

Aleksandra Zelechowska
Zbigniew Makowski
Jerzy Karnas

Kontrola zanieczyszczeń mikroorganicznych wód w świetle Deklaracji Bałtyckiej

Najmniej zbadanym obszarem zagrożeń środowiska naturalnego w Polsce jest jego zanieczyszczenie substancjami mikroorganicznymi. Dodatkowym powodem konieczności pogłębienia znajomości występowania tych substancji w środowisku naturalnym są uzgodnienia Konferencji Premierów Państw Bałtyckich dotyczące 50-procentowej redukcji zrzutów potencjalnie groźnych substancji organicznych do Bałtyku do roku 1995. Większość na tzw. Czerwonej Liście Komisji Helsińskiej [1], którą tworzą substancje niebezpieczne dla środowiska z wyłączeniem substancji biogenych, stanowią związki organiczne, w tym szeroko stosowane biocydy. Osiągnięcie znaczących redukcji tych zanieczyszczeń w wodach płynących będzie wymagało systematycznej kontroli źródeł punktowych oraz zastosowania precyzyjnego monitoringu reperowego, w tym szczególnie w przyujściowych (do morza) przekrojach rzek.

Wymogi monitoringu rzecznoego

Świadomość dużej zmienności poziomów stężeń biocydów w naturze nie jest powszechna, jednakże wymóg 50-procentowej redukcji zanieczyszczeń zmusza do przeprowadzenia realnej oceny ładunków tych substancji odprowadzanych do Bałtyku. Przy ocenie dokładności oszacowań ładunków zanieczyszczeń mikroorganicznych odprowadzanych do morza wraz z rzekami szczególnie istotne są dwa parametry: częstotliwość poboru próbek oraz obecność wyników określanych jako niższe od granicy wykrywalności [2, 3]. Jakkolwiek na wartość ładunku zanieczyszczeń składa się przepływ i stężenie, ta pierwsza wartość znana jest na ogół z dostateczną precyzją, stąd też dalsze rozważania dotyczyć będą jedynie wartości stężeń zanieczyszczeń.

Precyzja oszacowań ładunków zanieczyszczeń zależy od dokładności określenia prawdziwego średniego stężenia zanieczyszczeń i generalnie wzrasta wraz ze wzrostem ilości prób [4]. Statystyczny związek pomiędzy liczbą próbek (n), współczynnikiem zmienności (k) i precyzją (p) wyrażony jest w postaci wzoru:

$$n = (u \cdot k/p)^2 \quad (1)$$

gdzie:

u (wartość krytyczna) = 1,645 dla poziomu ufności 90%.

Wymagana precyzja związana jest z wybranym poziomem ufności, przy czym jest to zależność odwrotnie proporcjonalna. W praktyce najczęściej stosuje się poziomy ufności równe 90 i 95%.

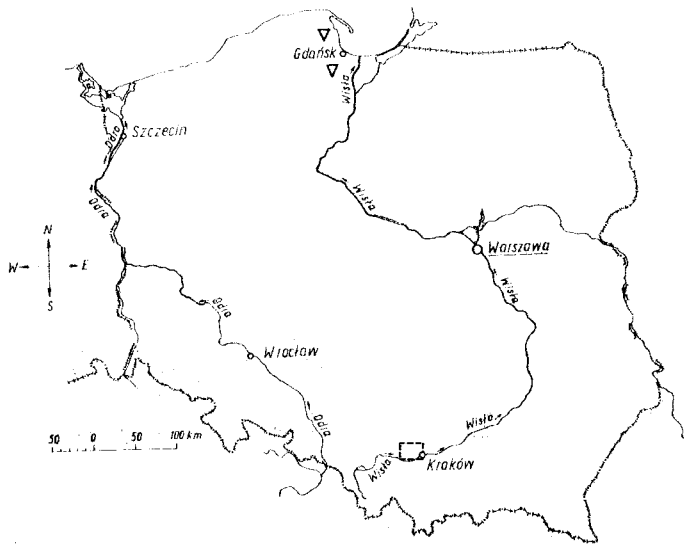
Następnym czynnikiem istotnym dla wiarygodności oceny wartości stężeń zanieczyszczeń jest prawdziwa zmienność stężenia wyrażana jako współczynnik zmienności (k). Szeroki zakres współczynników zmienności wynika przede wszystkim z bardzo dużej zmienności stężeń i przepływów w rzekach, nie należy tu jednak zapominać o wpływie dokładności metody analitycznej. Jest to parametr szczególnie ważny w analizie niebezpiecznych substancji organicznych, ponieważ związki te występują w rzekach najczęściej w stężeniach rzędu ppb lub ppt [5].

Dla scharakteryzowania problemu posłużono się wynikami trzyletnich badań stężeń 17 biocydów i 2 metabolitów w rzekach Przymorza i Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej (rys. 1).

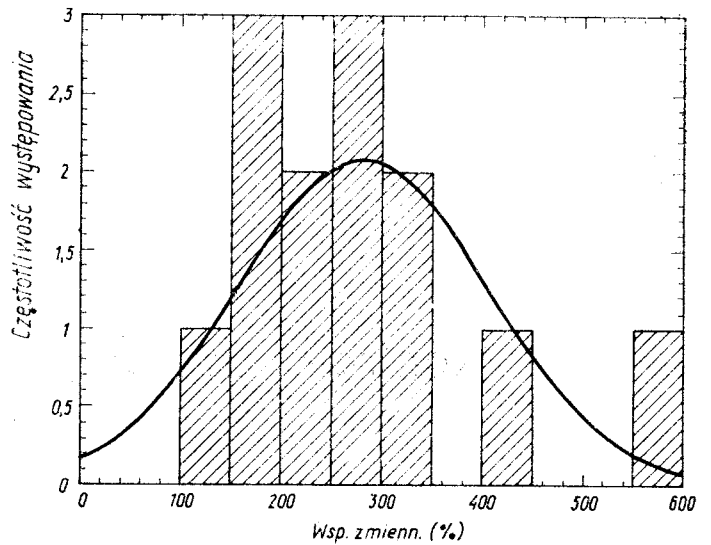
Wyniki te pozwoliły na określenie wartości współczynnika k dla dużej liczby kombinacji rzeka/substancja oznaczana (n dla poszczególnych substancji aktywnych zawarte było w przedziale 400÷500) (tab. 1, 2). Krzywą rozkładu współczynników zmienności biocydów dla całości zbioru, jak i krzywe rozkładu charakteryzujące biocydy o różnych poziomach detekcji przedstawiono na rysunkach 2÷5.

Dr inż. A. Zelechowska, dr inż. Z. Makowski: Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Zakład Ochrony Wód Przymorza, ul. Jaśkowa Dolina 29, 80-252 Gdańsk.

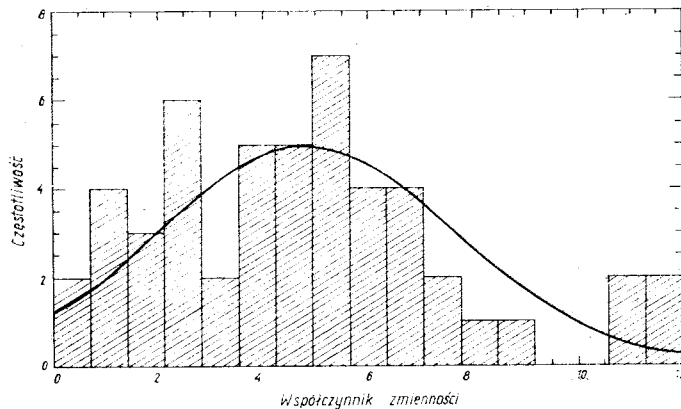
Mgr inż. J. Karnas: Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Zakład Odnowy Wód, ul. J. Piłsudskiego 22, 31-109 Kraków.



Rys. 1. Lokalizacja obszarów badań



Rys. 3. Rozkład współczynników zmienności stężeń MCPA

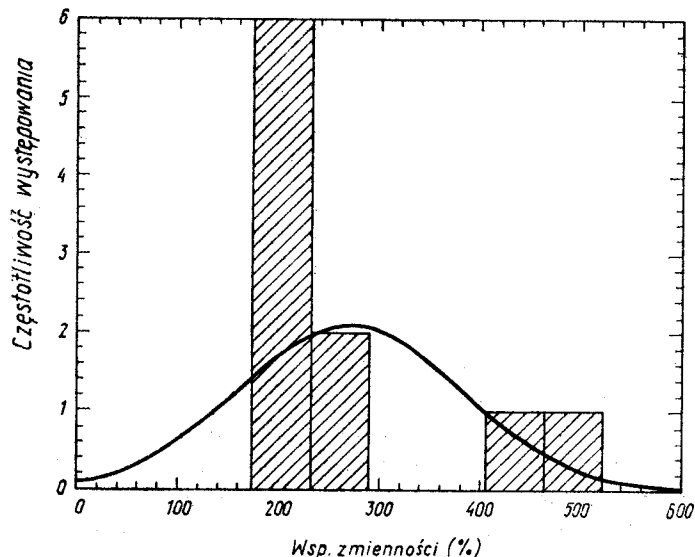


Rys. 2. Rozkład współczynników zmienności stężeń pestycydów w próbkach wód płynących

Wartości k zmieniają się tu w bardzo szerokim zakresie, ale większość plasuje się między 200 a 800‰. Wpływ dokładności metody analitycznej na rozrzut współczynnika zmienności łatwo prześledzić analizując rozkład zmienności k w przypadku biocydów analizowanych metodami o różnych poziomach detekcji. I tak dla MCPA o poziomie oznaczalności 0,5 mg/m³ większość współczynników zmienności zawarta jest w przedziale 150÷350‰ (rys. 3); dla symazyny o poziomie detekcji 0,1 mg/m³ wartość k zawarta jest głównie w przedziale 180÷280‰ (rys. 4), a w przypadku lindanu (γ -HCH) o poziomie oznaczalności 0,001 mg/m³, większość współczynników zmienności zawarta jest w przedziale 40÷100‰ (rys. 5).

Tabela 1. Występowanie pestycydów w rzece Raduni w okresie V 86-IX 89

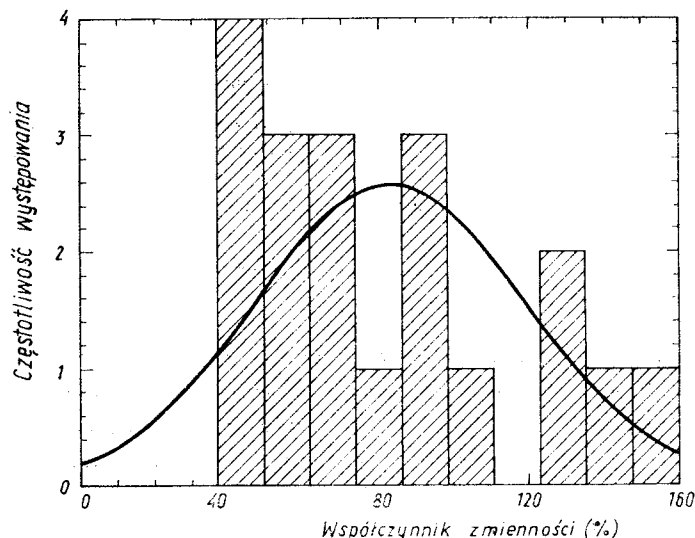
Pestycyd	Ilość oznaczeń	Procent wyników dodatnich	Procent wyników wyższych niż stężenie bezpieczne wg norm RWPG	Stężenie [mg/m ³]					
				maksymalne	wyniki dodatnie		całkow. ilość wyników		bezpieczne wg norm RWPG
					średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.	
DDT	308	7,1	—	0,027	0,037	0,006	0,000	0,002	—
DDD	308	3,9	—	0,006	0,003	0,002	0,000	0,001	—
DDE	308	14,9	—	0,043	0,003	0,007	0,000	0,003	—
Σ DDT	308	20,8	2,9	0,043	0,005	0,007	0,001	0,004	0,01
γ - HCH	307	91,5	0,0	0,054	0,005	0,006	0,005	0,006	0,10
DMDT	308	6,8	0,0	1,30	0,098	0,276	0,006	0,076	—
FENITROTION	321	39,3	29,9	2,50	0,471	0,607	0,184	0,444	0,05
CHLORFENWINFOS	321	24,3	21,8	12,2	0,979	2,301	0,235	1,208	0,01
KARBARYL	313	6,7	4,7	15,0	2,58	3,85	0,168	1,177	0,10
PROPOKSUR	313	2,2	1,9	15,0	4,38	4,98	0,086	0,936	0,10
1-NAFTOL	257	12,8	—	5,0	0,822	1,067	0,103	0,467	—
2-IZOPROPOKSYFENOL	257	3,1	—	3,0	1,04	1,03	0,032	0,256	—
2,4-D	312	14,4	10,7	30,0	7,14	6,49	1,03	3,40	1,00
MCPA	312	14,1	13,4	25,0	6,14	4,54	0,87	2,70	0,50
2,4-DP	265	6,0	—	10,0	3,84	3,44	0,23	1,25	—
MCPP	265	7,9	—	15,0	3,89	3,58	0,32	1,49	—
ATRAZYNA	242	31,8	0,0	3,0	0,58	0,52	0,18	0,40	10,0
SYMAZYNA	242	28,9	0,0	10,0	0,80	1,99	0,23	1,13	10,0
LINURON	233	3,0	—	3,0	1,43	0,86	0,04	0,29	—
MONOLINURON	233	3,4	—	5,0	2,16	2,21	0,07	0,57	—



Rys. 4. Rozkład współczynników zmienności stężeń symazyny

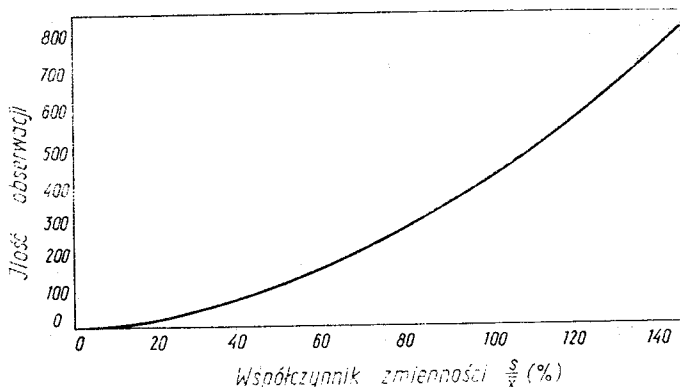
Współczynnik zmienności odgrywa także dużą rolę przy określaniu trendów. Związek pomiędzy działaniami monitoringowymi a współczynnikiem zmienności scharakteryzowany na rysunku 6 [6] wykazuje np., iż dla wykrycia trendu 50%/o z pewnością 80%/o w przypadku γ -HCH należy dokonać około 550 pomiarów w okresie 3 lat, bowiem k obliczone dla takiego przedziału czasowego wynosi 124,4%/o.

Ostatnim rozważanym zagadnieniem jest problem wyników niższych od poziomu oznaczalności stosowanej metody analitycznej. Nie ma metod, które by w sposób satysfakcjonujący rozwiązywały ten problem. Stosowane opcje to zamiana wartości niższych od poziomu detekcji (x poziom detekcji) przez x , $x/2$ lub zero, albo też wyłączenie wartości $<x$ z rozważanych zbiorów. Stwierdzono, że w przypadku zbiorów wyników o rozkładzie gamma ilość wyników niższych od poziomu wykrywalności może sięgać 30%/o, nie zmieniając oszacowanej średniej (\bar{x}) czy też odchylenia standardowego (s), a stosowanie wartości



Rys. 5. Rozkład współczynników zmienności stężeń γ — HCH

$x/2$ w miejsce wartości $<x$ wprowadza mniejsze błędy do oszacowań \bar{x} i s niż pozostałe podstawienia [7]. Badania typu rozkładu występującego w analizowanych zbiorach stężeń biocydów, przeprowadzone dla lindanu, symazyny i MCPA w oparciu o test Chi kwadrat, potwierdziły wnioski statystyków brytyj-



Rys. 6. Wykrywanie trendu: związek pomiędzy odchyleniem standardowym a wymaganiami monitoringowymi (poziom istotności $\alpha = 0,05$)

Tabela 2. Występowanie pestycydów w rzece Rudawie w okresie IV 88–IX 89

PESTYCYD	Ilość oznaczeń	Procent wyników dodatnich	Procent wyników wyższych niż stężenie bezpieczne wg norm RWPG	Stężenie [mg/m ³]					
				maksymalne	wyniki dodatnie		całkow. ilość wyników		bezpieczne wg norm RWPG
					średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.	
DDT	32	37,5	—	0,107	0,021	0,030	0,008	0,021	—
DDD	32	93,8	—	0,038	0,007	0,006	0,006	0,009	—
DDE	32	93,8	—	0,006	0,003	0,001	0,002	0,002	—
Σ DDT	32	100	43,8	0,115	0,017	0,015	0,017	0,023	0,01
γ — HCH	32	100	0,0	0,017	0,007	0,005	0,007	0,004	0,10
DMDT	32	96,9	—	0,086	0,023	0,006	0,022	0,022	—
2,4-D	32	15,6	15,6	15,0	9,00	4,66	1,41	3,58	1,00
MCPA	32	31,3	31,3	30,0	12,80	11,94	4,00	7,93	0,50
MCPP	32	31,3	—	60,0	19,10	21,38	5,97	12,98	—
LINURON	18	38,9	—	8,0	3,44	1,86	1,34	2,30	—

Tabela 3. Weryfikacja hipotezy o zgodności rozkładu danych z założonym typem rozkładu

Biocyd	Test χ^2 przy $\alpha = 0,05$								
	rozkład gamma			rozkład wykładniczy			rozkład normalny		
	wartość krytyczna	wartość obliczona	liczba st. swob.	wartość krytyczna	wartość obliczona	liczba st. swob.	wartość krytyczna	wartość obliczona	liczba st. swob.
γ — HCH	16.919	15.049	9	15.507	17.669	8	14.067	399.888	7
SYMAZYNA	—	—	0	3.841	34.374	1	12.592	227.632	6
MCPA	3.841	665.653	7	5.991	221.802	2	12.592	621.676	6

skich prowadzące do stwierdzenia, iż rozkład gamma jest adekwatnym modelem statystycznym dla zbiorów wyników zawierających wartości niższe od poziomu detekcji, tylko w przypadku lindanu (tab. 3).

Tak więc problemu stężeń niższych od poziomu detekcji nie można rozwiązać w sposób generalny, wymaga on na obecnym poziomie wiedzy rozwiązań indywidualnych.

Ponadto należy wspomnieć, że właściwy monitoring substancji określanych w Deklaracji Morza Bałtyckiego [8] jako toksyczne, persystentne i ulegające bioakumulacji, wymaga natychmiastowego stworzenia polskiej „Czerwonej Listy” [9]. System selekcji substancji potencjalnie niebezpiecznych można oprzeć, przy braku własnego, na schematach stosowanych w krajach europejskich.

Wnioski

1. Realizacja zobowiązań do 50-procentowej redukcji zanieczyszczeń odprowadzanych do Bałtyku będzie wymagała uruchomienia metod analitycznych wyższej generacji dla monitoringu niebezpiecznych substancji mikroorganicznych w wodach płynących.

2. Oznacza to w praktyce stosowanie właściwej częstotliwości poborów próbek na ogół sięgającej 100 po-

borów rocznie lub poborów ciągłych i właściwych technik analitycznych typu ekstrakcja na fazach stałych i detekcja przy zastosowaniu kapilarnej chromatografii gazowej, potwierdzana w co najmniej 10% przypadków przez spektrometrię masową.

3. Niezbędne jest także natychmiastowe skonstruowanie polskiej listy substancji potencjalnie niebezpiecznych dla Bałtyku.

LITERATURA

1. HELCOM TC 1 (5) W.P.1.: Matters Related to Harmful Substances, Appendix 2, Appendix 3. Gdynia, Poland, 1990.
2. T. SCHILPEROORT, S. GROOT, B.G.M.v.d. WETERING, F. DIJKMAN: Optimization of the sampling frequency of water quality monitoring networks. Governmental Institute of Sewage and Waste Water Treatment, Publication nr 261, 1982.
3. P.K. JOLLY, J.C. ELLIS: Monitoring requirements for estimating pollutant loads in rivers. DOE 1536-M, 1989.
4. M.R. SPIEGEL: Shaum's outline of theory and problems of statistical in SI units. Mc Graw-Hill Book Company, New York 1961.
5. T.M. YOUNOS, D.L. WEIGMANN: Pesticides: a continuing dilemma. J. Wat. Poll. Contr. Fed., Vol. 60, p. 1199—1205.
6. R. HUPKES: Pollution of the North Sea imposed by west european rivers. ICWS, Amsterdam 1990.
7. A.R. AGG, T.F. ZABEL: Red-List Substances: Selection and Monitoring. J. IWEM, 1990, 4, pp. 44—50.
8. HELCOM TC 1 (2) 12: Baltic Sea Declaration. Gdynia, Poland, 1990.
9. K. ZIELIŃSKI: Korespondencja prywatna, 1990.

MICROORGANIC POLLUTION CONTROL IN THE LIGHT OF THE BALTIC SEA DECLARATION

To meet the requirement of the Baltic Sea Declaration which insists on a 50-percent reduction in the discharge of potential hazardous pollutants (organics) to the Baltic Sea by 1995, it is necessary to provide reliable assessments of the pollution loads received by rivers entering the Baltic. In this paper, consideration is given to two major parameters which contribute to the reliability of the assessment:

frequency of sampling and the presence of compounds defined as „below detection limit”. The authors make use of the data sets obtained in a three-year study on the concentrations of 17 biocides in the rivers of the Pomeranian and Kraków-Częstochowa Regions. Considering the monitoring requirements and taking into account the accuracy of the routine analytical methods which are in use now, it becomes obvious that there is an urgent need of substituting them by analytical methods of a higher accuracy. Monitoring of hazardous organic pollutants carried by streams and rivers calls for reliable analytical techniques.