,931	0,039	8,122	0,074
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	0,730	0,063	6,421	0,025	11,393	0,031
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0,1	0,370	0,017	2,899	0,043	8,947	0,032
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	0,455	0,008	0,221	0,018	0,645	0,029
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01	0,311	0,001	0,918	0,028	1,249	0,005
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0,01	0,096	0,003	0,679	0,004	0,126	0,0201
OCDF	0,0001	0,007	0,001	0,003	0,001	0,005	0,0002
Wynik oznaczenia		12,275	0,721	25,335	0,618	126,967	1,2248

¹ Gleba z okolic Warszawy [Grochowalski 2000]

² Gleba z Nadleśnictwa Antonin

³ Igły sosnowe pobrane z Nadleśnictwa Antonin

⁴ Igły sosnowe – kontrola

⁵ Liście brzozy pobrane z Nadleśnictwa Antonin

PODSUMOWANIE

Szacuje się, że półokres rozpadu dioksyn w środowisku pod wpływem różnych czynników może trwać kilka lat. Przykładowo, degradacja 2,3,7,8-TCDD w glebie na głębokości 15 cm zachodzi po 14 latach. Niektóre mikroorganizmy mają zdolność rozkładu dioksyn bez efektów ubocznych dla siebie. Przykładem może być grzyb gnilny *Phanerochaete chrysosporium* (rozkładający również DDT) oraz bakterie glebowe *Pseudomonas* i *Arthrobacter*. Biodegradacja jest procesem bardzo powolnym, uzależnionym od wielu czynników, m.in.: pH środowiska, wilgotności, temperatury i obecności metali katalizujących procesy. Na zmniejszenie się ilości dioksyn w środowisku istotnie wpływa promieniowanie nadfioletowe. Wielu badań przeprowadzonych w laboratoriach USA, Włoch i Polski wykazało, że degradacja fotolityczna najszybciej przebiega na powierzchniach liści drzew i traw. Substancje woskowate pokrywające liście drzew, krzewów i traw są czynnymi donorami atomów wodoru, uaktywniającymi się wobec tych ksenobiotyków pod wpływem światła nadfioletowego. Gleba, jako substrat bogaty w substancje dostarczające wodoru, ze względu na jej stan fizyczny, strukturę oraz obecność związków lipidofilnych, powoduje w pierwszej fazie rozpuszczenie dioksyn, a następnie ich transport do głębszych warstw, gdzie proces fotolitycznego rozkładu jest znacznie utrudniony. Następstwem degradacji fotolitycznej jest powstanie produktów o zmniejszonej liczbie atomów chloru, czego konsekwencją jest zmniejszenie ich toksyczności.

Ksenobiotyki typu PCDD/PCDF, wprowadzane do otoczenia w wyniku działalności człowieka oraz tworzące się w sposób naturalny na skutek procesów przebiegających w środowisku, podlegają ogólnym prawom dynamiki rozprzestrzeniania się substancji zarówno w atmosferze, litosferze, hydrosferze i biosferze. Wyemitowane do atmosfery związki, zaadsorbowane na pyłach i dymach, w sprzyjających warunkach meteo- i topograficznych przemieszczają się na duże odległości i znaczne wysokości. Można zatem mówić o migracji dioksyn w kierunkach poziomym i pionowym. Osiadające na powierzchni ziemi cząsteczki dioksyn są zdolne do przemieszczania w glebie w wyniku tworzenia kompleksów molekularnych z ich składnikami. Rezultatem tego jest zazwyczaj zanieczyszczenie gruntów, warstw wodonośnych, a w konsekwencji – rzek i akwenów wodnych. Następstwem tych procesów jest dalsze rozprzestrzenienie się dioksyn w biosferze, w wyniku pobierania substancji odżywczych przez systemy korzeniowe, a dalej – skażenie organizmów roślino- i mięsożernych.

Prognozowanie możliwych dróg rozprzestrzeniania się dioksyn w środowisku jest problemem bardzo złożonym ze względu na mnogość mediów, w których one występują oraz możliwych przemian chemicznych, biologicznych i metabolicznych, jakim podlegają. Ocenę skażeń środowiska można prowadzić poprzez monitorowanie odpowiednich indykatorów środowiskowych oraz źródeł emisji dioksyn, którymi są zazwyczaj dymy i pyły wyrzucane do otoczenia przez

kominy zakładów przemysłowych i energetycznych, badania popiołów, osadów i szlamów poprodukcyjnych. W zależności od stosowanych metod wyróżnia się monitoring chemiczny, biologiczny i toksykologiczny. Monitoring biologiczny dotyczy przemian dioksyn w żywych organizmach, toksykologiczny – badań efektów porażennych określonej populacji ludzi, a chemiczny – sposobów wykrywania, identyfikacji i oznaczania dioksyn w komponentach środowiska.

Dzięki monitoringowi możliwa jest ocena propagacji PCDD/PCDF i poziomu skażenia tymi substancjami określonych obszarów. Kraje wysokorozwinięte od wielu lat prowadzą monitoring i obserwacje tych zanieczyszczeń oraz ich sposoby rozprzestrzeniania się w poszczególnych elementach środowiska. Monitorowane są w większości wytwórnie produkujące polichlorowane związki organiczne, zakłady likwidujące lub utylizujące odpady komunalne, niebezpieczne, przemysłowe i medyczne. Pomiary wykonuje się zazwyczaj w sposób okresowy. Wszystkie zdobyte informacje, jako elementy monitoringu, umożliwiają ustalenie i ocenę dynamiki skażeń w poszczególnych krajach oraz wskazanie konkretnego źródła ich powstawania. Dzięki nim łatwiejsze jest podjęcie działań mających na celu kontrolowanie i minimalizowanie ich oddziaływania na środowisko. Problemem w monitoringu skażeń środowiska jest śledzenie procesów tworzenia dioksyn przebiegających w sposób naturalny w przyrodzie.

Dioksyny poprzez migracje i kumulacje mogą stanowić bezpośrednie zagrożenie dla niektórych ekosystemów leśnych. W celu zachowania równowagi chemicznej monitoringiem dioksynowym powinny zostać objęte wybrane biotopy i biocenozy leśne zlokalizowane w sąsiedztwie głównych emiterów zanieczyszczeń chemicznych. Przy opracowywaniu zasad monitoringu dioksynowego wybranych kompleksów leśnych należy określić sieć stanowisk pomiarowo-kontrolnych, a także częstotliwość poboru próbek do analiz chemicznych.

BIBLIOGRAFIA

- Czerniak A., Poszyler-Adamska A. *Identyfikacja dioksyn w glebie leśnej – materiały konferencyjne*. Międzynarodowej Konferencji Naukowej ENVIRO 2006 Kraków–Nitra, 25–26.09.2006, Dobczyce, s. 19.
- Grochowalski A. *Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodioksyn i dibenzofuranów i bifenyli*. Monografia 272, Kraków 2000.
- Helling C. S., Isensee A. R., Woolson E. A., Enzor P. D. J., Jones G. E., Plimmer J. R., Kearney P. C. *Chlorodioxins in pesticides, soils and plants*. J. environ. Qual., 2, 1973, p.171–178.
- Makles Z., Świątkowski A., Grybowska S. *Niebezpieczne dioksyny*. Wyd. Arkady 2001.
- Matsmura F., Benezet H. J. *Bioaccumulation and microbial degradation of 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin*. Environ. Health Perspect. 1973, s. 253–258.
- Płaza G. *Dioksyny – niebezpieczne związki*. Ochrona powietrza i Problemy Odpadów, 1994.
- Rappe C., Kjeller L. O. *PCDDs and PCDFs in environmental samples air, particulates, sediments and soil*. "Chemosphere", 1987, p. 1175–1780.

Andrzej Czerniak, Agata Poszyler-Adamska

Dr hab. inż. Andrzej Czerniak, mgr inż. Agata Poszyler-Adamska
Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu
Katedra Inżynierii Leśnej
ul. Mazowiecka 41
60-623 Poznań
tel. 061 848 73 67
fax. 061 848 73 66
aczerni@au.poznan.pl

Recenzent: *Prof. dr hab. Czesław Rycąbel*