

MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA

TRWAŁE ZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE W ASPEKCIE KONWENCJI SZTOKHOLMSKIEJ

Streszczenie

*W pracy przedstawiono przegląd **danych literaturowych** dotyczących trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w środowisku wodnym. Według Konwencji Sztokholmskiej z 2001r. do tej grupy zalicza się dwanaście związków organicznych. Osiem z nich to polichlorowane insektycydy: aldryna, dieldryna, endryna, chlordan, DDT, heptachlor, mirex, toksafen oraz heksachlorobenzen. Ponadto do TZO zaliczono trzy grupy związków: polichlorowane dibenzodiodksyny, polichlorowane dibenzofurany oraz polichlorowane bifenyle.*

Słowa kluczowe: TZO, PCDD, PCDF, PCB, HCB, insektycydy chloroorganiczne

WPROWADZENIE

Substancje chemiczne występujące w środowisku niezależnie od źródła pochodzenia i charakteryzujące się względną odpornością na rozkład zaliczane są do trwałych zanieczyszczeń [Alloway i Ayres 1999; Kaleta 2007]. Na podstawie Konwencji Bazylejskiej z 1989 r., Konwencji Rotterdamskiej z 1998 r., powstał w 2001 r. kolejny dokument zwany Konwencją Sztokholmską.

Postanowienia tej konwencji zostały przyjęte w 2004 r. przez Parlament Europejski i Radę Europy. W wyniku tego opracowano rozporządzenie WE Nr 850/2004 i dokonano zmiany Dyrektywy 79/117/EWG.

W tych dokumentach do trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) zaliczono 8 polichlorowanych insektycydów, heksachlorobenzen (HCB) (fungicyd) oraz trzy grupy związków oznaczanych jako polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane dibenzodiodksyny (PCDD) i polichlorowane dibenzofurany (PCDF) [Dz. Urz. UE seria L Nr 1582, 30.4.2004]. Wśród insektycydów wymieniono: aldrynę, dieldrynę, endrynę, chlordan, DDT, heptachlor, mirex i toksafen. Ponieważ lista TZO jest otwarta, w 2009r. do tej grupy zanieczyszczeń włączono **kolejne 11** związków: heksabromobifenyl HBB, etery heksa-, okta- i pentabromodifenyłowe, α , β , γ – heksachlorocykloheksany, chlordekan, pentachlorobenzen, kwas perfluorooktanosulfonowy i jego sole oraz fluorek sulfony-

lu **perfluorooktanu**. Obecnie proponuje się poszerzenie grupy TZO o kolejne związki: endosulfan i heksabromocyklodekan oraz krótkołańcuchowe parafiny chlorowane [www.ks.ios.edu.pl]. W Polsce pestycydy zawierające substancje aktywne wymieniane w Konwencji Sztokholmskiej nie są stosowane już od ponad 20 lat. **Wyniki monitoringu środowiska wskazują jednak**, że większość z nich jest nadal identyfikowana w wodach powierzchniowych, osadach dennych i organizmach wodnych [www.mos.gov.pl].

UWARUNKOWANIA PRAWNE DOTYCZĄCE TZO W ŚRODOWISKU WODNYM

Przystąpienie Polski do Unii Europejskiej zobowiązuje do przestrzegania uregulowań Wspólnoty Europejskiej dotyczących TZO. Kraje członkowskie zobowiązano do eliminowania z produkcji i użytkowania aldryny, dieldryny, endryny, chlordanu, heptachloru, HCB, mirexu, toksafenu i PCB. Ograniczone ma być stosowanie DDT oraz emisja PCDD, PCDF, PCB i HCB. Konwencja Sztokholmska została ratyfikowana w Polsce w 2004r. [Dz.U. 2008, Nr 138, poz. 864, Dz.U. 2009, Nr 14, poz. 77]. Opracowano Krajowy Program Wdrażania Konwencji, w którym określono priorytety jakie były podejmowane do końca 2010r. oraz będą prowadzone do 2015r. w odniesieniu do TZO.

Obecnie przedsięwzięcia skupiają się wokół:

- ograniczenia emisji PCDD, PCDF, PCB i HCB,
- identyfikacji terenów zanieczyszczonych i ich rekultywacji obejmującej dalszą likwidację mogiłników, zapasów środków ochrony roślin zawierających TZO, utylizację odpadów zawierających PCB,
- kontroli emisji TZO do środowiska.

Wycofywanie substancji zaliczanych do TZO z wykorzystania rolniczo-przemysłowego rozpoczęto w latach siedemdziesiątych XX w. Od 1990r. wprowadzono zakaz stosowania związków z wyjątkiem DDT, który w niektórych przypadkach stosowano do 30 marca 2010r. Obecnie powinno być zakończone unieszkodliwienie wszystkich substancji zawierających PCB (do 30 czerwca 2010r.) w tym wymiana olejów zawierających PCB [www.mos.gov.pl]. Szczególne znaczenie wśród TZO mają dioksyny i furany gdyż nie są produkowane, lecz powstają jako produkty uboczne procesu spalania. W środowisku zidentyfikowano 75 kongenerów dioksyn i 135 kongenerów furanów, ale najczęściej oznacza się 7 kongenerów dioksyn, 10 furanów oraz 7 kongenerów zaliczanych do polichlorowanych bifenyli [Czarnomski i Izak 2008].

Według przepisów europejskich, wartości progowe ładunku PCDD i PCDF podane jako TEQ dla wody określono na poziomie 0,1 g/rok. [Dz.U. WE L33 z. 4.2.2006]. W przepisach polskich dotyczących jakości wód nie wymienia się tych związków. Rozporządzenie Ministra Środowiska dotyczące warunków

jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do wód lub do ziemi wymieniane są dioksyny i furany w odniesieniu do **ścieków przemysłowych** z oczyszczania gazów odlotowych z procesu termicznego przekształcania odpadów. Dopuszczalną wartość dla tych substancji określono na poziomie 0,3 ng/l [Dz.U. 2006, Nr 137, 984]. W odniesieniu do PCB istnieje obowiązek składania sprawozdania do Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń w przypadku, gdy ładunek emitowany do środowiska wodnego czy gleby przekracza 0,1 kg/rok [Dz. Urz. WE L.33 z.4.2.2006].

W Rozporządzeniu Ministra Środowiska **w sprawie warunków** jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do wód lub do ziemi, PCB wymieniono wśród innych zanieczyszczeń zaliczanych do szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Związki te nie powinny występować w ściekach [Dz.U. 2006, Nr 137, 984].

W odniesieniu do środków ochrony roślin w krajach Unii Europejskiej stosowane są jednolite przepisy określające warunki wprowadzenia do obrotu i użycia. Podstawowym dokumentem jest Dyrektywa 91/414/WE z 1991r. oraz Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE Nr 1107 z 2009r. W państwach członkowskich można rejestrować tylko te środki, które zawierają substancje czynne (EAS-Existing Active Substances) podane w Dyrektywie.

W Polsce obowiązuje Ustawa o ochronie roślin [Dz.U. 2004, Nr 11 poz. 94] oraz Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi dotyczące środków ochrony roślin i substancji czynnych [Dz.U. 2005, Nr 100 poz. 839].

Wśród wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do spożycia wymienia się pestycydy ogólne w III grupie zanieczyszczeń. Dopuszczalne stężenia dla kategorii A1, A2 i A3 wynoszą odpowiednio: 1 µg/l, 2,5 µg/l i 5,0 µg/l [Dz.U. 2002, Nr 204, poz. 1728]. W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia dotyczącym wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi wymieniono pestycydy, których dopuszczalne stężenie określono na poziomie 100 ng/l [Dz.U. 2010, Nr 72, poz. 466].

W odniesieniu do wód podziemnych Rozporządzenie Ministra Środowiska wymienia insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentocydy, slimicydy oraz pochodne, metabolity i produkty rozkładu i reakcji. Dla poszczególnych związków dla klas od I do III wartość graniczna jest na poziomie 0,0001 mg/l. Dla IV i V klasy, stężenie dopuszczalne wynosi odpowiednio 0,0025 oraz więcej niż 0,0025 mg/l. Tło hydrogeochemiczne pestycydów w wodach podziemnych jest na poziomie zerowym. W odniesieniu do sumarycznej ilości pestycydów, stężenia graniczne są na poziomie 0,0005 mg/l dla klas I-III, a klasy IV podano wartość 0,0025 mg/l, natomiast gdy stężenie jest większe od 0,0025 mg/l wody należy zaliczyć do klasy V [Dz.U. 2008, Nr 143, 896].

Dla wód powierzchniowych wartości graniczne dotyczą sumarycznej ilości aldryny, dieldryny, endryny, izodryny i wynoszą 0,01 i 0,005 µg/l odpowiednio dla strugi, rzek oraz jezior i zbiorników. Spośród pestycydów wyróżniono także

DDT jako izomer para-para oraz DDT całkowity (suma DDT para-para, DDD, DDE, DMDT). Dla DDT całkowitego wartość dopuszczalna nie powinna przekraczać 0,025 µg/l. [Dz.U. 2008, Nr 162, 1008].

Te same związki chloroorganiczne wymieniane są w przepisach określających zakres badań monitoringowych (monitoring diagnostyczny) dotyczących wód powierzchniowych. Należą do substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego według komunikatu Komisji do Parlamentu Europejskiego. [Dz. U 2009, Nr 81, 685]. Rozporządzenie Ministra Środowiska dotyczące warunków jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do wód lub do ziemi wymienia się insektycydy z grupy chlorowanych. Poziom zanieczyszczenia dotyczący wszystkich rodzajów ścieków przemysłowych ustalono na poziomie 0,5µg/l [Dz.U. 2006, Nr 137, 984]. W Rozporządzeniu Rady Ministrów w sprawie opłat za korzystanie ze środowiska wymieniono aldrynę, dieldrynę, endrynę, izodrynę spośród innych zanieczyszczeń, za wprowadzenie których do wód lub do ziemi wraz ze ściekami stawka opłaty jest najwyższa [Dz.U. 2008, Nr 196, poz 1217]. Związki te oraz DDT podaje także Obwieszczenie Ministra Środowiska w sprawie kar za przekroczenia warunków wprowadzania ścieków do wód lub do ziemi [MP 2009, Nr 69, poz. 893].

Stosowanie heksachlorobenzenu jako fungicydu jest zabronione dyrektywą 79/117/EWG. Wartości dopuszczalne i standardy jakości są zawarte w dyrektywie 76/464/EWG. HCB są objęte decyzją OSPAR nr 98/4 dotyczącą emisji i wartości granicznych zrzutu tych substancji. Roczny ładunek dopuszczalny jaki może być wprowadzany do wód lub gleby określony dla instalacji emitujących HCB wynosi 1 kg/rok [Dz. Urz. WE L 33 z.4.2.2006]

W Rozporządzeniu dotyczącym sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych podaje się wartość graniczną na poziomie 0,05 µg/l [Dz.U. 2008, Nr 162, 1008]. Heksachlorobenzen wymieniany jest w przepisach określających zakres badań monitoringu diagnostycznego wód powierzchniowych [Dz. U 2009, Nr 81, 685].

W Rozporządzeniu Ministra Środowiska dotyczącego warunków jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do wód lub do ziemi, HCB wymieniono jako jedną z substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Podano dopuszczalne stężenia średniodobowe wynoszące 2 mg/l dla ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji HCB, TRI, PER oraz z innych produkcji. Dla tych ścieków średnio miesięczne wartości określono na poziomie 1 mg/l. W ściekach z produkcji PER dopuszczalne stężenie HCB średniodobowe i średniomiesięczne wynoszą odpowiednio: 3,0 i 1,5 mg/l. Dla ścieków z produkcji metali nieżelaznych stężenie HCB nie powinno przekraczać 0,003 mg/l [Dz.U. 2006, Nr 137, 984]. HCB wymieniono także w Rozporządzeniu Rady Ministrów w sprawie opłat za korzystanie ze środowiska [Dz. U 2008, Nr 196, poz. 1217] oraz w Obwieszczeniu Ministra Środowiska w sprawie kar za

przekroczenia warunków wprowadzania ścieków do wód lub do ziemi [MP 2009, Nr 69, poz. 893].

ŹRÓDŁA TZO W ŚRODOWISKU

Dioksyny i furany nie są wytwarzane ani produkowane celowo, powstają natomiast jako produkty uboczne wielu procesów. W szczególności antropogenne źródła emisji skupiają się wokół:

- reakcji termicznych podczas produkcji i obróbki metali, termicznej przeróbki odpadów przemysłowych, medycznych i komunalnych, spalania paliw płynnych i stałych,
- reakcji chemicznych przebiegających przy produkcji chloroorganicznych półproduktów technicznych dla przemysłu chemicznego i środków ochrony roślin,
- reakcji fotochemicznych związanych z pozostałością po stosowanych w rolnictwie chlorowanych środków ochrony roślin,
- reakcji enzymatycznych, jakie wynikają z obecności mikroorganizmów, które mogą syntezować dioksyny i furany z wykorzystaniem peroksydaz.

Naturalne źródła emisji tych związków to [Grochowalski 2000, Schecter 2006]:

- emisja do atmosfery podczas wybuchów wulkanów i pożarów
- naturalne procesy geologiczne oraz synteza do badań naukowych.

W emisji PCDD/PCDF w Polsce dominują procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (44,8%). Dane za 2002-2004 dotyczące 25 krajów Wspólnoty opublikowane w raporcie Komisji Europejskiej wskazują na dominację palenisk domowych w emisji dioksyn i furanów. Te źródła dostarczały 76% ogólnej emisji. Niecałe 17% PCDD/PCDF pochodziły z zakładów hutniczych, natomiast 3% - ze spalarni odpadów medycznych i weterynaryjnych. Dodatkowym źródłem chlorowcopochodnych organicznych środowisku oznaczanych jako PCDD, PCDF oraz PCB są transformatory i urządzenia chłodnicze (awarie) oraz środki konserwacji drewna. Największy udział procentowy wśród źródeł emisji PCB w Polsce w 2006r zajmowały urządzenia elektroenergetyczne (71,21%). Uwalnianie tych związków z procesów spalania w gospodarce komunalnej stanowiło 17%, natomiast mniej znaczące były procesy spalania w energetyce (5,5%) oraz w ruchu drogowym (3,9%) [Czarnomski 2008]. Badania zawartości PCB w pomieszczeniach wykazały, że PCB mogą być uwalniane z materiałów stosowanych w celu zabezpieczenia przeciwpożarowego oraz z uszczelnień [Heinzow 2007].

Głównym źródłem pestycydów w środowisku wodnym i glebowym jest chemizacja rolnictwa. Pestycydy stosowane są w celu zwiększenia produkcji żywności przez hamowanie rozwoju chwastów i rozmnażaniu szkodników.

Gromadzenie się pozostałości tych zanieczyszczeń w środowisku jest związane z [Sadecka 2002, Biziuk 2001]:

- niewłaściwym postępowaniem podczas aplikacji,
- nieodpowiednim zastosowaniem (zbyt duża dawka),
- niewłaściwym sposobem postępowania z przeterminowanymi środkami (skorodowane zbiorniki),
- odprowadzaniem ścieków z mycia urządzeń służących do oprysków, prania ubrań pracowników rozpylających preparaty,
- ściekami z zakładów chemicznych produkujących te środki,
- spływami z terenów, gdzie były stosowane,
- bezpośrednim wprowadzaniem do wody w celu zwalczania roślin wodnych i owadów.

CHARAKTERYSTYKA TZO

Wspólną cechą omawianych trwałych zanieczyszczeń organicznych jest poza względną opornością na rozkład, małą rozpuszczalność w wodzie, właściwości toksyczne większości z nich oraz zdolność do kumulacji na cząstkach stałych i w organizmach. Prekursorem powstawania polichlorowanych dioksyn jest dibenzo-p-dioksyna (dibenzo(1,4)dioksyna, ditlenek difenylnu). Jest zbudowana z dwóch pierścieni benzenowych połączonych dwoma mostkami tlenowymi w położeniu a,d. i tworzy płaską strukturę. Do pierścieni benzenowych mogą być podstawione w miejsce wodoru atomy lub rodniki (maksymalnie osiem), w wśród nich atomy chloru. W cząsteczce furanów pierścień benzenowy łączy 1 atom tlenu (pierścień furanowy). Ze względu na różne miejsca podstawiania atomów chloru i ich ilość zidentyfikowano dotychczas w środowisku 75 dioksyn i 135 furanów. [Schechter 2006]. Polichlorowane dibenzodioksyny są ciałami stałymi, bezbarwnymi o małych wartościach ciśnienia par, co świadczy o stosunkowo niskiej lotności. Prężność par waha się w zakresie od $1,2 \cdot 10^{-7}$ do $8,6 \cdot 10^{-2}$ Pa. Rozpuszczalność tych związków w wodzie dla temperatur w zakresie 20-25°C jest mała w granicach od 0,2 do 278 µg/l. Są związkami niepolarnymi i dobrze rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych. Logarytm współczynnika podziału oktanol/woda wyznaczony dla dioksyn z dwoma atomami chloru jest w zakresie od 4,7 do 4,9 [Oleszczuk 2007]. Według Agencji IARC (The International Agency for Research on Cancer) tetrachlorodibenzodioksyna należy do związków rakotwórczych dla człowieka (grupa 1), a pozostałe polichlorowane dibenzodioksyny oraz polichlorowane dibenzofurany uznano za nierakotwórcze (grupa 3) [www.iarc.fr].

Jak już pisano, do dioksyn często zaliczane są także polichlorobifenyle (PCB) i polichlorowane trifenyle TCB. Polichlorowane bifenyle mają wzór ogólny $C_{12}H_nCl_{(10-n)}$. Oznacza to, że możliwych jest 209 izomerów o różnym

miejscu podstawienia i różnej ilości atomów chloru (od 1 do 10). W zależności od zawartości chloru PCB tworzą: produkty niekrystaliczne przy zawartości chloru mniejszej od 60%, łatwo topniejące żywice i produkty krystaliczne lub częściowo krystaliczne odpowiednio, gdy chlor stanowi 60-65% i powyżej 65%. [Grochowalski 2000]. Spośród 209 PCB, dwanaście spośród tych połączeń wykazuje działanie podobne do dioksyn, natomiast najczęściej oznaczane jest siedem (o numerach: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). Badaniem obejmuje się także cztery koplarnarne PCB (numerach 77, 81, 126, 169), lub mono-orto PCB (o numerach 105, 114, 118, 123, 156, 157,67,189) [Folch 1996, Schecter 2006]. PCB są trwale w wysokich temperaturach, odporne na działanie kwasów i zasad. Temperatura zapłonu tych związków jest wysoka, dlatego używane były jako składniki środków zabezpieczających przed zapaleniem. Charakteryzują się niskim przewodnictwem elektrycznym, dobrym przewodnictwem ciepła i odpornością na działanie czynników chemicznych. PCB należą do związków lipofilnych, hydrofobowych, co sprzyja akumulacji w organizmach. Podobnie jak dioksyny i furany także i bifenyle łatwo rozpuszczają się w tłuszczach, dlatego odkładają się w tkance tłuszczowej organizmów. Agencja IARC polichlorowane bifenyle zalicza do grupy 2A uznając je za prawdopodobnie rakotwórcze dla człowieka [www.iarc.fr].

Wśród pestycydów organicznych najpowszechniej stosowane są takie, w których aktywną grupę stanowią związki należące do węglowodorów chlorowanych, związki fosforoorganiczne, pochodne kwasu karbaminowego oraz pyretroidy, herbicydy z grupy fenoksy i rodentycydy z grupy antykoagulantów. Klasyfikacja pestycydów jest różnorodna ze względu na odmienność struktury chemicznej, toksyczności, trwałości w środowisku, ścieżek migracji oraz ich zastosowania. Mimo wycofania z użytku, obecność pozostałości poszczególnych związków jak i produktów przemian potwierdza się w organizmach. Wynika to ze znacznej trwałości tych połączeń organicznych, szczególnie DDT i dieldryny oraz dużego stopnia zanieczyszczenia gleb, wód i osadów dennych. Czas zaniku tych pozostałości oceniany jest na dziesięciolecia. W tym czasie są uwalniane i wnikają do wodnych i lądowych łańcuchów pokarmowych, dlatego stężenia u zwierząt mogą być wysokie, nawet po upływie kilku/kilkunastu lat od zastosowania [Walker 2002]. Niektóre z pestycydów były wycofane ze stosowania wcześniej, ale były składnikami importowanych preparatów stosowanych do późnych lat osiemdziesiątych. Specyficznym związkiem jest HCB, który został wycofany z użycia w 1979r., ale jest produktem rozpadu innych pestycydów stosowanych do 1986r. W tab. 1 przedstawiono wybrane właściwości związków wymienianych w Konwencji sztokholmskiej oraz klasyfikację według IARC [Czarnomski 2004, Oleszczuk 2007, www.mos.gov.pl, www.ios.info.pl, www.iarc.fr].

Tab. 1. Wybrane właściwości TZO [Oleszczuk 2007, www.ios.info.pl; www.ios.info.pl www.iarc.fr]

Table 1. Chosen properties of the Persistence Organic Pollutants [Oleszczuk 2007, www.ios.info.pl; www.ios.info.pl www.iarc.fr]

| Pestycydy | Okres stosowania | Czas rozkładu w glebie | Grupa wg IARC | Toksyczność LD ₅₀ |
|-------------|--|------------------------|---------------|---|
| aldryna | do 1990r. | do 25 lat | 3 | 39-60 mg/kg dla gryzoni |
| dieldryna | do 1979r. | do 25 lat | 3 | 46 mg/kg dla gryzoni, 153 mg/kg dla ptaków, 0,0012 mg/kg dla ryb |
| endryna | do 1990r. | około 12 lat | 3 | 7,5 mg/kg dla gryzoni, 5,6 mg/kg dla ptaków, 0,0007 mg/kg dla ryb |
| chlordan | do 1997r. | około 14 lat | 2B | działanie estrogenne |
| DDT | do 1990r. ale w innych preparatach do 2010r. | 8-12 lat | 2B | 500mg/kg dla człowieka, 87 mg/kg dla gryzoni, LC50 dla ryb- 1,5-5,5µg/l |
| Hepta-chlor | do 1985r. | 3-5 lat | 2B | 70-135 mg/kg dla gryzoni |
| Mirex | niedopuszczony do obrotu w Polsce | utlenianie 1143 lata | 2B | działanie estrogenne |
| Toxafen | do 1983r. ale preparaty importowane wycofano w 1987r. | około 20 lat | 2B | 69 mg/kg dla gryzoni |
| HCB | do 1979r. ale jest produktem rozpadu innych pestycydów | powyżej 5 lat | 2B | 10mg/kg dla ssaków, 575 mg/kg dla ptaków, 0,03 mg/kg dla ryb |

Grupa 2B – prawdopodobnie rakotwórcze dla człowieka,
Grupa 3- nie klasyfikowane jako rakotwórcze

Heksachlorobenzen (HCB) jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie ($0,005\text{g/m}^3$) ani w alkoholach. Rozpuszcza się natomiast w gorącym benzenie, chloroformie, siarczku węgla. Logarytm współczynnika oktanol/woda określono na poziomie 3,93. HCB odznacza się bardzo małą lotnością; prężność par wynosi $2,3 \cdot 10^{-3}$ Pa [Czarnomski 2004].

PODSUMOWANIE

Na podstawie dostępnych informacji można stwierdzić, że przepisy prawne regulują na bieżąco zakres stosowania środków ochrony roślin zawierających substancje biologicznie aktywne. Wykorzystanie substancji wymienionych w Konwencji Sztokholmskiej do produkcji środków ochrony roślin jest obecnie zakazane [Dz. U 2009, Nr 14 poz. 76]. Przepisami objęte jest wydawanie zezwoleń na dopuszczenie środków ochrony roślin do obrotu i stosowania. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 2005 r. przewiduje konieczność wykonania badań oceniających toksyczność pestycydów dla ssaków, zwierząt, owadów i glonów. Pomija się natomiast badania nad synergistycznym i antagonistycznym działaniem preparatów pestycydowych na organizmy oraz na rośliny [Dz. U 2005, Nr 100 poz. 838 i 839]. Mimo zakazu stosowania wielu substancji aktywnych (składników pestycydów), pozostałości tych związków są nadal identyfikowane w środowisku. Uwzględnia się je także w przepisach prawnych dotyczących wód powierzchniowych, podziemnych i gleby jak i ich monitoringu. Uwzględniając, że niektóre związki zaliczane do TZO są emitowane do środowiska w sposób niezamierzony, kontrolowanie skażenia środowiska jest ciągle ważnym i aktualnym problemem. Nawiązując do zasady wytyczonej w Konwencji, lista TZO jest uaktualniana. W 2009r. do tej grupy zanieczyszczeń dołączono 11 związków, a obecnie proponuje się poszerzenie grupy o trzy kolejne. Należy podkreślić, że w środowisku obecne są także inne związki organiczne takie jak WWA, które ze względu na swoje właściwości i toksyczność dla organizmów powinny zostać włączone do grupy TZO.

LITERATURA

1. ALLOWAY B.J., AYRES D.C., *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, Warszawa 1999
2. BIZIUK M i inni, *Pestycydy – występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*, WNT, Warszawa 2001
3. CZARNOMSKI K., IZAK E., *Trwale zanieczyszczenia organiczne w środowisku*, Materiały informacyjne, Wydawnictwo Naukowe G. Borowski, Lublin 2008

4. Dz. URZ. UE seria L Nr 1582, 30.4.2004
5. Dz. Urz. WE L33 z.4.2.2006
6. Dz. U. 2002, Nr 204, poz. 1728
7. Dz. U. 2002, Nr 165 poz. 1359
8. Dz. U. 2004, Nr 130, poz. 1391
9. Dz. U. 2004, Nr 11 poz. 94
10. Dz. U. 2005 Nr 100 poz. 838, poz. 839
11. Dz. U. 2006, Nr 137, 984
12. Dz. U. 2008, Nr 138, poz. 864
13. Dz. U. 2008, Nr 143, 896
14. Dz. U. 2008, Nr 196, poz. 1217
15. Dz. U. 2008, Nr 162, 1008
16. Dz. U. 2009, Nr 14, poz. 76, poz. 77
17. Dz. U. 2009, Nr 81, 685
18. Dz. U. 2010, Nr 72, poz. 466
19. FOLCH I., VAQUERO M.T., COMELLAS L., BROTO-PUIG F., *Extraction and clean-up methods for improvement of the chromatographic determination of polychlorinated biphenyls in sewage sludge amended soils: elimination of lipids and sulphur*, Journal of Chromatography A, Nr 719, 121-130, 1996
20. GROCHOWALSKI A., *Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodioksyn, dibenzofuranów i bifenyli*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Monografia 272, Kraków 2000
21. HEINZOW B., MOHR S., OSTENDORP G., KERST M., KÖRNER W., *PCB and dioxin-like PCB in indoor air of public buildings contaminated with different PCB sources-deriving toxicity equivalent concentrations from standard PCB congeners*, Chemosphere, Nr 67, 1746-1753, 2007
22. KALETA J., *Niebezpieczne zanieczyszczenia organiczne w środowisku wodnym*, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Budownictwo i Inżynieria Środowiska, Nr 9, 31-41, 2007
23. OLESZCZUK P., *Zanieczyszczenia organiczne w glebach użyźnianych osadami ściekowymi. Część I. Przegląd badań*, Ecological Chemistry and Engineering, S1, Nr 29, 65-76, 2007
24. MP 2009, Nr 69, poz. 893
25. SADECKA Z., *Toksyczność i biodegradacja insektycydów w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra 2002
26. SCHECTER A., BIRNBAUM L., RYAN J.J., CONSTABLE J.D., *Dioxins: An overview*, Environmental Research, Nr 101, 419-428, 2006
27. WALKER C.H., HOPKIN S.P., SILBY R.M., PEAKALL D.B., *Podstawy ekotoksykologii*, PWN, Warszawa 2002
28. www.iarc.fr

29. www.ks.ios.edu.pl
30. www.mos.gov.pl
31. www.ios.info.pl

PERSISTENCE ORGANIC POLLUTANTS IN ASPECT OF STOCKHOLM CONVENTION

S u m m a r y

The aim of this paper was the review of persistence organic pollutants according to Stockholm Convention in year 2001. POPs To this group ranks twelve organic compounds. Eight of them are insecticides: aldrine, dieldrine, ednrine, chlordan, DDT, heptachlor, mirex, toksafen as well as heksachlorobenzen. It moreover it to POPs was numbered were three groups of compounds: polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans as well as polychlorinated biphenyls.

Key words: POPs, PCDD, PCDF, PCB, HCB, pesticides