

Edeltrauda Helios-Rybicka\*, Magdalena Kuźniakowska\*, Agnieszka Gruszecka\*

## Zanieczyszczenie chromem Jeziora Rożnowskiego

### 1. Wstęp

Jezioro Rożnowskie należy do grupy największych zbiorników retencyjnych w Polsce. Rzeka Dunajec, na której powstało jezioro, jest odbiornikiem zanieczyszczeń z mniejszych rzek i potoków, będących jej dopływami, które stanowią miejsce zrzutu zarówno ścieków przemysłowych, jak i komunalnych. Jezioro Rożnowskie leży w południowej Polsce w województwie małopolskim. Zbiornik Rożnów powstał w wyniku przegrodzenia doliny Dunajca zaporą. Ma kształt nieregularny, uwarunkowany morfologią doliny, a jego długość w zależności od stanu wody wynosi 18–20 km. Całkowita powierzchnia jeziora wynosi od 16 do 20 km<sup>2</sup> [12]. Obecnie jego pojemność nie przekracza 165 mln m<sup>3</sup>, gdyż zbiornik ten w ciągu 60 lat istnienia uległ znacznemu zamuleniu.

Wśród zanieczyszczeń metale ciężkie należą do najbardziej trwałych. Wprowadzone do środowiska nie mogą być z niego wyeliminowane, a ich ilości nie można zmniejszyć [9]. Zawartość metali w poszczególnych komponentach zbiorników wodnych zmniejsza się zgodnie z szeregiem [1]:

zawiesina > osad > woda.

Chrom należy do grupy metali ciężkich i jest obecny we wszystkich komponentach środowiska przyrodniczego (tab. 1). Pierwiastek ten został wybrany do badań ze względu na znaczną ilość zakładów garbarskich działających na terenie zlewni Dunajca. Znajduje się tu ponad 100 zakładów posiadających zezwolenia na odprowadzanie ścieków garbarskich oraz niewiadoma liczba zakładów nie ujętych w ewidencji. Szacuje się, że faktyczna ich liczba może być kilkakrotnie wyższa. Z procesu garbowania skór Cr uwalnia się do środowiska w wyniku zrzutu nieoczyszczonych ścieków garbarskich bezpośrednio do odbiornika, a także nieodpowiedniego składowania odpadów i osadów ściekowych [14].

---

\* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska

Tabela 1. Chrom w systemach wodnych

Podstawowe informacje	Chrom w systemie wodnym		Szkodliwość
	Cr <sup>+3</sup>	Cr <sup>+6</sup>	
<p><b>główne minerały</b> [6, 2]:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- chromit FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></li> <li>- kroit PbCrO<sub>4</sub></li> <li>- uwarowit Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></li> <li>- ochra chromowa Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>- chromityt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×2Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>- w odpadach chemicznych magnesiochromit żelazowy (Mg, Fe)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [10]</li> </ul> <p><b>w środowisku:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cr<sup>+2</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Cr<sup>+6</sup></li> </ul> <p><b>zastosowanie:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- przemysł metalurgiczny, chemiczny, fotograficzny</li> <li>- przemysł wyrobów ogniotrwałych, graficzny, garbarski</li> </ul>	<p><b>w wodach:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- słabo rozpuszczalny</li> <li>- dominuje w warunkach redukcyjnych (głównie jako Cr(OH)<sub>3</sub>)</li> <li>- przy odczynie od neutralnego do zasadowego łatwo ulega strącaniu</li> <li>- przy odczynie od neutralnego do lekko kwaśnego ulega adsorpcji</li> <li>- łatwo i trwale adsorbowany przez: wodorotlenki Fe i Mn, minerały ilaste, zeolity, gleby, torfy [2]</li> </ul> <p><b>w osadach:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- występuje głównie jako nierozpuszczalne tlenki</li> <li>- niemobilny i nie uwalnia się w warunkach beztlenowych</li> <li>- w warunkach tlenowych i obecności tlenku Mn może nastąpić utlenianie i uwalnianie jako Cr(VI)</li> <li>- silnie związany z cząstkami osadu: <ul style="list-style-type: none"> <li>• osady niezanieczyszczone &lt; 0,1 mg/g s.m.</li> <li>• osady zanieczyszczone &gt; 1300 mg/kg [14]</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- duża rozpuszczalność</li> <li>- dominuje w warunkach utleniających</li> <li>- przy stężeniach &lt; 500 mg/dm<sup>3</sup> występuje głównie w postaci HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> i HCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></li> <li>- ulega słabej adsorpcji</li> <li>- redukowany do Cr(III) w obecności Fe(II) lub rozpuszczalnych substancji organicznych, następnie ulega strącaniu</li> <li>- ulega sorpcji głównie na tlenkach, wodorotlenkach i tlenowodorotlenkach Fe, Al, węglach aktywnych, zeolitach [2]</li> </ul>	<p><b>Cr<sup>+6</sup></b></p> <p>ze względu na rozpuszczalność i silne właściwości utleniające oraz zdolność przenikania przez błony komórkowe uważany jest za bardziej biodostępny i powodujący efekty toksyczne, mutagenne, kancerogenne; należy do związków o udowodnionej kancerogenności [14]</p> <p><b>Cr<sup>+3</sup></b></p> <p>zazwyczaj występuje w formie nierozpuszczalnej, ale obecność organicznych ligandów może zwiększać jego rozpuszczalność i biodostępność [14]</p>

Celem badań było określenie stanu zanieczyszczenia chromem osadów, zawiesiny i wód Jeziora Rożnowskiego. Większość metali ciężkich po dostaniu się do wód powierzchniowych ulega kumulacji w osadach dennych. Pomimo to procesy chemiczne i biochemiczne zachodzące w osadach mogą powodować ich mobilizację. Rzeka Dunajec jest miejscem poboru wody dla wielu mniejszych i większych miast, zarówno poniżej, jak i powyżej zbiornika, a sam zbiornik jest wykorzystywany do celów turystycznych, rekreacyjnych oraz wędkarsko-rybackich. Informacje z prowadzonych badań stanu czystości Jeziora Rożnowskiego pozwalają także na ogólną ocenę stanu wód zlewni Dunajca.

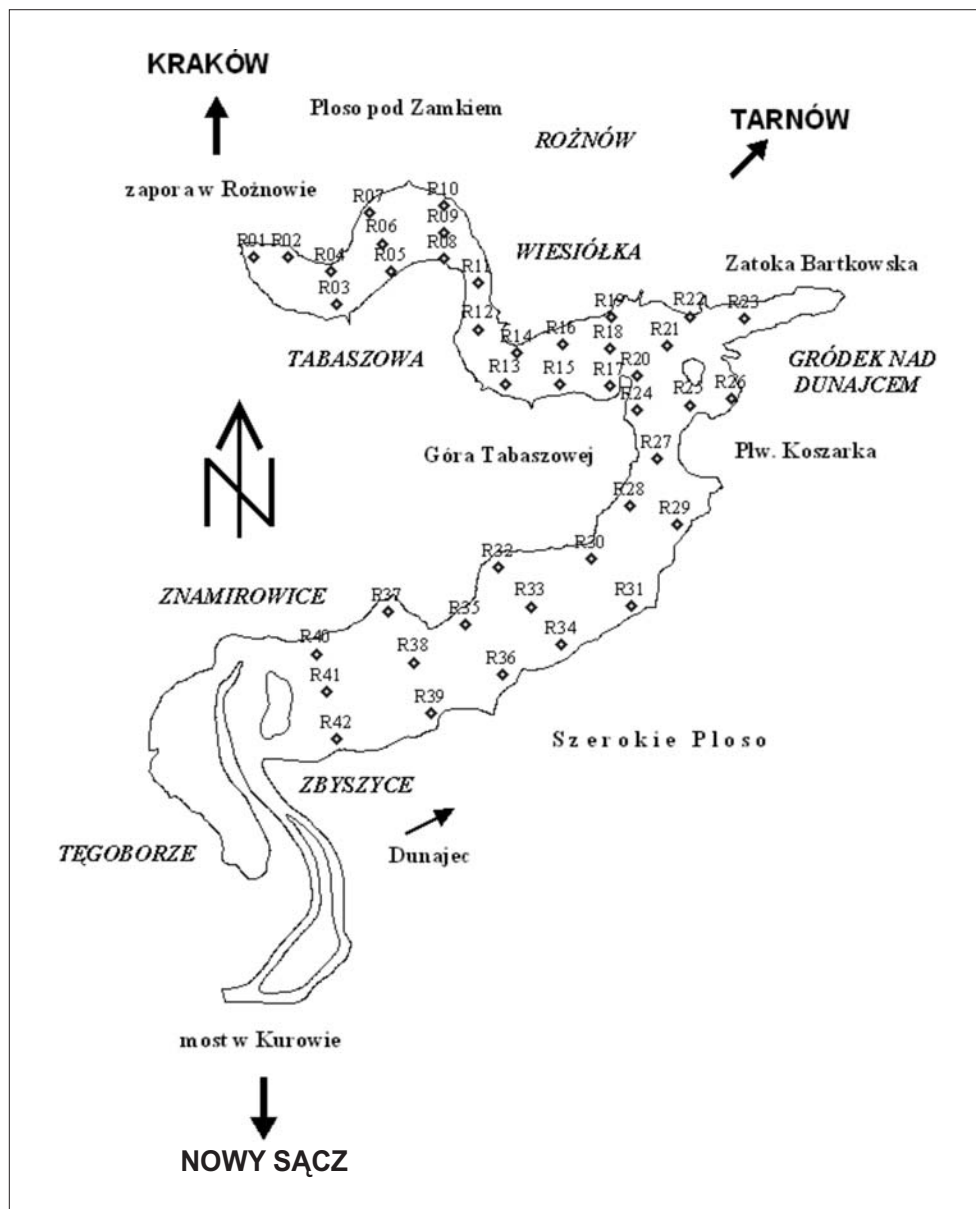
## 2. Pobór próbek i metodyka badań

Pracami badawczymi objęto Jezioro Rożnowskie od zapory w Rożnowie do miejscowości Znamierowice – Tęgorborze. Opróbowanie jeziora miało miejsce w dniach 10 i 11 lipca 2003 roku. Z łodzi motorowej, udostępnionej przez zakład Energetyki Wodnej „Rożnów”, pobrano 42 próbki osadu dennego oraz 42 próbki wody wraz z zawiesiną (plus 9 próbek dublowanych). Niski stan wód uniemożliwił wpłynięcie na południową część zbiornika. Materiały do badań pobrano wzdłuż przekrojów poprzecznych oddalonych od siebie o około 1000 m. Miejsca poboru próbek w przekrojach były oddalone od siebie o około 500 m (1–3 próbek) (rys. 1). Próbki osadu pobrano przy użyciu próbnika Nurek-1 firmy Mera Błonie Gdańsk. Próbki wody wraz z zawiesiną pobrano około 1 m nad dnem za pomocą próbnika Toń-2 firmy Mera Błonie Gdańsk do plastikowych pojemników o objętości 2 litrów. Bezpośrednio w terenie pomierzono podstawowe parametry fizykochemiczne osadu oraz wody wraz z zawiesiną.

Po przewiezieniu do laboratorium próbki osadu rozdzielono na frakcje poniżej i powyżej 63  $\mu\text{m}$ . Próbki wody wraz z zawiesiną przefiltrowano przez filtry membranowe o wielkości porów 0,45  $\mu\text{m}$ , które następnie wykorzystano do badań zawiesiny. Po przefiltrowaniu sączki suszono, a następnie przygotowano do rozkładu. Ekstrakcji chromu z próbek osadu oraz zawiesiny dokonano za pomocą wody królewskiej (zmodyfikowana norma DIN 38414, część 7 [13]). Rozkładu próbek dokonano w mineralizatorze mikrofalowym wg zmodyfikowanej metody SW 3051 EPA w wersji bez regulacji temperatury [5].

Stężenie chromu w otrzymanych próbkach oznaczono za pomocą spektrometru masowego z plazmą indukcyjnie wzbudzoną (ICP-MS, typ HP 4500). Granica oznaczalności aparatu wynosiła 0,010  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

W celu eliminacji ewentualnych zanieczyszczeń odczynników chemicznych wykonano próbę referencyjną (stanowiły ją odczynniki i filtr + odczynniki).



Rys. 1. Miejsca opróbowania wód i osadów dennych Jeziora Rożnowskiego.

Aby sprawdzić dokładność pomiaru, oznaczono zawartość chromu w referencyjnym materiale Reference Lake Sediment LKSD-4 pochodzącym z Canada Centre for Mineral and Energy Technology 555 Booth St., Ottawa, Ontario K1A 0G1 oraz w materiale rzeczonym SRM 1643d.

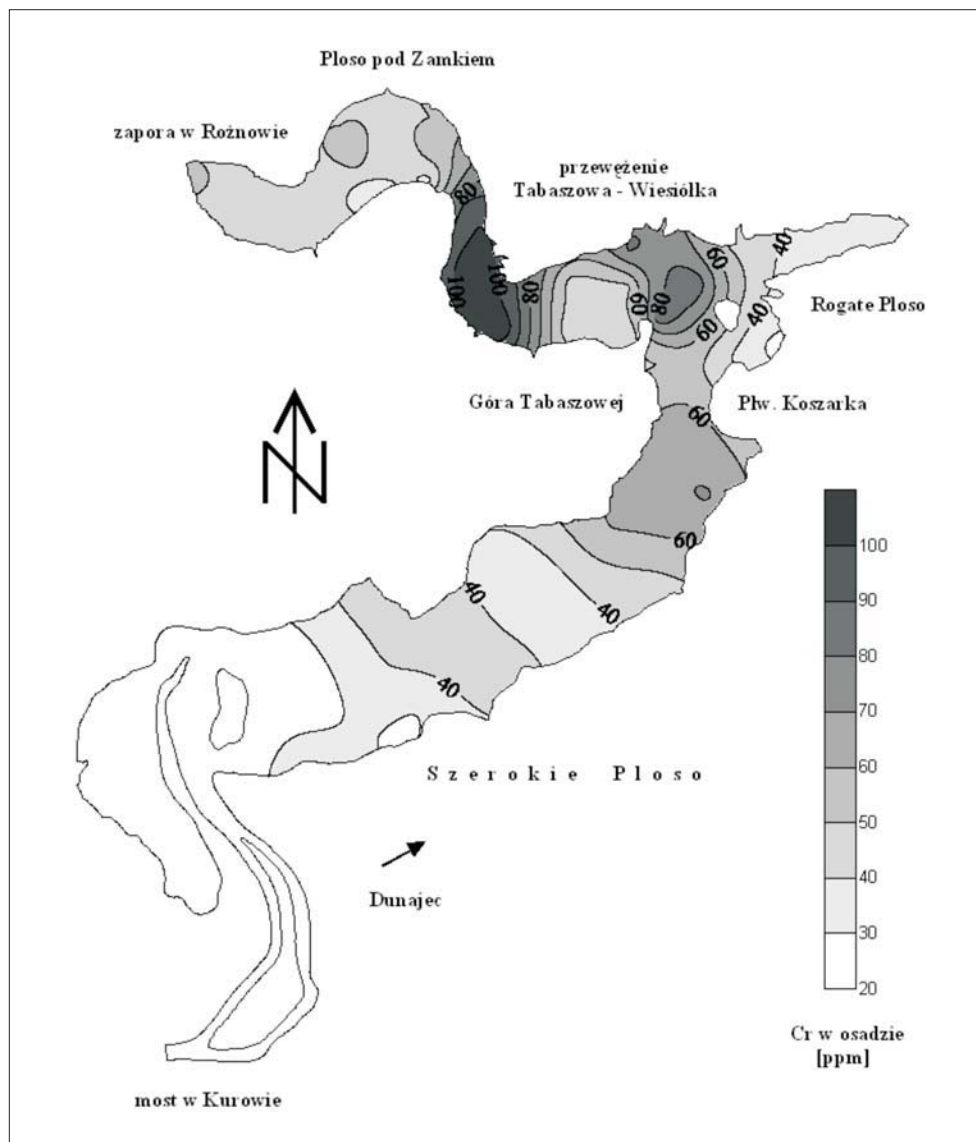
### 3. Omówienie wyników badań

W wyniku przeprowadzonych analiz otrzymano zawartości chromu w próbkach osadu, wody i zawiesiny. Parametry statystyczne otrzymanych wyników przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Parametry statystyczne otrzymanych zawartości Cr w osadzie [mg/kg], zawieszynie [mg/kg] i wodzie [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ] Jeziora Rożnowskiego

Parametry statystyczne	Osad	Zawiesina	Woda
liczba próbek	42	42	42
minimum	21	13	0,013
maksimum	107	99	0,464
średnia arytmetyczna	53	60	0,124
średnia geometryczna	49	54	0,082
mediana	47	65	0,069
odchylenie standardowe	22	22	0,122
współczynnik zmienności [%]	41,5	36,7	98,4

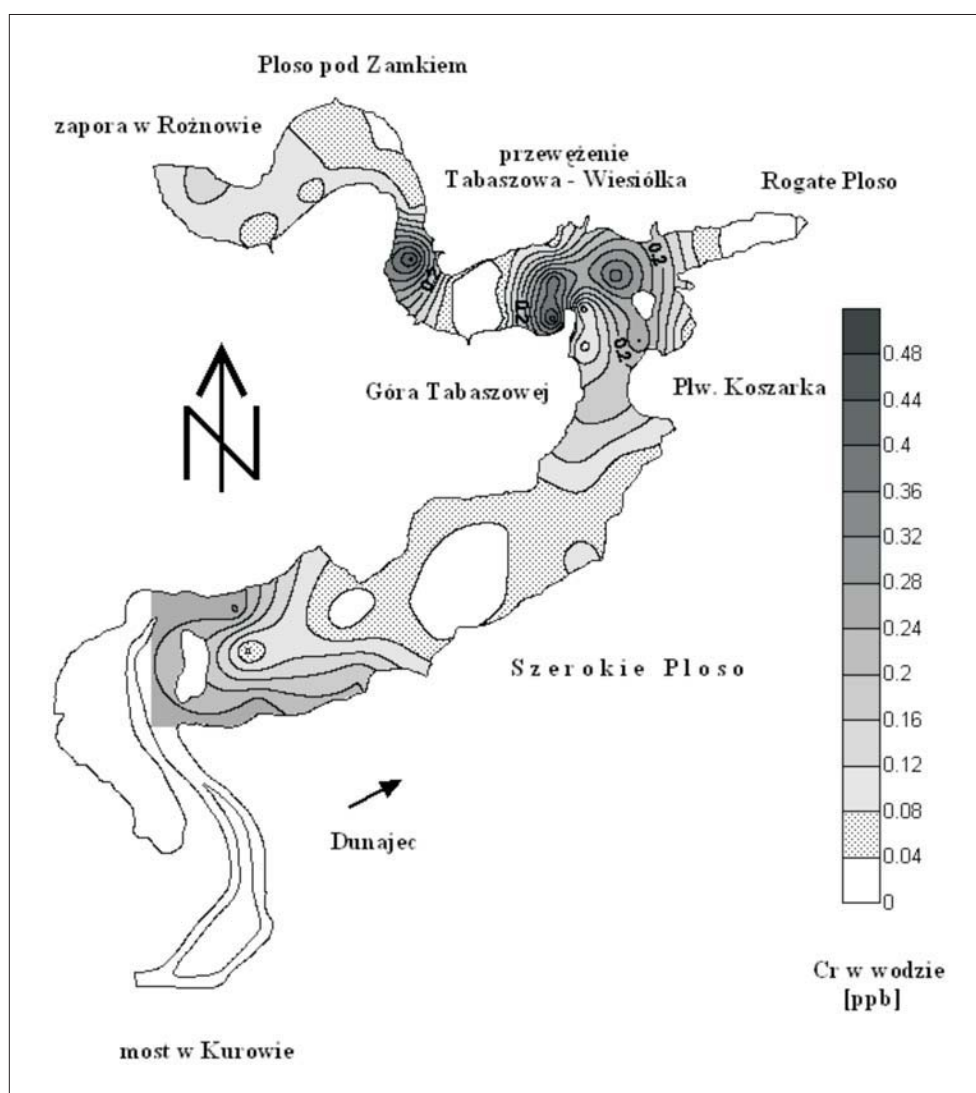
Zawartość chromu w osadzie mieściła się w przedziale od 21 do 107 mg/kg. Średnie stężenie chromu w badanej populacji próbek wynosiło 53 mg/kg. Zawartość chromu w osadzie wykazywała dość znaczne zróżnicowanie. Najwyższe zawartości tego pierwiastka zaobserwowano w trzech obszarach Jeziora Rożnowskiego. Podążając w kierunku zapory, pierwsze maksimum zawartości chromu, zaobserwowano na obszarze Szerokiego Plosa, w jego końcowym fragmencie, przed przewężeniem między stokami Góry Tabaszowej a półwyspem Koszarka (65 mg/kg, 67 mg/kg, 71 mg/kg). Drugi obszar obejmuje część Rogatego Plosa na północny zachód od wyspy Grodzisko (81 mg/kg, 86 mg/kg, 87 mg/kg). Najwyższe zawartości chromu stwierdzono w próbkach osadu w przewężeniu pomiędzy Tabaszową a Wiesiołką (99 mg/kg, 107 mg/kg, 107 mg/kg, 90 mg/kg), gdzie jezioro ma najmniejszą szerokość. Rozkład stężenia Cr w osadach Jeziora Rożnowskiego obrazuje rysunek 2. Na całym lewym brzegu przewężenia znajdują się ujścia potoków, które mogą stanowić potencjalne źródło podwyższonych zawartości badanego pierwiastka. Wraz z ich wodami mogą być transportowane zanieczyszczenia zawierające chrom, który w wyniku spadku prędkości przepływu wody oraz zmiany warunków fizykochemicznych po ujściu wód do jeziora może przechodzić do osadu. Najniższe zawartości Cr w osadzie odnotowano w zachodniej (początkowej) części Szerokiego Plosa, na wysokości miejscowości Znamirówce – Zbyszyce. Zawartości chromu na tym obszarze wynosiły 22 mg/kg i 21 mg/kg.



Rys. 2. Przestrzenne rozmieszczenie chromu w osadach Jeziora Rożnowskiego;  
[ppm] = [mg/kg]

Stężenia chromu w próbkach zawiesiny wykazują zróżnicowanie i mieszczą się w zakresie od 13 mg/kg (próbka pobrana w Zatoce Bartkowskiej) do 99 mg/kg (w część przewężenia między Tabaszową a Wiesiołką). Średnia zawartość chromu w próbkach zawiesiny wynosiła 60 mg/kg, natomiast zawartość tego pierwiastka w większości badanych próbek mieściła się w przedziale 60÷80 mg/kg.

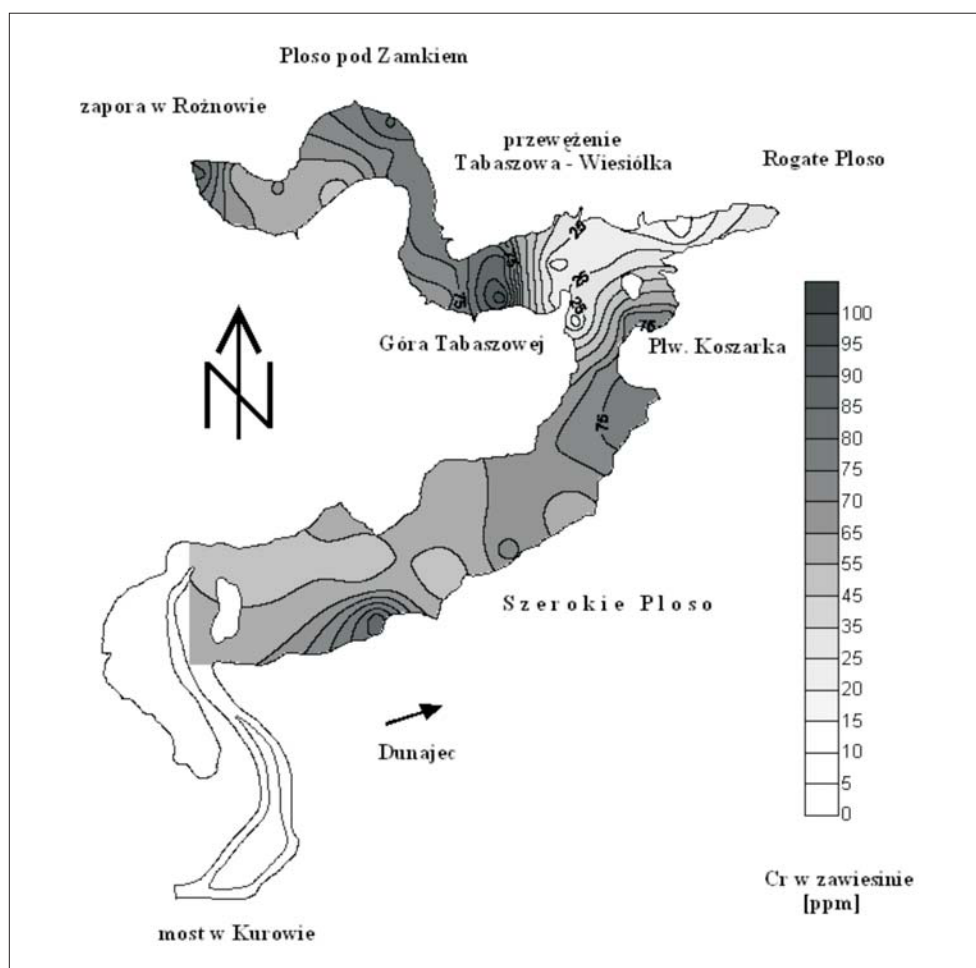
Stężenie chromu w badanych próbkach wody występowało na stosunkowo niskim poziomie. Zawierało się w przedziale  $0,013 \div 0,464 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a średnia wartość wynosiła  $0,124 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Najwyższe zawartości chromu w wodzie stwierdzono na przewężeniu Tabaszowa - Wiesiółka ( $0,451 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) oraz w środkowej części zbiornika na obszarze Rogatego Plosa, na północny zachód od wyspy Grodzisko ( $0,39 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,464 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,392 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) (rys. 3).



Rys. 3. Przestrzenne rozmieszczenie chromu w wodach Jeziora Rożnowskiego; [ppb] =  $[\mu\text{g}/\text{dm}^3]$



W rejonie tym stwierdzono także jedne z najniższych zawartości chromu w zawieszinie (rys. 4). Obszar ten znajduje się pomiędzy wyspą Grodzisko a dość daleko wysuniętym w jezioro półwyspem Patelnia. Uwarunkowania te wpływają na kierunek i prędkość przepływu Dunajca. W tym miejscu jezioro gwałtownie zakręca na zachód (prawie o  $90^\circ$ ), co może powodować spadek prędkości przepływu wody oraz zmniejszenie jej energii nośnej. Może to przyczynić się do przechodzenia zasorbowanego na cząstkach zawiesziny Cr do osadu w wyniku sedymentacji drobnych cząstek niesionych z wodą. Świadczy o tym stosunkowo niska gęstość zawiesziny na tym obszarze oraz jedne z najwyższych stwierdzonych stężeń Cr w osadzie.



Rys. 4. Przestrzenne rozmieszczenie chromu w zawieszinie Jeziora Rożnowskiego; [ppm] = [mg/kg]



Znaczne zawartości chromu w wodzie ( $0,285 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,26 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,198 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) i zawiesinie zaobserwowano także na obszarze Szerokiego Płosa, przed przewężeniem między stokami Góry Tabaszowej a półwyspem Koszarka. Jest to pierwsze przewężenie, jakie napotyka Dunajec po rozszerzeniu się w jezioro, dlatego może tu następować spadek prędkości przepływu wody.

Na wspomnianych obszarach występują dosyć podobne warunki pH (obojętne) i Eh (warunki utleniające w wodzie i redukcyjne w osadzie). Nie zaobserwowano zależności pomiędzy zawartością chromu w zawiesinie a jej gęstością. Ogólnie miejsca o wyższym stężeniu zawiesiny charakteryzują się występowaniem niskich zawartości chromu w wodzie.

W celu określenia zależności stężenia Cr pomiędzy komponentami, obliczono współczynniki korelacji. Zaobserwowano korelację odwrotną w przypadku zależności pomiędzy zawartością chromu w zawiesinie a zawartością chromu w wodzie (współczynnik korelacji  $r = -0,31$ ). Nie stwierdzono korelacji pomiędzy zawartością chromu w zawiesinie a jej gęstością ( $r = -0,05$ ) oraz pomiędzy zawartością Cr w osadzie i wodzie ( $r = -0,03$ ).

W celu określenia jakości uzyskanych wyników powinna zostać wykonana kontrola ich precyzji np. przy wykorzystaniu programu ROBCOOP3, który wykorzystuje do analizy test Robust. Ta metoda oceny badań wymaga pobrania minimum 11 par próbek (normalna i dublowana) i wykonania dwukrotnej analizy każdej próbki [15]. Ze względu na fakt, że w momencie opróbowywania stan wody w Jeziorze Rożnowskim nie pozwolił na pobranie próbek ze wszystkich punktów założonych na siatce opróbowania, nie uzyskano potrzebnej liczby próbek dublowanych do przeprowadzenia kontroli precyzji otrzymanych wyników zawartości chromu w pobranych próbkach.

W celu określenia dokładności oznaczania chromu zastosowaną metodą przeprowadzono badania materiału referencyjnego. Określona w laboratorium zawartość chromu w osadzie dla materiału certyfikowanego pozwoliła uznać otrzymane wyniki zawartości Cr za dokładne.

#### 4. Dyskusja

Dla określenia stopnia zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi istotna jest znajomość ich naturalnej zawartości w danym środowisku, tzw. tła geochemiczne. Według klasyfikacji Wedephola [16] wartość tła geochemicznego chromu w osadach wynosi  $60 \text{ mg}/\text{kg}$ . Porównując zawartości chromu w osadach z tłem geochemicznym przyjętym przez Wedephola [16], stwierdzono, że jedynie w przypadku próbek pobranych z obszarów o opisanych wcześniej maksimach zawartości chromu w osadzie wykazywały podwyższone koncentracje tego pierwiastka.

Przyjmując tło geochemiczne proponowane przez Bojakowską i Sokołowską [4], stwierdzono, że zawartość chromu we wszystkich próbkach przekraczała znacznie przyjętą przez autorki wartość 10 mg/kg.

Indeksy geoakumulacji Cr we frakcji ziarnowej < 0,2 mm osadów wodnych rzek Polski przy wykorzystaniu średnich geometrycznych zawartości jako wartości tła geochemicznego wynoszącego dla Cr 5 mg/kg przedstawiono w tabeli 3. Na podstawie tej klasyfikacji stwierdzono, że osady Jeziora Rożnowskiego w przewadze można zaliczyć do klasy 3 (osady umiarkowanie do silnie zanieczyszczonych) – 28 próbek. Do klasy 4 odpowiadającej osadom silnie zanieczyszczonym zaklasyfikowano 10 próbek. Jedynie cztery próbki należały do klasy 2 (osady umiarkowanie zanieczyszczone). W badanych próbkach nie stwierdzono występowania w Jeziorze Rożnowskim osadów klasy 0 i 1, a także 5 i 6 klasy.

**Tabela 3.** Graniczne zawartości chromu dla indeksu geoakumulacji ( $I_{geo}$ ), na podstawie średniej geometrycznej jego zawartości w aluwiach Polski [3]

$I_{geo}$	0	1	2	3	4	5	6
Cr [mg/kg]	7,5	15	30	60	120	240	480

W celu określenia stanu zanieczyszczenia chromem osadów, wody i zawiesiny Jeziora Rożnowskiego otrzymane wyniki analiz zostały porównane do obowiązujących norm. Obecnie obowiązujące rozporządzenie Ministra Środowiska dotyczące klasyfikacji stanu wód [8] dopuszcza maksymalne stężenie chromu w wodach wynoszące 0,05 mg/dm<sup>3</sup> (50 µg/dm<sup>3</sup>). W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że we wszystkich próbkach wody stężenia chromu wynosiły znacznie poniżej 1 mg/dm<sup>3</sup>, dlatego z uwagi na jego zawartość wody Jeziora Rożnowskiego należą do 1 klasy czystości. Wody zbiornika nie są jednak wykorzystywane w celach spożywczych, a o jego przeznaczeniu na inne cele, np. rekreacyjne, decyduje szereg czynników.

Osady wydobyte w procesie odmulania mogą być użyte do polepszania właściwości gleb przez ich domieszanie lub nawet do rekultywacji słabszych gleb przez ich pokrycie warstwą odpowiedniej miąższości. Rozporządzenie o dopuszczalnej zawartości metali ciężkich w urobku z pogłębiania zbiorników wodnych [7] dopuszcza 200 mg/kg s.m. jako maksymalną zawartość chromu w osadach. Otrzymane wyniki badań nie pozwalają jednoznacznie ocenić stopnia zanieczyszczenia osadów zbiornika chromem. Zakładając, że chrom związany jest głównie z drobniejszą frakcją osadów, należy przypuszczać, że wyniki badań mogą być zawyżone. Otrzymane wyniki badań stężenia chromu w osadach Jeziora Rożnowskiego znajdują się znacznie poniżej dopuszczalnej zawartości 200 mg/kg chromu w osadach

z pogłębiania zbiorników wodnych (uzyskane maksymalne zawartości chromu w osadzie nieznacznie przekraczały poziom 100 mg/kg). Frakcja poniżej 63  $\mu\text{m}$  stanowi prawie 95% osadu, stąd można by się spodziewać, że oznaczona zawartość chromu jest niemal całkowitą jego zawartością, która mogłaby się akumulować w osadzie.

W przypadku zanieczyszczenia zawiesiny metalami śladowymi polskie standardy nie określają wytycznych do ich klasyfikacji. W Niemczech istnieje jednolita klasyfikacja (LAWA) stopnia zanieczyszczenia poszczególnych komponentów środowiska: wody, zawiesiny, osadu. Klasyfikacja ta obejmuje siedem klas czystości (tab. 4) [11]. Na podstawie przedstawionej klasyfikacji osady Jeziora Rożnowskiego zaliczają się do I klasy czystości (35 próbek). Pozostałe siedem próbek pod względem zawartości chromu należy do klasy I-II.

**Tabela 4.** Klasy czystości według niemieckiej klasyfikacji LAWA [11]

Klasa	Stopień zanieczyszczenia	Ilość Cr w osadzie i zawiesinie [mg/kg]	Ilość Cr w wodzie [mg/dm <sup>3</sup> ]
I	nie zanieczyszczony	$\leq 80$	$\leq 1,3$
I-II	nie zanieczyszczony do umiarkowanie zanieczyszczonego	$\leq 160$	$\leq 2,5$
II	umiarkowanie zanieczyszczony	$\leq 320$	$\leq 5,0$
II-III	umiarkowanie do silnie zanieczyszczonego	$\leq 640$	$\leq 10$
III	silnie zanieczyszczony	$\leq 1280$	$\leq 20$
III-IV	silnie do bardzo silnie zanieczyszczonego	$\leq 2560$	$\leq 40$
IV	bardzo silnie zanieczyszczony	$> 2560$	$> 40$

Porównując otrzymane wyniki zawartości chromu w zawiesinie z klasyfikacją niemiecką, stwierdzono, że pod względem tego parametru należy ona do klasy I (36 próbek). Jedynie sześć próbek zalicza się do klasy I-II.

Według klasyfikacji LAWA wody Jeziora Rożnowskiego, pod względem zawartości chromu, należą do klasy I. Zawartości chromu we wszystkich próbkach wody wynosiły znacznie poniżej 1 mg/dm<sup>3</sup>.

Ze względu na brak badań dotyczących formy występowania chromu (Cr<sup>3+</sup> czy Cr<sup>6+</sup>), na podstawie danych literaturowych można jedynie przypuszczać, że w wodach, w warunkach jakie stwierdzono na obszarze Jeziora Rożnowskiego (zasadowe pH, Eh odpowiada warunkom utleniającym dla wody i redukcyjnym

dla osadu), prawdopodobnie dominować będzie chrom (VI). Chrom (III) przy odchyleniu od neutralnego do zasadowego łatwo ulega strącaniu, co limituje jego stężenie w wodzie. Większość chromu (III) w Jeziorze Rożnowskim prawdopodobnie występuje w osadzie. Chrom w osadzie występuje w formie tlenku i wodorotlenku chromu –  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , które są słabo rozpuszczalne, niemobilne w warunkach bez-tlenowych, co sugeruje, że nie stanowią większego zagrożenia dla środowiska. Jednak aby określić faktyczną formę występowania Cr w wodach i zawiesinie Jeziora Rożnowskiego, należałoby przeprowadzić odpowiednie badania. Warto tu także zauważyć, że rozkład przeprowadzony za pomocą wody królewskiej pozwala oznaczyć w osadach tę część metali, która najczęściej jest obecna w formach mało lub względnie mało stabilnych. Metoda ta nie pozwala natomiast wyekstrahować metali związanych ze strukturą minerałów, głównie krzemianów.

Niskie zawartości Cr w wodzie i zawiesinie świadczą o chwilowym stanie czystości zbiornika, a co za tym idzie – okolicznych rzek. Zainteresowanie stanem wód na omawianym terenie wzrosło znacznie w ciągu ostatnich kilku lat. Od momentu powstania programu ochrony zlewni górnego Dunajca znacznie zmniejszyła się ilość zanieczyszczeń wprowadzanych do rzek. Przyczyną tego był nacisk władz lokalnych, który zaowocował powstaniem oczyszczalni ścieków, nie tylko dla większych miast, ale także oczyszczalni wiejskich i indywidualnych. W ciągu ostatnich kilku lat przestała także działać duża część zakładów przemysłowych, szczególnie w okolicach Nowego Sącza, co ograniczyło ilość powstających ścieków.

## 5. Wnioski końcowe

Otrzymane wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków końcowych:

1. Zawartość chromu w osadzie na całym obszarze Jeziora Rożnowskiego znacznie przekracza przyjmowane w Polsce tło geochemiczne 5 mg/kg i 10 mg/kg. Przyjmując tło geochemiczne 60 mg/kg, stwierdzono podwyższone koncentracje chromu na trzech obszarach Jeziora Rożnowskiego: północno-wschodnia część Szerokiego Płosa przed przewężeniem między Górą Tabaszowej a półwyspem Koszarka, Rogate Płoso na północny zachód od wyspy Grodzisko, przewężenie między miejscowościami Tabaszowa i Wiesiółka.
2. Na podstawie zmodyfikowanej klasyfikacji  $I_{geo}$  Müllera osady Jeziora Rożnowskiego, pod względem zawartości chromu, w przewadze należą do 3 klasy czystości (osady umiarkowanie do silnie zanieczyszczone). Wymienione powyżej trzy obszary Jeziora Rożnowskiego zaliczono do 4 klasy (osady silnie zanieczyszczone).

3. Z uwagi na względnie niską zawartość chromu ogólnego osady wydobyte w procesie odmulania mogą być wykorzystane do rekultywacji lub do polepszania właściwości gleb. Spełniają one odpowiednie normy określone rozporządzeniem Ministra Środowiska o dopuszczalnej zawartości metali ciężkich w urobku z pogłębiania zbiorników wodnych (Dz.U.02.55.498).
4. Według klasyfikacji LAWA pod względem zawartości chromu ogólnego osady Jeziora Rożnowskiego zaliczyć można do I klasy czystości (nie zanieczyszczone). Także zawiesina i wody jeziora, pod względem zawartości chromu ogólnego, należą do klasy I.
5. Pod względem zawartości chromu w wodach Jezioro Rożnowskie należy do I klasy czystości wg obecnie obowiązującego rozporządzenia Ministra Środowiska dotyczącego klasyfikacji stanu wód [8].

## Literatura

- [1] Adamiec E.: *Rola zawiesiny w zanieczyszczeniu metalami śladowymi rzeki Odry*. Kraków, UWND AGH 2004
- [2] Bajda T.: *Geochemia chromu w glebach zanieczyszczonych jego związkami i zapobieganie skażeniom przez zastosowanie sorbentów mineralnych*. Kraków, AGH 2003 (praca doktorska)
- [3] Bojakowska I., Sokołowska G.: *Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych*. Przegląd Geologiczny, vol. 46, nr 1, 1998
- [4] Bojakowska I., Sokołowska G.: *Monitoring geochemiczny osadów wodnych Polski w latach 1991–1993*. Posiedzenia Naukowe PIG, nr 51, 1995
- [5] CEM Application, MDS 2000, CEM Corporation, USA, 1991
- [6] Czekala J.: *Chrom w glebie i roślinie – występowanie, sorpcja i pobieranie w zależności od jego formy i dawki, właściwości środowiska i nawożenia*. Poznań, Rozprawy Naukowe, z. 274, Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu, 1997
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. Dz.U.02.55.498
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. Dz.U.04.32.284
- [9] Helios-Rybicka E.: *Parametry określające rozkład metali ciężkich w systemie woda – osad*. V Konf. Nauk. „Geochemiczne, hydrochemiczne i biochemiczne zmiany środowiska przyrodniczego na obszarach objętych antropopresją”, Kraków, Wyd. AGH 1997

- 
- [10] Helios-Rybicka E., Wilson M. J.: *Direct and indirect methods for chromium identification in industrial wastes*, Environmental Science and Pollution Research, vol. 7, 1, 2000
- [11] Irmer U.: *Bedeutung Von Hintergrundwerten für Qualitätsanforderung an Oberflächenwassern*. IKSE – Workshop: Bewertung der Ergebnisse aus der Elbeschadstoffforschung, Geesthacht, 1997
- [12] Kruczek Z.: *Jezioro Rożnowskie i Czchowskie. Przewodnik turystyczny*. Warszawa – Kraków, Wydawnictwo PTTK „Kraj” 1986
- [13] Norma DIN 38414, część 7
- [14] Szalińska E.: *Przemiany chromu w środowisku wodnym zanieczyszczonym ściekami garbarskimi*. Kraków, Seria Inżynieria Środowiska, Politechnika Krakowska, Monografia 283, 2002
- [15] Ramsey M.H.: *Sampling and analytical quality control (SAX) for improved error estimation in the measurement of Pb in the environment using robust analysis of variance*. Applied Geochemistry, 2, 1993
- [16] Wedephol K.H.: *Handbook of Geochemistry*. Berlin, Springer-Verlag 1978