



**prof. dr hab.
Jacek Bełdowski**

Kierował
kilkudziesięcioma
ekspedycjami
bałtyckimi
i arktycznymi oraz
międzynarodowymi
projektami
badawczymi
(CHEMSEA, MODUM,
DAIMON, DAIMON 2,
EROVMUS).
Uczestniczył jako
współprzewodniczący
w grupie HELCOM
MUNI, zajmującej się
zatopioną amunicją
w Bałtyku, obecnie
współprzewodniczy
grupie specjalnej
HELCOM SUBMERGED,
zajmującej się
wpływem
niebezpiecznych
obiektów na dnie
Bałtyku na środowisko
morskie. Reprezentant
Polski w grupie
specjalnej ds.
zatopionej amunicji
NATO AVT 330.
hyron@iopan.pl

PROBLEM ZANIECZYSZCZENIA METALAMI W BAŁTYKU



**Metale są cennym surowcem wykorzystywanym
w wielu gałęziach gospodarki.
Jednak jednym z efektów ubocznych ich produkcji
jest zanieczyszczenie morskiej wody i osadów
metalami ciężkimi.**

Statek badawczy IO PAN,
s/y Oceanica

MARTA KASPRZAK, WYKONANE DLA IO PAN W RAMACH PROGRAMU MODUM

Jacek Bełdowski

Instytut Oceanologii PAN w Sopocie

Magdalena Bełdowska

Wydział Oceanografii i Geografii
Uniwersytet Gdański

Metale ciężkie to naturalnie występujące pierwiastki, jednak obecnie są znajdowane w morzach i oceanach w stężeniach, które mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia wielu organizmów. Metale (również ciężkie) mogą występować w środowisku w rozmaitych formach. Różnego rodzaju minerały powstają m.in. w procesach diagenety. Te procesy są powolne, ale zachodzą stale od powstania Ziemi. Metale można też znaleźć jako domieszki w skałach i minerałach. Występują tam w niewielkich stężeniach. Od milionów lat metale na Ziemi były „uwięzione” w swoich najstabilniejszych formach i miały stosunkowo niewielki wpływ na środowisko. Jedynie w nielicznych obszarach geotermalnych czy podczas wybuchów wulkanów mogły zmieniać swoje formy na bardziej dostępne dla organizmów żywych.

Ludzie już od starożytności zaczęli pracować nad odwróceniem tego stanu rzeczy. Początkowo wykorzystywali metale w niewielkim stopniu jako barwniki, składniki magicznych mikstur, a także lekarstw. Dobrym przykładem jest wykorzystywanie związków rtęci do mumifikacji zwłok. Górnictwo i hutnictwo prowadziło do tego, by wydobyć metale z minerałów i skał na większą skalę. Sprawy nabrały tempa w epoce rewolucji przemysłowej. Efektem ubocznym produkcji metali było również uwalnianie innych, często toksycznych pierwiastków. W II połowie XX wieku okazało się, że powszechnie stosowane pierwiastki, takie jak rtęć, kadm czy arsen, są silnie trujące, a ich obecność w żywych organizmach prowadzi do wielu schorzeń, w tym uszkodzeń mózgu. Podobna sytuacja występuje w czasie produkcji np. energii elektrycznej, kiedy w procesie spalania węgla kamiennego wszelkie obecne w nim metale są uwalniane prosto do powietrza, którym oddychamy.

Cena postępu

Dwudziesty wiek miał szczególny wpływ na zanieczyszczenie środowiska. Ludzkość znalazła liczne zastosowania dla wielu metali – żelaza, miedzi, niklu, cynku, chromu, metali szlachetnych. Glin okazał się znakomitym materiałem konstrukcyjnym, ołów dodany do etyliny tworzy benzynę ołowiową. Szybko rozwijający się przemysł elektrochemiczny i celulozowy

odkrył potencjał rtęci. A takie metale, jak kadm, arsen, molibden, wanad, były masowo stosowane w niemalże wszystkich gałęziach gospodarki. Po II wojnie światowej przemysł rozwijał się w zawrotnym tempie, a nieoczyszczone ścieki, zarówno komunalne, jak i przemysłowe, były zrzucane do rzek lub bezpośrednio do morza. Proceder ten dotyczył nie tylko krajów nadbałtyckich, niestety odzwierciedlał ogólnościowe podejście. Wtedy zakładano, że metale ciężkie są ciężkie, opadną na dno morza lub oceanu i w ten sposób zostaną wyłączone z obiegu. Jednak ta teoria była błędna. Zanim metale ciężkie dotarły do morza, wyrządzały straty w środowisku, a po osadzeniu się na morskim dnie nie pozostawały tam na zawsze, lecz z powrotem przedostawały się do wody i organizmów w niej żyjących.

Z powodu kolejnych doniesień dotyczących skutków, do których prowadzi zanieczyszczenie środowiska metalami, zaczęto przeprowadzać badania stężeń metali w organizmach ryb, wypracowano również normy, które powinno spełniać mięso tych zwierząt, odławianych na rzecz przemysłu spożywczego. Do zidentyfikowania źródła zanieczyszczeń stosowano badania charakteryzujące skażenie obszaru, jednakże stężenia metali w wodzie, nawet zanieczyszczonej, są o wiele niższe niż w rybach, nawet kilka rzędów wielkości. Wczesne metody badawcze – używane w latach 60. i 70. ubiegłego wieku – nie były w stanie wykryć takich ilości w powtarzalny i dokładny sposób.



dr hab. Magdalena Bełdowska, prof. UG

Swoje badania koncentruje na obiegu toksycznych metali (zwłaszcza rtęci) w środowisku morskim. Dotyczą one wymiany metali między powietrzem i wodą, a także wodą i osadem. Zajmuje się również biokumulacją i biomagnifikacją pierwiastków w morskim łańcuchu troficznym, począwszy od organizmów planktonowych, a kończąc na ptakach i ssakach morskich. Jest członkiem Komitetu Badań Morza Polskiej Akademii Nauk i przewodniczącą Sekcji Chemii Morza KBM.
magdalena.bełdowska
@ug.edu.pl

Autor z sondą rdzeniową do pobierania osadów dennych

Wstępnie zdecydowano się na analizę osadów dennych i to podejście stosuje się do dzisiaj. Jest ono podstawą istniejących na całym świecie programów monitorujących zmiany ilościowe szkodliwych substancji. Ta metoda nie jest pozbawiona wad, nie uwzględnia metali znajdujących się bezpośrednio w wodzie czy zawieszinie, a to właśnie one mogą trafiać do pelagicznego łańcucha pokarmowego, bezpośrednio akumulując się w rybach.

Nowe metody badań

W 1975 roku amerykański geochemik Edward D. Goldberg zaproponował proste wyjście z sytuacji – badanie organizmów osiadłych, filtrujących wodę. W ten sposób narodził się program International Mussel Watch, w ramach którego rokrocznie na całym świecie są poławiane małże do analizy zawartych w nich zanieczyszczeń. Dotyczy to nie tylko metali, lecz także skażeń organicznych, takich jak pestycydy, polichlorowane bifenyle czy węglowodory wieloaromatyczne.

W latach 80. rozwinęła się spektrofotometria absorpcji i fluorescencji atomowej, a także spektrometria mas, która dołączyła do analiz środowiska w latach 90. Obie metody wymagają jednak spełnienia wielu warunków, by uzyskać precyzyjne i powtarzalne wyniki. Sam sposób pobierania próbek musiał ulec zmianie. Naukowcy w latach 80. nie do końca zdawali sobie sprawę z tego, jak mikrozanieczyszczenia mogą wpłynąć na wynik. Nawet dotknięcie rękawiczką przez moment elementu statku mogło zaburzyć wynik. W analizach pierwiastków śladowych źródłem błędu mógł być nawet talk, którym pudrowano lateksowe rękawiczki. Po wielu próbach i błędach opracowano

specjalne protokoły analityczne, znane pod nazwą „Czyste ręce – brudne ręce”, zgodnie z którymi osoba mająca bezpośredni kontakt z próbką w zasadzie nie dotyka niczego innego. Okazało się także, że naczynia używane do przechowywania próbek w laboratorium muszą być wykonane ze specjalnych materiałów. Na przykład zwykłe szkło laboratoryjne okazało się „pamiętać” poprzednio przygotowywane w nim próbki czy odczynniki, co mogło powodować ich dyfuzję ze ścianek naczyń do badanej próbki. W zależności od badanego analitu używa się najróżniejszych materiałów – niektóre z nich bada się tylko w naczyniach ze specjalnych tworzyw sztucznych (np. teflonu), inne tylko w szkłe borokrzemowym czy kwarcu, a niektóre tylko w naczyniach metalowych, ale wykonanych np. z czystej platyny czy węglików wolframu. Każdy metal analizowany w wodzie ma swoje standardowe metody. Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej (IAEA) czy Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) wypracowała metody i procedury, które są obecnie powszechnie stosowane.

Bałtyk

W latach 80. XX wieku niektóre rejony Bałtyku były uznane za wymierające, przykładem tego jest wewnętrzna część Zatoki Puckiej. Na szczęście z początkiem XXI wieku weszły w życie restrykcje nakazujące oczyszczanie ścieków przemysłowych. Dodatkowo w krajach nadbałtyckich powstały i powstają nowoczesne oczyszczalnie ścieków komunalnych. Duże znaczenie ma również bardziej zrównoważone stosowanie nawozów w rolnictwie. Wszystkie działania tego typu spowodowały, że obecnie znacznie mniej zanieczyszczeń trafia do Morza Bałtyckiego. A wspo-

Pojazd podwodny
do pobierania próbek
osadów dennych



PIOTR BAŁAZY, IO PAN

mniana Zatoka Pucka odrodziła się, powracając tam gatunki, które preferują czyste środowisko.

Mimo wszystkich działań dążących do oczyszczenia Bałtyku problem zanieczyszczenia metalami ciężkimi nadal istnieje. Metale, które w przeszłości z dużym nadmiarem znalazły się w osadach morskich, są tam nadal i powoli przedostają się do wody i organizmów, które tam żyją. Temu procesowi sprzyja ocieplenie klimatu, a dokładnie ocieplenie sezonu późna jesień – zima – wczesna wiosna. Do lat 90. XX wieku w okresie świąt Bożego Narodzenia dochodziło do zlodzenia części Zatoki Puckiej i lód pozostawał do pierwszych dni kalendarzowej wiosny, czyli przez blisko trzy miesiące. Obecnie zima jest na tyle ciepła, że najczęściej w ogóle nie dochodzi do zlodzenia strefy brzegowej południowego Bałtyku lub gdy nawet pojawia się lód, to zalega przez dużo krótszy czas. Kiedy dochodziło do zlodzenia, to procesy biologiczne i chemiczne były zahamowane. Czyli przez trzy miesiące mrozów zanieczyszczenia nie przedostawały się z osadów do wody morskiej i organizmów, dodatkowo organizmy żywe zapadały w letarg. Gdy mamy ciepłą zimę, organizmy mogą nadal się rozwijać i pobierać substancje chemiczne z osadów. Nie robią tego selektywnie – wraz z substancjami odżywczymi pobierają również te toksyczne. Wskutek ocieplenia zatem rośliny i zwierzęta żyjące przy dnie akumulują substancje chemiczne przez dużo dłuższy czas w porównaniu do lat, kiedy zatoka była zlodzona przez trzy miesiące.

W ostatnich latach w styczniu, jeśli jest wystarczająco ciepło, obserwujemy zakwity fitoplanktonu. Zimą ma to szczególnie szkodliwe konsekwencje, ponieważ fitoplankton akumuluje toksyczne pierwiastki uwalniane do atmosfery w wyniku spalania węgla kamiennego (który służy do ogrzewania naszych mieszkań zimą).

Ocieplenie klimatu na naszej szerokości geograficznej jest podwójnie niebezpieczne, ponieważ pierwiastki, które sami wydobyliśmy i wprowadziliśmy do bałtyckich osadów, teraz stopniowo przedostają się znowu do obiegu.

Wkład w badania

Instytut Oceanologii PAN i Wydział Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego zajmują się badaniami metali w środowisku morskim od ponad 40 lat. Początkowo pomiary dotyczyły stężenia metali w poszczególnych elementach środowiska (osadach, organizmach, wodzie, zawiesinie), następnie zostały rozszerzone o badanie specjacji, czyli występowania metali w ich poszczególnych formach fizyczno-chemicznych, i procesów prowadzących do przemian tych form. Obecnie tematyka prac obejmuje także wpływ zmian klimatu na powrót metali z zanieczyszczonych osadów dennych i obiektów niebezpiecznych wprowadzonych do morza przez człowieka do obiegu



JACEK BELDOWSKI, IO PAN

Osady dennie po pobraniu na pokładzie statku badawczego

w przyrodzie. Dotyczą już nie tylko Bałtyku, lecz także innych obszarów morskich, w tym Arktyki i Antarktyki. Stosowane metody obejmują wiele metod spektroskopowych, a przygotowanie próbek uwzględnia najnowsze wytyczne dla analiz śladowych zawartych w procedurach US EPA i IAEA. Pobieranie próbek odbywa się precyzyjnie z zastosowaniem zdalnie sterowanych pojazdów podwodnych i systemów czystego pobierania próbek wody z rozdzielczością sięgającą pojedynczych centymetrów głębokości.

Mimo ogromnego postępu w ochronie środowiska problem metali w morzu nie znika. Polskie badania przyczyniają się do lepszego zrozumienia zachodzących procesów i rozwijania przyszłych rozwiązań. ■

FINANSOWANIE

Badania przedstawione w artykule pochodzą częściowo z programu MARTERA EROVMUS, sfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Chcesz wiedzieć więcej?

Beldowski J., *Broń chemiczna w Morzu Bałtyckim*, histmag.org/Mowia-Wieki-012015-10541

Beldowski J., Beldowska M., *Niebezpieczeństwo w głębin – co wiemy o zanieczyszczeniu Bałtyku*, w: M. Nakonieczny, P. Migula (red.), *Problemy środowiska i jego ochrony*, 2008.

Kruszewicz A., Pawlikowska J., *Planeta Bałtyk*, 2021.