Zanieczyszczenie chemiczne środowiska morskiego

Opracowanie:
Pracownia Chemicznych Zanieczyszczeń Morza
Instytut Oceanologii PAN w Sopocie
(red. G. Kowalewska)

Dtp:
CTS/Studio314, Sopot

SOPOT 2016

Projekt współfinansowany ze środków Polsko-Norweskiego Programu Badawczego prowadzonego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Norweskiego Mechanizmu Finansowego na lata 2009–2014

Instytut Oceanologii PAN, Sopot
Pracownia
Chemicznych Zanieczyszczeń Morza
http://www.iopan.gda.pl/MarPoLab/

Definicje

„Zanieczyszczenie" — (ang. 'pollution') oznacza „wprowadzenie przez człowieka, bezpośrednio lub pośrednio do morza, łącznie z ujściami rzek, substancji lub energii, które mogą stwarzać zagrożenie dla zdrowia człowieka, niszczyć żywe zasoby i morskie ekosystemy, stwarzać utrudnienie w dozwolonym użytkowaniu morza łącznie z rybołówstwem, pogarszać jakość użytkowanej wody morskiej oraz prowadzić do zmniejszenia walorów rekreacyjnych morza". *(Konwencja Helsińska, 1992; HELCOM, http://www.helcom.fi).*

Zgodnie z tą definicją pyłek z sosen wniesiony do wód Zatoki Gdańskiej (p. okładka broszury) nie jest zanieczyszczeniem.

Zdj. 1. Rozlew olejowy – zdjęcie z samolotu Urzędu Morskiego w Gdyni (Inspektorat Ochrony Środowiska (IOŚ) UM w Gdyni)

Zdj. 2. Rozlew olejowy w porcie (IOŚ UM w Gdyni)

Jest to definicja podobna do przyjętej przez zespół doradców ONZ ds. naukowych zagadnień ochrony środowiska morskiego – GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, http://www.gesamp.org), organizację ustanowioną w 1969 r., a także przez inne międzynarodowe akty prawne zajmujące się ochroną mórz i oceanów, np. konwencję OSPAR (1974, 1992) obejmującą Północno-Wschodni Atlantyk, w tym Morze Północne (http://www.ospar.org) oraz Dyrektywy Unii Europejskiej dotyczące morza np.: Ramową Dyrektywę ws. Strategii Morskiej – RDSM (ang. MSFD, 2008, http://eur-lex.europa.eu).

Polska, jako członek Organizacji Narodów Zjednoczonych oraz Unii Europejskiej, także jest zobowiązana do stosowania przepisów wynikających z przyjęcia tych aktów prawnych.

W języku polskim używamy potocznie tego samego terminu: „zanieczyszczenie” na określenie związku, substancji, która powoduje wymienione na wstępie efekty środowiskowe (wg GIOŚ – Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska – substancja niebezpieczna, ang. 'pollutant') oraz związku, substancji, która znajduje się w środowisku, ale niekoniecznie w stężeniach wywołujących szkodliwe efekty (wg GIOŚ – substancja zanieczyszczająca, ang. 'contaminant').

Znanych jest bardzo dużo substancji/związków chemicznych, które teoretycznie mogłyby być zanieczyszczeniami morza ale

Zdj. 3. Platforma wiertnicza na M. Bałtyckim (zakwit sinicowy, IOŚ UM w Gdyni)

udowodnienie, że jakiś związek jest szkodliwy i umieszczenie go na liście substancji niebezpiecznych wymaga wielu testów, analiz środowiskowych i zabiegów legislacyjnych. Nieraz omijano zakazy zmieniając nieznacznie strukturę chemiczną i całą procedurę legislacyjną trzeba było zaczynać od początku, gdyż zakaz stosowania nie obejmował tego nowego związku. Dlatego też definicja została sformułowana tak szeroko, żeby obejmowała wszystkie możliwe zagrożenia, aby zapobiec zanieczyszczaniu mórz i oceanów oraz karać tych, którzy je zanieczyszczają.

Przy wyborze związków uznanych za szczególnie szkodliwe dla morza brano pod uwagę różne kryteria: ilości w jakich są transportowane i wprowadzane do środowiska, właściwości takie jak trwałość, lotność i zdolność do przemieszczania na duże odległości, toksyczność, tendencję do bioakumulacji.

Związki spełniające najlepiej te wszystkie kryteria umieszczono na liście substancji niebezpiecznych Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (2001), podpisanej przez 180 krajów i organizacji. Konwencja ta ma na celu ograniczenie produkcji i stosowania substancji z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO, ang. POPs – persistent organic pollutants) w celu ochrony zdrowia ludzi i środowiska, nie tylko morskiego. W tej chwili są to 23 związki lub grupy związków, przeważnie chlorowcopochodne, głównie pestycydy, np. DDT – p,p-dichlorodifenylotrichloroetan, ale także chemikalia o innych zastosowaniach oraz związki powstające jako produkty uboczne w różnych procesach, jak spalanie materiałów organicznych, np. PCDD – dioksyny, PCB – polichlorowane bifenyle, PCDF – polichlorowane dibenzofurany.

Rodzaje zanieczyszczeń

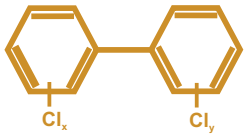
Stosuje się różne klasyfikacje w zależności od np.

1. Składu chemicznego:
   - związki nieorganiczne (np. jony metali);
   - związki organiczne (np. PCB – polichlorowane bifenyle, WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne).
2. Pochodzenia:
   - substancje naturalne np. ropa naftowa i jej pochodne;
   - związki antropogeniczne tj. zsyntetyzowane, wytworzone przez człowieka (np. NP – nonylofenole, ZCO – związki cynoorganiczne).
3. Toksyczności lub innych szkodliwych właściwości.
4. Zastosowania:
   - np. pestycydy – fungicydy, herbicydy, insektycydy.

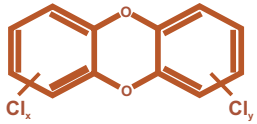
PRZYKŁADY ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH

➢ **Związki chlorowcopochodne**

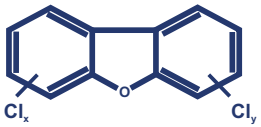
Polichlorowane bifenyle (PCB)
x,y = 1÷5
x+y ≥ 1
(209 kongenerów)



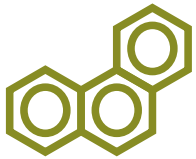
Dioksyny (PCDD)
x,y = 1÷4
x+y ≥ 1
(75 izomerów)



Furany (PCDF)
x,y = 1÷4
x+y ≥ 1
(135 izomerów)



➢ **Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – np.**



Fenantren

Fluoranten

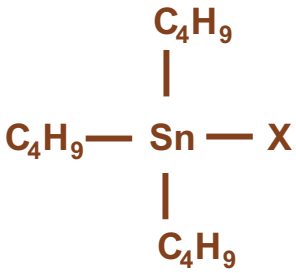
Benzo(a)piren

Indeno(1,2,3-cd)piren

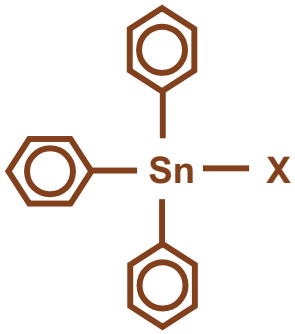
➢ **Nonylofenole – np.**

4-nonylofenol (4-NP)

➢ **Związki cynoorganiczne (ZCO)**



tributylocyna (TBT)
X = np. Cl, OH



trifenylocyna (TPhT)
X = np. Cl, OH

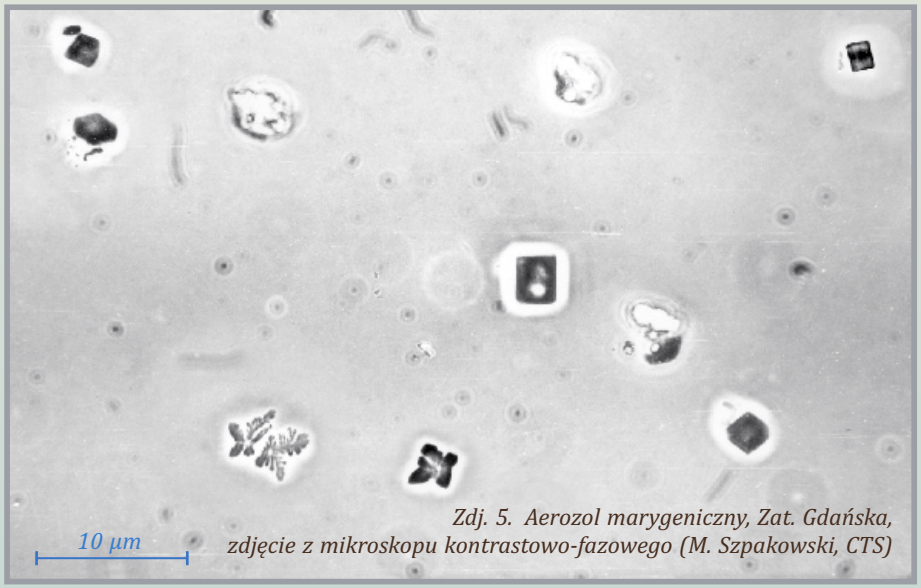
Źródła zanieczyszczeń

Źródła zanieczyszczeń mogą być morskie, lądowe, rzeczne i atmosferyczne. Zanieczyszczenia mogą pochodzić ze statków (Zdj. 1, 2) i platform wiertniczych (Zdj. 3), portów (Zdj. 4), zakładów przemysłowych, różnego rodzaju ścieków, ale także z oczyszczalni ścieków i innych.

Zdj. 4. Rozlewy olejowe w porcie (IOŚ UM w Gdyni)

Obieg zanieczyszczeń w morzu

Niektóre zanieczyszczenia, np. metale, gdy raz dostaną się do środowiska morskiego pozostają w nim, inne mogą ulegać degradacji i rozkładowi. Zanieczyszczenia mogą wydostawać się z morza do atmosfery wraz z aerozolem.



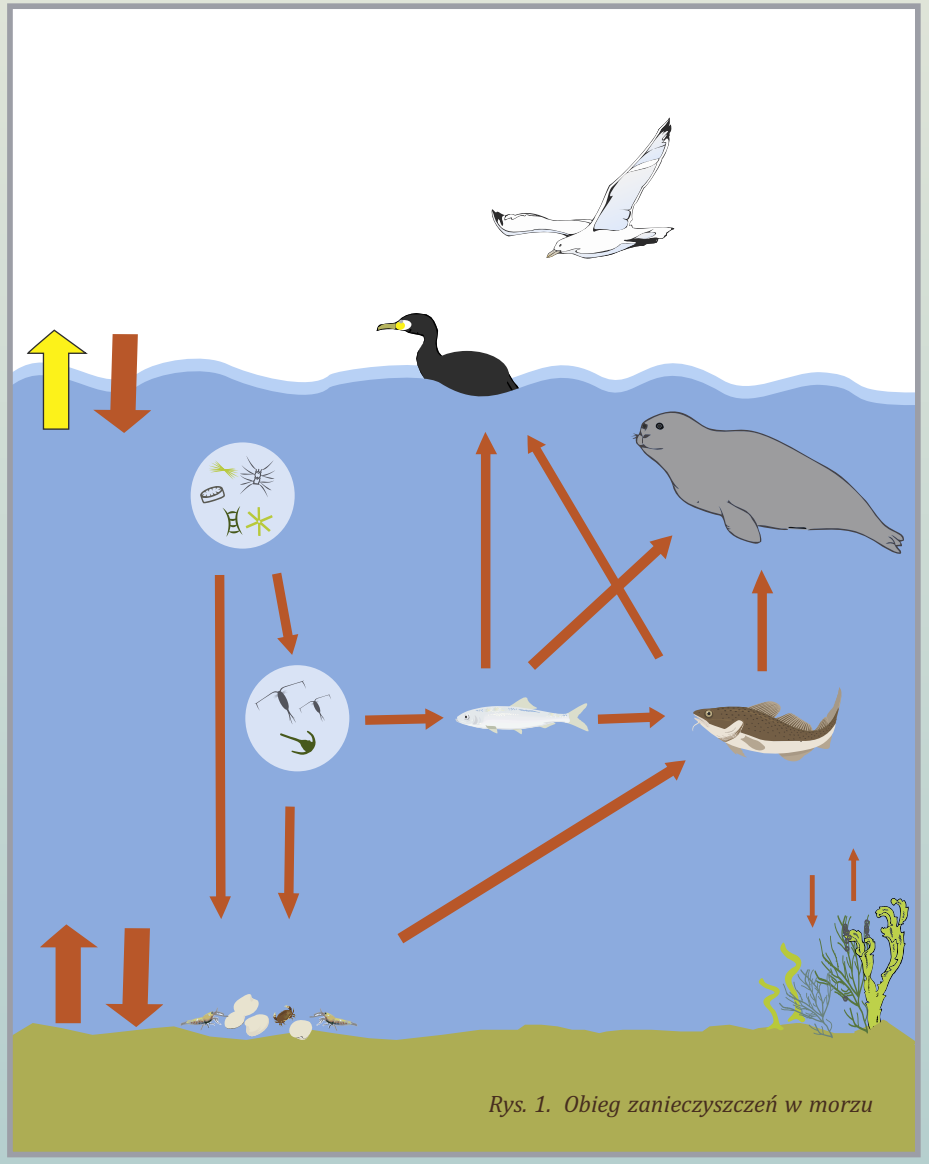
Zdj. 5. Aerozol marygeniczny, Zat. Gdańska, zdjęcie z mikroskopu kontrastowo-fazowego (M. Szpakowski, CTS)

W morzu podlegają wielu reakcjom i procesom, często różnym dla różnych grup a nawet pojedynczych związków z danej grupy. Związki i jony metali, a także większość niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych, są pobierane i kumulowane przez organizmy, albo sorbują się na zawiesinie (cząstki mineralne, cząstki organiczne, fitoplankton) a następnie wraz z nią opadają na dno morza.

Tam mogą być wchłaniane i przetwarzane przez bakterie, organizmy zwierzęce i roślinne żyjące na dnie (bentos) albo w warunkach beztlenowych mogą pozostawać w osadach nierozłożone przez dziesiątki lat. Przemieszczające się w osadach zwierzęta żyjące na dnie (zoobentos) i fale powodują unoszenie się zawiesiny

z powrotem do toni wodnej (tzw. 'resuspensję'), a prądy morskie przenoszą ją nieraz na bardzo duże odległości.

Niektóre zanieczyszczenia mogą kumulować się w organizmach (bioakumulacja) lub w łańcuchu pokarmowym (biomagnifikacja).



Rys. 1. Obieg zanieczyszczeń w morzu

Monitoring

» Monitoring państwowy

Nad stanem środowiska w Polsce, także polskiej wyłącznej strefy ekonomicznej Bałtyku i polskich wód terytorialnych, czuwa Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (www.gios.gov.pl/pl, na podstawie ustawy – prawo wodne Dz.U. Nr 0, 2013.r poz.165), który organizuje też monitoring stanu środowiska morskiego, współpracując z różnymi instytucjami takimi jak Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Oddział Morski w Gdyni (IMGW-PIB), Morski Instytut Rybacki w Gdyni (MIR), Instytut Morski w Gdańsku (IM). Monitoring jest dostosowany do programu monitoringu Bałtyku – COMBINE, przyjętego przez HELCOM, a ten z kolei uzgadniany z UE w ramach wdrażania RDSM w krajach europejskich.

Analizuje się zawartość wybranych substancji zanieczyszczających w wodzie, osadach i organizmach, według przyjętych procedur, w próbkach pobieranych w ustalonych miejscach, w określonym czasie. Wciąż trwają prace różnych międzynarodowych grup roboczych, które dokonują okresowych ocen stanu środowiska Bałtyku i aktualizują przyjęte wspólnie procedury.

Niemożliwe jest monitorowanie wszystkich zanieczyszczeń występujących w środowisku, ze względu na ich liczbę oraz koszt i czasochłonność analiz. Dlatego też dokonano wyboru określonych grup związków uznanych za szkodliwe oraz szczególnie niebezpieczne, a ponadto w obrębie grup związków wybrano związki markerowe dla danej grupy, przyjęto procedury i częstotliwość monitoringu.

Zgodnie z RDSM o stanie środowiska (dobry – GES – 'Good Environmental Status' lub niedobry 'sub-GES') świadczy 11 wskaźników opisowych (ang. 'descriptors'), z których cztery związane są z chemicznym zanieczyszczeniem morza, a mianowicie:

W5 – Eutrofizacja – monitoring substancji biogennych w wodzie – pierwiastków i ich jonów (azotu – N, fosforu – P i krzemu – Si);

W8 – Substancje zanieczyszczające i efekty zanieczyszczeń;

W9 – Substancje szkodliwe w rybach i owocach morza;

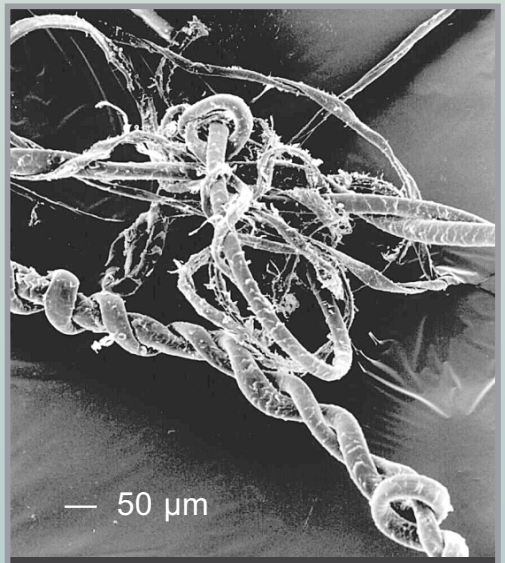
W10 – Śmieci w środowisku morskim.

Zdj. 6. Śmieci plastikowe wyrzucane na brzeg przez fale i przypływy, M. Norweskie, Norwegia (PCZM IOPAN)

• Śmieci w środowisku morskim

Problem ten został zauważony stosunkowo niedawno. Dotyczy głównie tworzyw sztucznych. Wyraźnie wskazuje na to, że pojemność mórz a nawet oceanów nie jest nieograniczona jak dotychczas sądzono. O ile bowiem związki chemiczne, nawet te najbardziej toksyczne, czy radionuklidy można wykryć dopiero przy pomocy metod analitycznych, to każdy może zobaczyć gołym okiem np. opakowania plastikowe na plaży. Szczególnie widoczne są na tych wybrzeżach, gdzie występują pływy. Stanowią tam od 50–80% śmieci poniewierających się na brzegu (Zdj. 6).

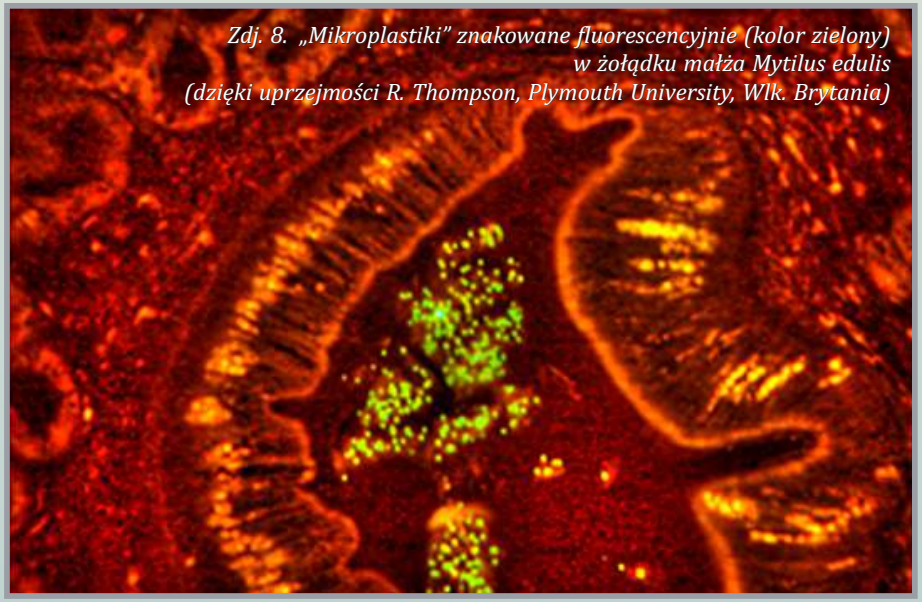
Część z nich unosi się na powierzchni wody, z czasem jednak pod ciężarem porastających je organizmów oraz po nabraniu wody toną i opadają na dno. Szacuje się ich ilości w środowisku morskim, w różnych rejonach Oceanu Światowego, na setki tysięcy ton, a trwałość przedmiotów z tworzyw sztucznych na tysiące lat, a nawet dłużej w głębokich akwenach. Różne przedmioty i opakowania plastikowe, porzucone sieci rybackie, mogą być przenoszone przez prądy morskie na bardzo duże odległości. Stanowią zagrożenie dla większych zwierząt morskich jak ryby, ssaki czy żółwie, które mogą je połknąć lub w nie się zaplątać. Mniejsze zwierzęta mogą wpadać w plastikowe pułapki.



Zdj. 7. „Mikroplastiki" na plaży, zdjęcie z mikroskopu elektron. (dzięki uprzejmości R. Thompson, Plymouth University, Wlk. Brytania)

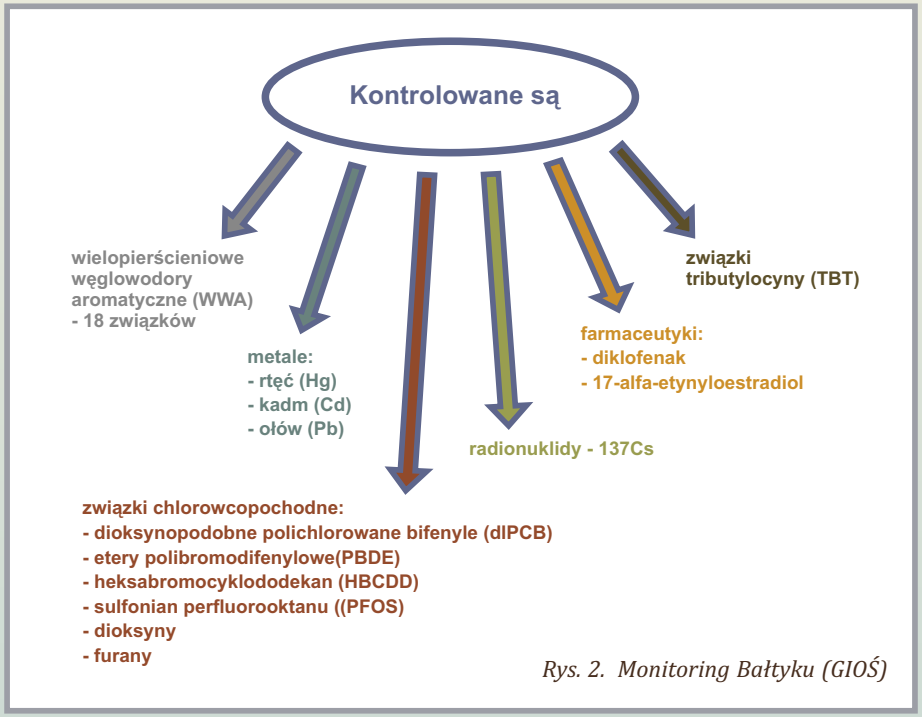
Ponadto, plastikowe przedmioty mogą w morzu rozpadać się na mniejsze frag-

menty; te które mają rozmiary mniejsze niż 5 mm, nazywane są „mikroplastikami". Takie drobne fragmenty mogą też dostawać się do morza z lądu, np. drobne włókna tworzyw sztucznych (Zdj. 7), wraz ze ściekami domowymi z prania odzieży, z opakowań i materiałów budowlanych itp. Te mikrocząstki mogą być zjadane przez organizmy morskie – małże (Zdj. 8), zooplankton. Ponadto, tworzywa sztuczne mogą wprowadzać do środowiska morskiego różne szkodliwe związki, które są dodawane w procesie produkcji, jak np. WWA, PCB czy NP, sorbować zanieczyszczenia z wody i przenosić je w inne rejony morza, albo do wnętrza organizmów w przypadku ich spożycia.



Zdj. 8. „Mikroplastiki" znakowane fluorescencyjnie (kolor zielony) w żołądku małża Mytilus edulis (dzięki uprzejmości R. Thompson, Plymouth University, Wlk. Brytania)

Najnowsza ocena stanu środowiska morskiego polskiej strefy Morza Bałtyckiego dla substancji szkodliwych (W8 i W9) była dobra (GES); dla eutrofizacji i śmieci (W5 i W10) była niezadowalająca (sub-GES), http://www.gios.gov.pl/pl.



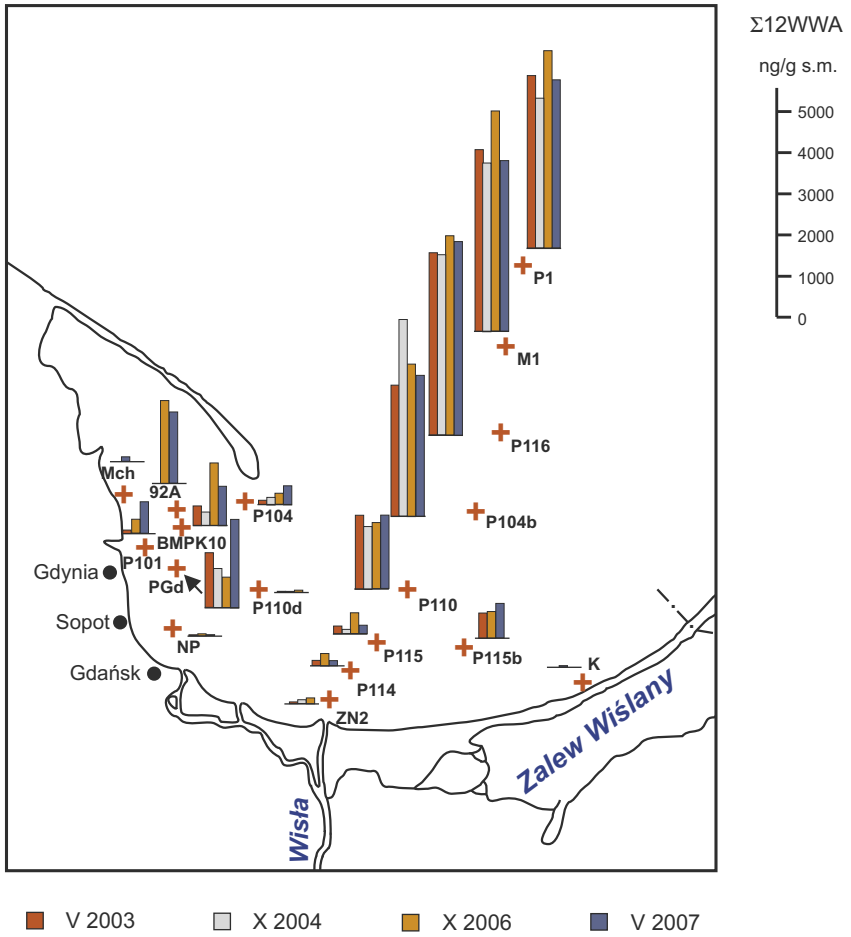
Rys. 2. Monitoring Bałtyku (GIOŚ)

» Monitoring naukowy

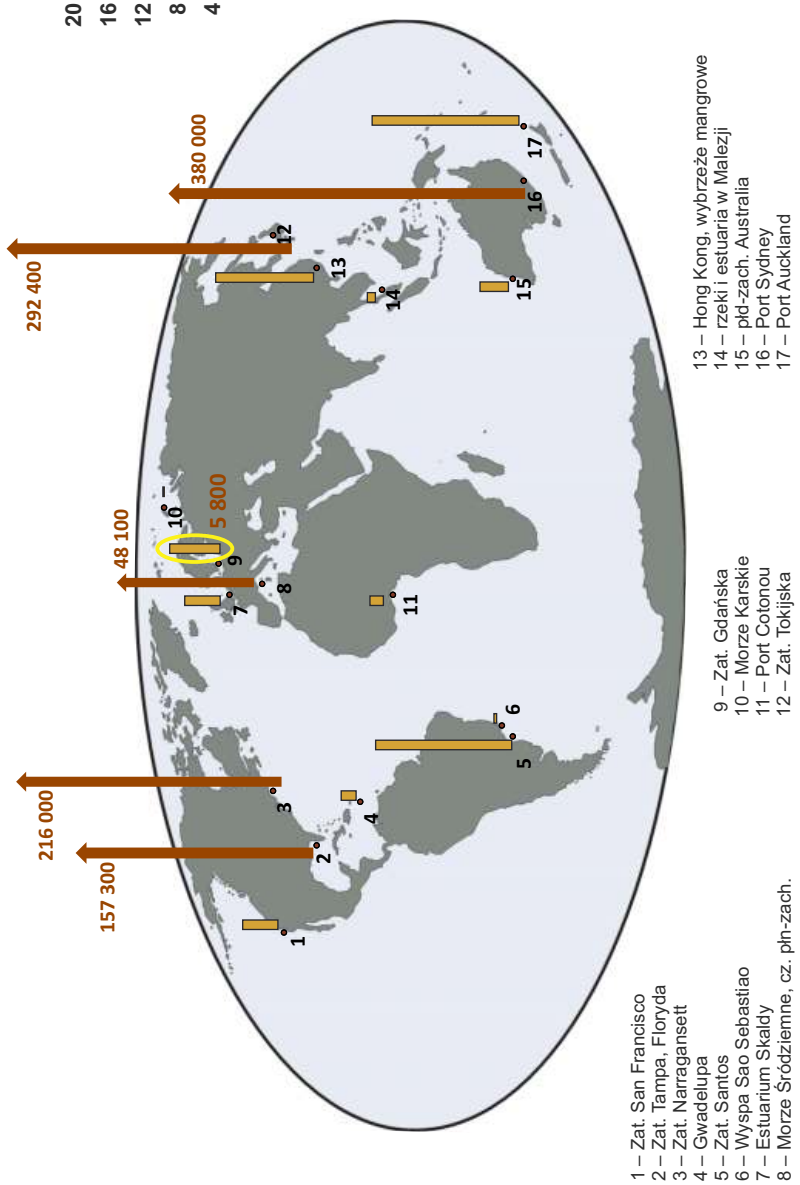
Oprócz oficjalnego, państwowego monitoringu istotną rolę w rozpoznaniu zanieczyszczenia morza spełnia też monitoring prowadzony w ramach badań naukowych. Poniżej podano przykłady związków badanych w PCZM IOPAN.

- **WWA** stanowią dużą grupę związków zaliczanych do głównych zanieczyszczeń środowiska, w tym także morskiego. Mogą być produktem ubocznym niepełnego spalania materii organicznej, występują też w ropie naftowej i produktach ropopochodnych. Do środowiska mogą być wprowadzane w wyniku zjawisk naturalnych takich jak naturalne pożary lasów, albo wycieki ropy spod dna morza. Jednak główną przyczyną występowania ich w środowisku jest działalność człowieka. W PCZM IOPAN analizowane są WWA w próbkach pochodzenia morskiego. Były to pierwsze

wyniki z polskiej strefy ekonomicznej Bałtyku dla osadów dennych, które znalazły się w raportach do HELCOM'u. Na podstawie analizy wybranych markerowych WWA, można określić z dużym prawdopodobieństwem czy pochodzą one ze spalania paliw, czy z rozlewów olejowych. Z korelacji z innymi parametrami środowiskowymi wyciąga się wnioski o źródłach i obiegu tych związków w morzu.



Rys. 3. WWA w osadach powierzchniowych Zatoki Gdańskiej (L. Lubecki, PCZM IOPAN)

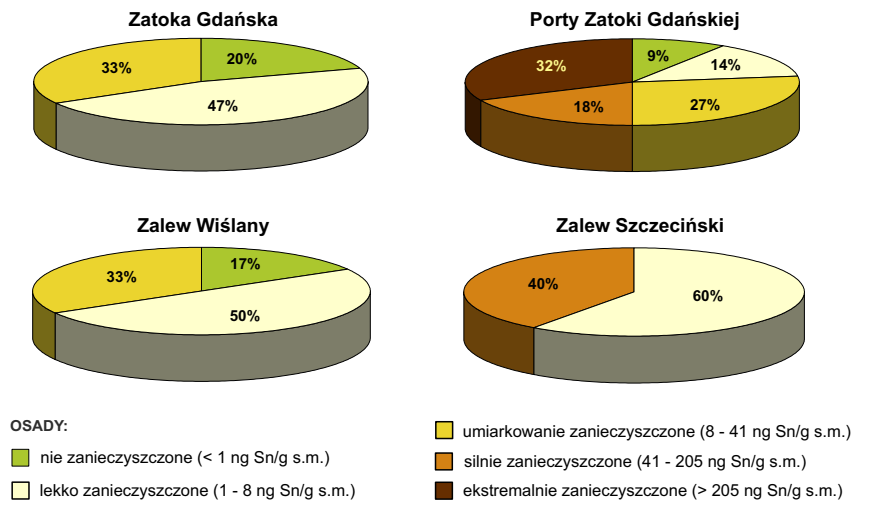


Rys. 4. WWA w osadach morskich – dane literaturowe, wartości maksymalne

• Związki endokrynne – ZCO i NP

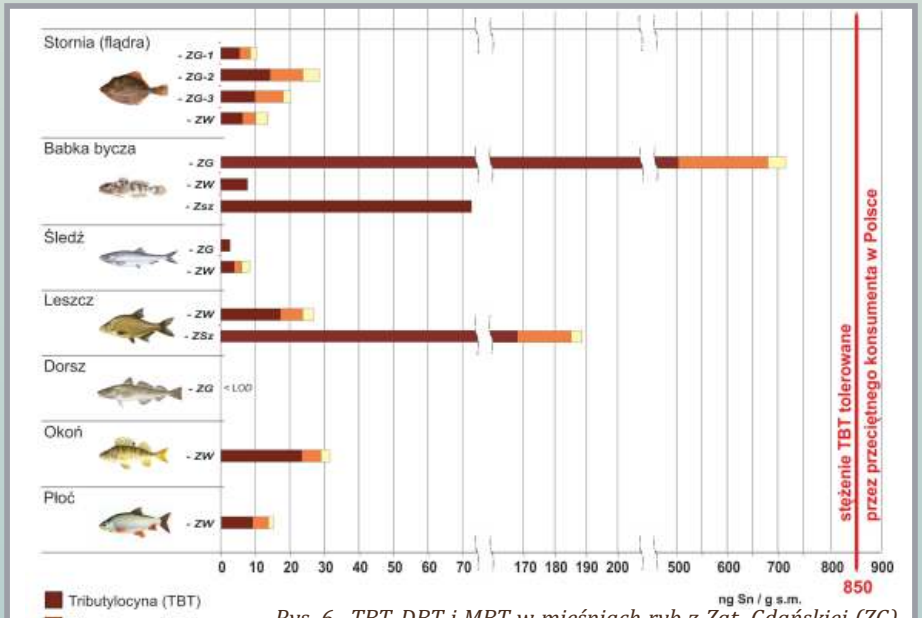
Związki cynoorganiczne (ZCO) i nonylofenole (NP) są wysoce toksyczne dla organizmów wodnych, charakteryzują się też dużą trwałością w środowisku morskim. Są to związki, które zmieniają funkcjonowanie układu hormonalnego organizmów (ang. 'endocrine disruptors'): ZCO powodują ich maskulinizację, a NP feminizację.

Najbardziej niebezpieczne dla środowiska morskiego ZCO to TBT tributylo- i TPhT trifenylowe związki cyny, stosowane jako składniki farb przeciwporostowych do ochrony kadłubów jednostek pływających i konstrukcji podwodnych. W wielu krajach, w tym nadbałtyckich, ich stosowanie jest zabronione ale nadal związki te znajduje się w morzu. Z kolei NP występujące w środowisku morskim pochodzą głównie z rozkładu etoksylatów nonylofenoli (NPE), związków szeroko stosowanych w różnych dziedzinach przemysłu do produkcji np. detergentów, tkanin, farb, lakierów, papieru i in. Oczyszczalnie ścieków nie usuwają tych zanieczyszczeń.



Rys. 5. Klasyfikacja osadów na podstawie stężenia TBT, 2008-2009 (A. Filipkowska, PCZM IOPAN)

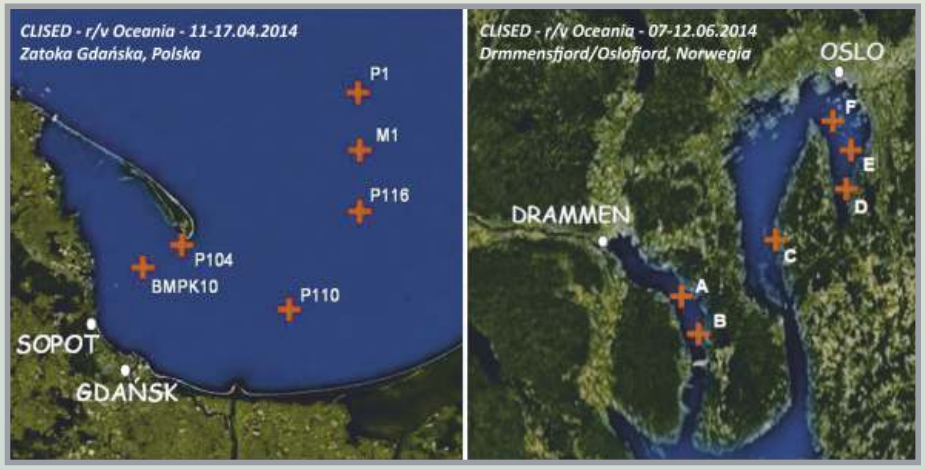
Są to zanieczyszczenia hydrofobowe, które adsorbują się na zawiesinie i kumulują w osadach w środowisku morskim. ZCO i NP zdeponowane w osadach, mogą być ponownie uwalniane do wody w wyniku dyfuzji, resuspensji osadów i przemian chemicznych wywołanych czynnikami hydrologicznymi, biologicznymi i działalnością człowieka. Z tego powodu wciąż stanowią poważne zagrożenie dla organizmów morskich (zwłaszcza dla bentosu i ryb dennych); mogą prowadzić do zaburzeń w rozmnażaniu, zmian rozwojowych, a w konsekwencji do bezpłodności i wymierania gatunków. Stąd wynika konieczność monitorowania tych związków. Dane HELCOM'u wskazują jednak, że monitoring TBT i TPhT oraz NP w Bałtyku jest realizowany w niezadowalającym zakresie, chociaż są to jedne z najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń.



Rys .6. TBT, DBT i MBT w mięśniach ryb z Zat. Gdańskiej (ZG), Zal. Wiślanego (ZW) i Zal. Szczecińskiego (ZSz), 2014-2015 (A. Filipkowska i in., PCZM IOPAN, 2016)

Projekt CLISED

Climate Change Impact on Ecosystem Health – Marine Sediment Indicators (02/2014–01/2017), www.iopan.pl/clised; miejsca pobierania osadów podają poniższe mapki.



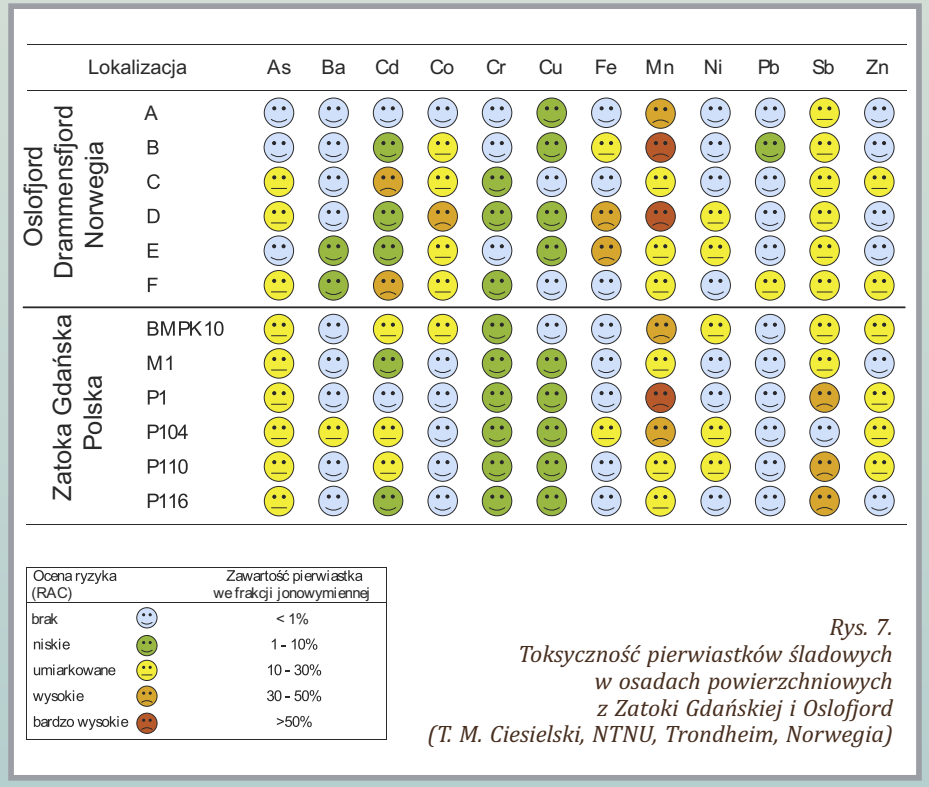
Celem projektu jest m.in. porównanie trendów i obiegu zanieczyszczeń w Zatoce Gdańskiej i fiordach norweskich. Badane substancje zanieczyszczające to metale ciężkie, WWA, związki endokrynne ZCO i NP, w osadach.

Ich toksyczność zależy od formy występowania oraz warunków środowiskowych; w osadach mogą pozostawać nierozłożone, ulegać degradacji, albo mogą zostać uwolnione do wody.

» CLISED - przykłady wyników

• Metale

Pierwiastki śladowe są nieodłącznym elementem ekosystemów morskich. Mają one istotny wpływ na funkcjonowanie organizmów jako składniki odżywcze, ale po przekroczeniu pewnych stężeń mogą być toksyczne. W wyniku działalności człowieka znaczne ilości pierwiastków śladowych dostały się do wód i osadów, a ich naturalna równowaga w morzu została zakłócona. Ponadto, postępujące zmiany klimatu mogą również wpływać na ich biodostępność w morzu. Pierwiastki śladowe mogą być związane z różnymi frakcjami osadu, a całkowita zawartość pierwiastków nie definiuje ich mobilności oraz biodostępności; dużo zależy od formy, w jakiej występują. Spośród metali

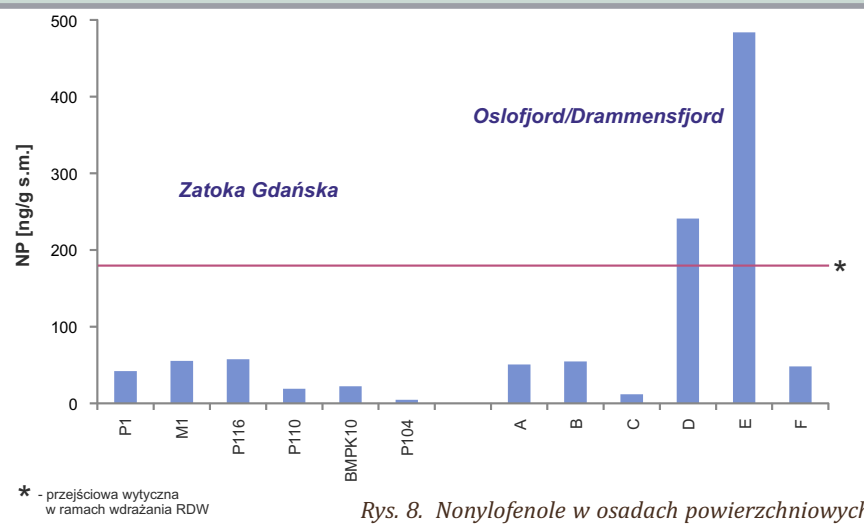


Rys. 7.
Toksyczność pierwiastków śladowych w osadach powierzchniowych z Zatoki Gdańskiej i Oslofjord (T. M. Ciesielski, NTNU, Trondheim, Norwegia)

w osadach powierzchniowych badanych w projekcie CLISED, największą mobilnością (frakcja rozpuszczalna w kwasach – możliwość wprowadzenia tych pierwiastków do łańcucha pokarmowego) cechował się mangan (Mn), natomiast najmniejszą – chrom (Cr) i miedź (Cu). Wysokie oraz umiarkowane ryzyko oszacowano odpowiednio dla metaloidów – antymonu (Sb) oraz arsenu (As) (Rys. 7).

• Związki endokrynne

W badanych akwenach najwyższe stężenia nonylofenoli w powierzchniowych osadach dennych (0–10 cm) były na głębokich stacjach D i E, zlokalizowanych w Oslofjord. Na pozostałych stacjach fiordów norweskich i Zatoki Gdańskiej stężenia NP były kilkakrotnie niższe. Według przejściowych wytycznych zaproponowanych przez zespół ekspertów w ramach wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej (RDW UE) osady z tych stacji nie powinny stwarzać poważnego zagrożenia dla organizmów zasiedlających dno zbiorników wodnych (Rys. 8).



Rys. 8. Nonylofenole w osadach powierzchniowych z Zatoki Gdańskiej i Oslofjord (L. Lubecki, PCZM IOPAN)

Naukowcy jako pierwsi zwracają uwagę na występujące zagrożenia ze strony niekontrolowanych związków, nowych zanieczyszczeń i ich źródeł. Badają ich trwałość w morzu i drogi przemieszczania, a także opracowują nowe metody monitoringu. Tak więc monitoring naukowy wspomaga i uzupełnia oficjalny państwowy monitoring morza, pomagając w ochronie tego wspólnego dobra ludzkości jakim są morza i oceany.