

Michał Czub

„*Effects of seadumped chemical warfare on Baltic Sea ecosystem*”
 (“*Wpływ zatopionej broni chemicznej na ekosystem Morza Bałtyckiego*”)

Stan wiedzy z połowy XX wieku pozwalał zakładać, że zatopianie skutecznie rozwiązuje i neutralizuje problem BST. Wynikało to z poszlakowych informacji o słabej rozpuszczalności w wodzie tych, w większości, ciał stałych i cieczy. Wiadomo było także, że część z nich ulega gwałtownej hydrolizie. W samym tylko Morzu Bałtyckim zatopiono przynajmniej 40 000 ton broni chemicznej zawierającej nawet 15 000 ton Bojowych Środków Trujących. Przewidywano, że metalowe pojemniki, pociski i bomby zaczną przeciekać w wyniku korozji nie wcześniej niż po 70. latach. W projektach naukowych po 2005 roku potwierdzona została obecność broni chemicznej na dnie Głębi Bornholmskiej, zarówno w postaci prawie nienaruszonych, jak i niemal całkowicie skorodowanych obiektów. Wykryto także po raz pierwszy BST w próbkach osadów z miejsc zatopiania.

Przyjąłem hipotezę, iż zatopiona broń chemiczna implikuje negatywne skutki na ożywione elementy ekosystemu Morza Bałtyckiego. Aby ją zweryfikować, w pierwszej kolejności opisałem biotop oraz stwierdziłem jaki jest stan ilościowy oraz jakościowy biocenozy na obszarach zatopiania. Następnie przeprowadziłem laboratoryjną kategoryzację zagrożeń płynących z przedostawania się do środowiska iperytu siarkowego oraz arsenowego BST – Clark’a I na odpowiednio dobranym organizmie modelowym.

Oficjalne granice składowisk broni chemicznej w Morzu Bałtyckim pokrywają się z granicami „pustyń tlenowych”, co sugerować mogłoby zerową bądź znikomą, aktywność biologiczną w sąsiedztwie zatopionych obiektów. Nadrzędnym celem mojego doktoratu była weryfikacja tej tezy poprzez zaprojektowanie i przeprowadzenie pierwszego na tych obszarach szczegółowego i całościowego opisu habitatów. Dzięki monitoringowi, który prowadziłem w latach 2012-2017, stwierdziłem, iż w typowych warunkach składowiska broni chemicznej na obszarach głębi bałtyckich charakteryzują się całkowitym brakiem występowania organizmów makrozoobentosowych. W grudniu 2014 roku miał miejsce trzeci co do wielkości zarejestrowany wlew z Morza Północnego. Udowodniłem, że zbiorowiska organizmów bentosowych obszarów podwodne składowiska broni chemicznej w Morzu Bałtyckim, w wyniku oddziaływania tego okresowego zjawiska ulegają tymczasowej jakościowej i ilościowej odbudowie. Niezależnie od warunków tlenowych, przez cały okres monitoringu, przy pomocy systemu kamer ROV, udało mi się również stwierdzić sporadyczną obecność dwóch gatunków ryb: dorsza atlantyckiego (*Gadus morhua*) oraz storni (*Platichthys flesus*) w sąsiedztwie zatopionych obiektów.

O ile toksyczne właściwości BST dla ludzi i organizmów lądowych zostały poznane w wyniku przeprowadzenia wielu jawnych i niejawnych eksperymentów w laboratoriach wojskowych, zakładano, że wiele z tych związków ulegnie w środowisku wodnym neutralizacji. Wyraźną lukę w stanie naszej wiedzy stanowił zatem brak informacji na temat ich toksyczności w wodzie, a jej uzupełnienie stało się jednym z celów mojej pracy.

Udało mi się udowodnić, że mimo swoich hydrofobowych właściwości, chemicznie rozpuszczony w acetonie iperyt siarkowy jest toksyczny dla *Daphnia magna*, z 48h EC₅₀ na poziomie $8.9 \pm 0.5 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$. Ponadto, w stężeniu $47.3 \pm 2.8 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$, związek ten powodował permanentną immobilizację całej badanej kohorty już po 15 sekundach od ekspozycji. O ile bezpośredni produkt hydrolizy iperytu siarkowego, czyli tioglikol jest nietoksyczny, o tyle dwa z przebadanych przeze mnie produktów jego degradacji wykazały znacznie silniejsze toksyczne właściwości od związku macierzystego. 1,2,5-tritiepan (bardzo toksyczny) oraz 1,4,5-oxiditiepan (toksyczny) okazały się być kolejno $10 \times$ i $4 \times$ bardziej toksyczne od iperytu siarkowego. Co ważniejsze, stwierdziłem, iż wartości progów toksyczności obu tych związków są zbliżone do wykrywanych stężeń w osadach i wodach porowych osadów Morza Bałtyckiego. Proces zatopienia BST w morzach nie może być zatem uznany za ich neutralizację ani tym bardziej nie jest neutralny dla biocenozy.

Kolejnym celem mojej pracy doktorskiej było przeprowadzenie serii testów z wykorzystaniem *D. magna*, tym razem w kontekście dłuższej niż 48 godzin ekspozycji na działanie difenylochloorarsyny – Clark’a I. Dostępne raporty szacują jego zatopioną w tym akwenie ilość na około 1 500 ton.

W wyniku przeprowadzenia 21-dniowego testu OECD, w którym mierzyłem zmianę dzietności *D. magna* w efekcie ekspozycji na Clark'a I, udało mi się oszacować chroniczne EC_{50} tego związku na poziomie $8.9 \pm 0.5 \mu\text{g} \times \text{L}^{-1}$. W prezentowanej pracy stwierdziliśmy, że subletalne stężenia Clark'a I powodują zmiany najważniejszych dla wioślarek planktonowych parametrów historii życia (płodności, wielkości ciała, tempa wzrostu osobnika) oraz tempa wzrostu populacji. W przyszłych ocenach zagrożenia wywieranego przez arsenopochodne BST na populacje organizmów zasiedlających skażone akweny należy więc uwzględnić te efekty. Odkryciem jest także fakt, że po ekspozycji na difenylochloroarsynę skład izotopów azotu w ciele wioślarek uległ zmianie. Odkrycie to może być w przyszłości załącznikiem opracowania nowego, a zarazem tak potrzebnego wskaźnika ekspozycji organizmów na to konkretne zanieczyszczenie środowiska. Stwierdziliśmy ponadto, że wioślarki różnią się interklonalnie pod względem wrażliwości na toksyczne działanie Clark I, co może sprzyjać wykształceniu adaptacji pozwalających na utrzymywanie się różnych populacji w skażonych akwenach.

Oznaczać to może lokalne występowanie w wodach porowych stężeń wyższych niż ostre i chroniczne *D. magna* EC_{50} , które wpływać mogą na tempo i skuteczność rekolonizacji tych obszarów przez meiofaunę i makrofaunę podczas kolejnych wlewów. Twierdzenie to opieram o wykorzystanie przeze mnie w badaniach specyficznego klonu *D. magna*, pochodzącego z niemieckiego jeziora Grosser Binnensee. W jeziorze tym odnotowuje się intruzje wód z Morza Bałtyckiego, przez co klon DMB posiada pewne przystosowania do okresowego przebywania w wyższym zasoleniu. Oznacza to, że uzyskane wyniki, mogą korespondować z potencjalną odpowiedzią gatunków typowo morskich, zwłaszcza skorupiaków wchodzących w skład meiofauny.

Prezentowana w tej rozprawie kombinacja prac terenowych i badań laboratoryjnych skupiających się na badaniach podstawowych w zakresie problematyki zatopionej broni chemicznej przedstawia szereg nowych informacji, niedostępnych wcześniej dla świata nauki. Jest ona także częścią szeroko zakrojonej aktualizacji stanu wiedzy, za którą odpowiedzialni są naukowcy pracujący w projektach CHEMSEA, MODUM i DAIMON. Oznacza to, że wiele wniosków ze wcześniejszych założeń i opracowań sprzed 2005 roku wymaga rewizji. Warto także podkreślić, że trzy opisywane przeze mnie składowiska stanowią światowy poligon badawczy dla problematyki zatopionej broni chemicznej. W dodatku, prezentowane i przytaczane obserwacje miały miejsce na obszarze akwenu już wcześniej znajdującego się pod silną antropopresją. Prezentowane wyniki mogą się zatem przekładać na potencjalne obserwacje na obszarach poza jego granicami.