I. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

SUMMARY IN POLISH

Polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny i dibenzofurany i ich prekursory (PCDD/F) – triklosan (TCS) i pentachlorofenol (PCP), stanowią grupę związków trwałych i wysoce toksycznych, rozproszonych w śladowych stężeniach we wszystkich elementach środowiska - tzw. *multimedia pollutants* oraz łatwo przenoszonych drogą powietrzną na dalekie odległości. Grupa tych substancji jest przedmiotem zainteresowania naukowców różnych specjalizacji od chemii środowiskowej po nauki medyczne. Pomimo ratyfikowanych przez wiele państw międzynarodowych konwencji, mających na celu redukcję ich emisji, stan środowiska nie ulega w tym przypadku znaczącej poprawie, co można łączyć ze stale rosnącą produkcją chloru na świecie. PCDD/F nie są celowo produkowane, a dostają się się do środowiska w sposób nieintencjonalny jako zanieczyszczenia śladowe w procesach termicznych i wielu reakcjach ubocznych w środowisku (Niemirycz i in. 2016, Wielgosiński 2009). Istotnym źródłem są także procesy biochemicznej transformacji ich prekursorów - substancji, które występują lub tworzą się w pierwszym stadium procesu chemicznego, pełniąc rolę substratu. Należą do nich wybrane do badań w niniejszej rozprawie doktorskiej: pentachlorofenol - objęty od 2015 roku wytycznymi Konwencji Sztoklomskiej oraz triklosan, którego nieregulowane prawnie stosowanie w preparatach kosmetycznych czy środkach dezynfekujących zaczyna wzbudzać zainteresowanie toksykologów. Triklosan jest substancją, w której wykazano *in vitro* i *in vivo* aktywność estrogenną, antyestrogenną, androgenną i przeciwtarczycową ze szczególnym naciskiem na jego aktywność endokrynną w organizmach wodnych (Mincewicz 2019, Schiffer i in. 2014, Harry i Fair 2013, Wallet i in. 2013).

Rozpoznanie procesów przemieszczania się polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn i dibenzofuranów oraz ich prekursorów jest szczególnie istotne w poddanych silnej antropopresji rejonach estuaryjnych ekosystemów mórz śródkontynentanych, charakteryzujących się małą dynamiką wymiany wód z oceanem oraz regionami dna akumulacyjnego z czasową, bądź stałą hypoksją i anoksją. Przykładem takiego zbiornika jest Basen Gdański, którego uwarunkowania hydromorfologiczne odpowiadają za ograniczone możliwości jego samooczyszczania, a morfolitologia dna morskiego może wpływać na kumulację zanieczyszczeń na dnie zbiornika.

Jednokierunkowa ocena stanu zanieczyszczenia środowiska, oparta jedynie na wynikach stężeń wybranych ksenobiotyków jest niewystarczająca. Holistyczna ocena zakładająca zastosowanie połączonych metod chemicznych, biologicznych i matematycznych, umożliwia uzyskanie bardziej kompleksowej wiedzy dotyczącej migracji PCDD/F i ich pochodnych w środowisku naturalnym oraz ich wpływu na organizmy. Dlatego też głównym celem pracy było poznanie czynników kształtujących proces dopływu oraz kumulacji triklosanu i pentachlorofenolu, prekursorów polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn i dibenzofuranów w środowisku przyujściowym rzecznym i morskim w układzie *osady denne - woda – organizmy,*

z wykorzystaniem opracowanych, nowych procedur analitycznych triklosanu i pentachlorofenolu w osadach dennych (wysokosprawna chromatografia cieczowa), metod bioanalitycznych (test Microtox®) oraz technik chemoinformatycznych (EPISuite™, model KOCWIN) w celu kompleksowej oceny zagrożenia ekosystemu bentosowego Basenu Gdańskiego tymi substancjami, w nawiązaniu do literaturowych parametrów ekotoksykologicznych.

Opracowane procedury analityczne oznaczania triklosanu i pentachlorofenonlu, umożliwiły właściwe rozpoznanie stopnia zanieczyszczenia nimi osadów dennych Basenu Gdańskiego. Potwierdzono, że czynnikami wpływającymi na zmienność przestrzenną występowania tych substancji są przed wszystkim właściwości sorpcyjne osadów dennych jak również charakterystyczne uwarunkowania morfolitologiczne dna morskiego. Badania biologiczno-chemiczne, uzupełnione o uzyskane *in silico* w układzie *osady denne – woda - organizmy*, przeprowadzone w specyficznym obszarze Basenu Gdańskiego - Klapowiska Gdańsk, uprawniają do stwierdzenia, że składowany tam urobek czerpalny stanowi zagrożenie ekosystemu bentosowego.

Analiza rozkładu stężeń TCS i PCP na różnej głębokości osadów dennych z rejonu Głębi Gdańskiej wykazała zmienność podobną do obserwowanej dla odpowiadających im kongenerów PCDD/F – tetrachlorodibenzofuranu (TCDF) i heptachlorodibenzofuranu (HpCDF), co sugerować może przemiany biochemiczne prekursorów w osadach dennych Basenu Gdańskiego jako potencjalne źródło PCDD/F w tym rejonie. Ze względu na stwierdzone, maksymalne stężenia obu związków TCS i PCP w warstwie powierzchniowej osadów, wskazujące na ich stały dopływ do środowiska, oszacowano średni roczny ładunek PCP dopływający Wisłą do Basenu Gdańskiego.

Ocena stanu zanieczyszczenia środowiska Basenu Gdańskiego prekursorami PCDD/F, wykazała niebezpieczne przekroczenie poziomów stężeń TCS w osadach dennych całego badanego obszaru oraz znaczne przekroczenie stężeń PCP w 50% badanych próbek osadów dennych. Wskaźniki jakości analizowanych wód rzecznych i morskich obliczone na podstawie wytycznych Ramowej Dyrektywy Wodnej *(2000/60/EC)* dotyczących stężeń PCP zostały przekroczone dwu-trzykrotnie, odpowiednio w wodach Zatoki Gdańskiej i Wisły. Wykorzystanie metod *in silico* do oceny ekspozycji *Sadurii entomon L.(Isopoda, Crustacea)* na TCS w fazie wodnej wykazało, że jego stężenia w badanym rejonie są alarmująco wysokie, zwłaszcza roważając *S. entomon L.* jako istotny składnik diety zagrożonego wskutek feminizacji dorsza atlantyckiego (*Gadus morhua*). W nawiązaniu do badań (Yeh i in. 2017, Weatherly i Goose 2017) potwierdzających toksyczne oddziaływanie TCS na układ endokrynny ichtiofauny morskiej konieczne jest uzupełnienie wiedzy w zakresie ewentualnej biomagnifikacji oraz biochemicznych przemian prekursorów w PCDD/F w osadach dennych i organizmach. Ważne jest także zalecenie rutynowych badań monitoringowych, na przykład w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska, zmierzających do ustanowienia właściwych regulacji prawnych.