

Urszula Dmitruk, Agnieszka Jancewicz, Urszula Tomczuk

Występowanie niebezpiecznych związków organicznych i pierwiastków śladowych w osadach dennych zbiorników zaporowych

Zbiorniki zaporowe stanowią naturalne miejsce sedymentacji substancji organicznych i mineralnych oraz zanieczyszczeń transportowanych przez rzekę i spływających ze zlewni, co często jest powodem szybkiego tempa ich degradacji i zamulania. Z ilościowym aspektem zamulania zbiorników nierozzerwalnie związany jest problem zanieczyszczenia osadów dennych i ich wpływ na jakość wody zmagazynowanej w zbiornikach. Podwyższona zawartość pierwiastków śladowych (metali) i szkodliwych związków organicznych w osadach jest wynikiem odprowadzania ścieków z produkcji przemysłowej, funkcjonowania miast oraz spływu powierzchniowego z terenów użytkowanych rolniczo. W osadach dennych zatrzymywana jest większość potencjalnie szkodliwych metali i związków organicznych trafiających do wód powierzchniowych. Akumulowane są w nich pierwiastki, które mają szerokie zastosowanie w gospodarce, takie jak cynk, miedź, chrom, kadm, ołów, nikiel, rtęć, jak również zanieczyszczenia organiczne, m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB) i pestycydy chloroorganiczne. W wyniku sprzyjających procesów fizycznych, chemicznych i biochemicznych zachodzących w zbiornikach część szkodliwych składników zawartych w osadach dennych, ulegając procesowi desorpcji, może stać się źródłem wtórnego zanieczyszczenia wody, jak również może stanowić zagrożenie przyległych ekosystemów lądowych, przedostając się np. podczas powodzi do gleby terenów zalewowych [1]. Ocena jakości chemicznej osadów dennych nie tylko odzwierciedla stan środowiska wodnego, ale jest podstawą do określenia sposobów ich zagospodarowania w środowisku lub utylizacji. Zakres analizy chemicznej osadów dennych powinien uwzględniać kryteria zanieczyszczenia, pozwalające na wykonanie oceny możliwości ich przyrodniczego zagospodarowania (np. jako urobku) [2–4].

Charakterystyka zanieczyszczeń występujących w osadach dennych

Spośród zanieczyszczeń antropogenicznych występujących w osadach dennych, pierwiastki śladowe i niebezpieczne związki organiczne (szczególnie charakteryzujące się właściwościami hydrofobowymi) stanowią największe zagrożenie środowiska [5–7]. Wśród pierwiastków śladowych

za najbardziej niebezpieczne w środowisku wodnym uznawane są rtęć i kadm, ponieważ są bardzo toksyczne [8] oraz cynk i miedź, ponieważ odprowadzane są do środowiska w bardzo dużych ilościach. Do antropogenicznych źródeł zanieczyszczenia osadów dennych pierwiastkami śladowymi można zaliczyć wydobywanie i przetwórstwo metali oraz przemysł metalurgiczny (Cd, Cr, Cu, Ni, Zn i Pb). Źródłem emisji chromu są także przemysły chemiczny i skórzaný. Spalanie węgla i paliw płynnych powoduje dodatkową emisję niklu, manganu, chromu i ołowiu. Głównym źródłem rtęci w osadach są depozyty atmosferyczne, stosowane dawniej rtęciowe zaprawy nasienne, a także wykorzystywanie osadów ściekowych i odpadów komunalnych do nawożenia gleb [9]. Nawożenie gleb oraz stosowanie środków ochrony roślin jest źródłem takich metali, jak arsen, kadm, miedź i chrom [10].

Niebezpieczne związki organiczne, takie jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB) i pestycydy chloroorganiczne wprowadzane są do środowiska głównie w wyniku działalności człowieka. WWA w przyrodzie występują w pewnej naturalnej, minimalnej ilości. Związki te mogą być syntetyzowane przez niektóre bakterie i rośliny (zwłaszcza glony) oraz mogą powstawać w wyniku rozkładu organicznych substancji glebowych. Istnieją również abiotyczne naturalne źródła WWA, takie jak pożary lasów czy erupcja wulkanów. Jednak w środowisku zdecydowana większość tych związków jest pochodzenia antropogenicznego, przede wszystkim z procesów spalania węgla i paliw płynnych, przemysłów koksowniczego i rafineryjnego oraz transportu drogowego. Do wód powierzchniowych WWA przenikają wraz ze ściekami, spływami wód deszczowych oraz w bardzo dużym stopniu w wyniku suchego i mokrego opadu atmosferycznego [11, 12]. W środowisku wodnym WWA występują głównie w formie zawieszonych, co jest spowodowane ich bardzo małą rozpuszczalnością. Po opadnięciu na dno kumulują się w osadach dennych, stanowiąc czuły wskaźnik antropopresji. Spośród oznaczanych WWA najbardziej kancerogenny jest benzo(a)piren [13].

Obecność polichlorowanych bifenili i pestycydów chloroorganicznych w osadach dennych związana jest tylko z działalnością człowieka. PCB miały szerokie zastosowanie przemysłowe aż do lat 70. ub. w. Były stosowane jako ciecz dielektryczne do kondensatorów i transformatorów wysokiego napięcia, jako płyny robocze w siłownikach hydraulicznych i wymiennikach ciepła, dodatki do farb i lakierów, plastyfikatory do tworzyw sztucznych, wypełniacze w środkach ochrony roślin, a także jako substancje

Dr inż. U. Dmitruk, mgr inż. A. Jancewicz, mgr U. Tomczuk: Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Chemii, ul. Podleśna 61, 01-673 Warszawa, urszula.dmitruk@imgw.pl

do powlekania powierzchni i środki do impregnacji drewna [1, 14, 15]. PCB powstają również podczas spalania węgla w elektrowniach, w gospodarce komunalnej, spalania odpadów szpitalnych, są także składnikiem zanieczyszczeń emitowanych w niektórych procesach technologicznych.

Z grupy pestycydów chloroorganicznych największy problem stanowią pozostałości DDT i jego metabolity (DDE i DDD), izomery heksachlorocykloheksanu (HCH) oraz heptachlor, endryna i dieldryna. Związki te były stosowane przez kilkadziesiąt lat jako środki ochrony roślin. Ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie na organizmy żywe oraz bardzo małą podatność na degradację w środowisku, w latach 70. ub. wieku w Stanach Zjednoczonych i Europie zostały wycofane z produkcji i użycia [6, 16]. Są jednak nadal produkowane i stosowane w wielu krajach rozwijających się [17]. Ze względu na ich właściwości, a mianowicie wysoką prężność par, część z nich po wysianiu na polach uprawnych w krajach tropikalnych przedostaje się do atmosfery i jest transportowana wraz z masami powietrza na duże odległości w miejsca, gdzie nigdy nie były produkowane ani stosowane [18], np. w kierunku biegunów [19]. Stamtąd wraz z opadami atmosferycznymi trafiają do gleb w strefie umiarkowanej.

Charakterystyka terenu badań

W latach 2008 i 2010 zbadano osady dennie w 15 zbiornikach zaporowych zlokalizowanych na terenie południowej i centralnej Polski (rys. 1). Zbiorniki te usytuowane są na rzekach sudeckich, karpackich i nizinnych, zasilane są wodami zlewni o różnej wielkości oraz o zróżnicowanej fizjografii i wykorzystaniu gospodarczym. Są to obiekty wielozadaniowe, pełniące różne funkcje, takie jak ochrona przeciwpowodziowa, energetyka wodna, zaopatrzenie w wodę ludności, przemysłu i rolnictwa oraz rekreacja. W zależności od usytuowania można je podzielić na trzy grupy – sudeckie, karpackie i nizinne.



Rys. 1. Lokalizacja zbiorników (1 – „Złotniki”, 2 – „Bukówka”, 3 – „Lubachów”, 4 – „Mietków”, 5 – „Nysa”, 6 – „Jeziorsko”, 7 – „Rybnik”, 8 – „Poraj”, 9 – „Sulejów”, 10 – „Nielisz”, 11 – „Łąka”, 12 – „Tresna”, 13 – „Dobczyce”, 14 – „Klimkówka”, 15 – „Besko”)

Fig. 1. Dam reservoir locations (1 – ‘Zlotniki’, 2 – ‘Bukowka’, 3 – ‘Lubachow’, 4 – ‘Mietkow’, 5 – ‘Nysa’, 6 – ‘Jeziorsko’, 7 – ‘Rybnik’, 8 – ‘Poraj’, 9 – ‘Sulejow’, 10 – ‘Nielisz’, 11 – ‘Laka’, 12 – ‘Tresna’, 13 – ‘Dobczyce’, 14 – ‘Klimkowka’, 15 – ‘Besko’)

Zbiorniki sudeckie zostały wybudowane na rzekach należących do dorzecza Odry, która jest główną rzeką spływającą z północnych stoków Sudetów. Jej najważniejszymi sudeckimi dopływami są Nysa Łużycka, Bystrzyca, Nysa Kłodzka, Kwisa, Kamienna, Bóbr i Kaczawa. Rzeki sudeckie są zwykle krótkie, o dużych spadkach i gwałtownych wezbraniach. Spływają koncentrycznie ku dolinom korytami

wyrytymi w skałach osadowych i stwarzają (głównie wiosną i latem) duże zagrożenie powodziowe. W większości zostały uregulowane i zabudowane systemem tam i zbiorników retencyjnych. Badane sudeckie zbiorniki zaporowe należą do najważniejszych zbiorników tego regionu – „Bukówka” na Bobrze, „Lubachów” i „Mietków” na Bystrzycy, „Nysa” na Nysie Kłodzkiej i „Złotniki” na Kwisie. Są one usytuowane na rzekach będących bezpośrednimi lub pośrednimi lewostronnymi dopływami górnej Odry na terenie województw dolnośląskiego („Bukówka”, „Lubachów”, „Mietków”, „Złotniki”) i opolskiego („Nysa”). Większość lewostronnych dopływów Odry to cieki górskie i taki charakter mają ich zlewnie.

Zbiorniki karpackie wybudowano na górskich odcinkach rzek będących bezpośrednimi lub pośrednimi dopływami Wisły w jej górnym biegu. Zbiorniki te charakteryzują się największym nasileniem zmniejszania ich pojemności na skutek zamulania. Badania wykonano w następujących zbiornikach retencyjnych: „Besko” na Wisłoku, „Dobczyce” na Rapie, „Klimkówka” na Ropie, „Łąka” na Pszczynce i „Tresna” na Sole. Zbiorniki „Besko”, „Dobczyce”, „Klimkówka” i „Tresna” oraz ich zlewnie łączy podobieństwo uwarunkowań przyrodniczych i antropogenicznych. Badane zbiorniki znajdują się na terenie województw podkarpackiego („Besko”), małopolskiego („Dobczyce” i „Klimkówka”) oraz śląskiego („Łąka” i „Tresna”).

Zbiorniki nizinne zostały wybudowane na rzekach, które – w odróżnieniu od rzek sudeckich i karpackich – charakteryzują się małym spadkiem podłużnym, a ich koryta są stosunkowo szerokie, często meandrujące. Obok funkcji przeciwpowodziowych i regulacji przepływów w rzekach zbiorniki te są w większości przypadków źródłem zasilania ujęć wodnych do celów komunalnych i przemysłowych, a także znaczącym zapleczem rekreacyjno-turystycznym. Badania wykonano w następujących zbiornikach zaporowych: „Jeziorsko” i „Poraj” na Warcie, „Nielisz” na Wieprzu, „Rybnik” na Rudzie i „Sulejów” na Pilicy. Badane zbiorniki zlokalizowane są na terenie województw śląskiego („Poraj” i „Rybnik”), łódzkiego („Jeziorsko” i „Sulejów”) i lubelskiego („Nielisz”).

Tylko dwa spośród badanych 15 zbiorników to zbiorniki „stare”, prawie stuletnie, zostały one oddane do użytkowania na początku XX w. („Lubachów” – 1918 r., „Złotniki” – 1924 r.), pozostałe są „młodsze” i pochodzą z lat 70. i 80. ubiegłego wieku. Na obszarze każdego z badanych zbiorników wytypowano od 8 do 12 punktów pomiarowych w przekrojach poprzecznych. W każdym przekroju znajdowały się maksymalnie trzy punkty pomiarowe (po stronie prawej, lewej i w środkowej części). W sumie do badań pobrano 123 próbki osadów dennych.

Metoda badań i oceny jakości osadów dennych

Osady dennie w ilości około 1 kg każdorazowo pobrano z łodzi, przy głębokości czerpania do 1m za pomocą próbnika badawczego „Nurek”. Następnie umieszczono je w szklanych, zamykanych pojemnikach i przetransportowano do laboratorium w chłodziarkach w temperaturze 4 °C. Po dostarczeniu do laboratorium próbki osadów wysuszone na powietrzu, w temperaturze około 20 °C, bez dostępu światła. W kolejnym etapie osad przesiano przez sito nylonowe o oczkach 2 mm. Frakcję o uziarnieniu <2 mm utarło w moździerzu agatowym w celu uzyskania rozdrobnionej, jednorodnej próbki (ziarna <0,063 mm). Do czasu wykonania analizy chemicznej, próbki osadów przechowywano

w temperaturze 4°C w szklanych oranżowych słoikach. W próbkach osadów dennych oznaczono:

- pierwiastki śladowe: arsen (As), ołów (Pb), cynk (Zn), kadm (Cd), miedź (Cu), nikiel (Ni), chrom (Cr) i rtęć (Hg),
- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA): benzo(a)antracen (BaA), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(ghi)perylene (BgP), benzo(a)piren (BaP), dibenzo(a,h)antracen (DahA), indeno(1,2,3-c,d)piren (IP),
- polichlorowane bifenyle (PCB): suma kongenerów 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180,
- pestycydy chloroorganiczne: lindan (γ -HCH), epoksyd heptachloru, DDE, dieldryna, endryna, DDD, DDT.

Procedura oznaczania zawartości zanieczyszczeń w osadach składała się z dwóch etapów – ekstrakcji lub mineralizacji oznaczanych substancji z osadu do roztworu, a następnie oznaczeniu zawartości zanieczyszczenia z wykorzystaniem określonych technik instrumentalnych.

Pierwiastki śladowe w osadach dennych oznaczono techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) z atomizacją w kuwecie grafitowej (As, Cr, Cu, Ni, Pb) lub płomieniu (Zn) oraz z zastosowaniem techniki zimnych par (Hg), po uprzednim rozтворzeniu próbki (mineralizacja) w środowisku kwasu solnego (1+4) w obecności nadtlenu wodoru, z użyciem energii mikrofalowej. Związki organiczne oznaczono metodą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów (PCB) oraz spektrometrią mas (WWA, pestycydy chloroorganiczne), po uprzednim ich wyekstrahowaniu z próbki osadów heksanem. Zawartość wszystkich analizowanych składników podano w mg/kg w odniesieniu do suchej masy osadu.

Na podstawie uzyskanych wyników wykonano ocenę stopnia zanieczyszczenia badanych osadów dennych w oparciu o kryteria przyjęte w rozporządzeniu Ministra Środowiska z 16 kwietnia 2002 r. [20]. Rozporządzenie to określa zawartość substancji, która powoduje, że urobek pochodzący m.in. z pogłębiania zbiorników wodnych jest zanieczyszczony. O zanieczyszczeniu urobku decyduje ponadnormatywna zawartość choćby jednej z wymienionych w rozporządzeniu substancji. Zanieczyszczony urobek jest traktowany jako odpad niebezpieczny i podlega odpowiednim procedurom postępowania. Jeżeli urobek z pogłębiania nie zawiera wymienionych w rozporządzeniu zanieczyszczeń lub nie przekraczają one określonych granic dopuszczalnych, to może być on składowany w środowisku, np. w środowisku wodnym w miejscach do tego wyznaczonych.

Tabela 1. Klasyfikacja osadów dennych na podstawie kryterium geochemicznego
Table 1. Classification of bottom sediments based on geochemical criteria

| Pierwiastek | Tło geochemiczne mg/kg | Klasa czystości | | |
|-------------|------------------------|------------------------------|------|------|
| | | I | II | III |
| | | zawartość pierwiastka, mg/kg | | |
| Arsen | <5 | 10 | 20 | 50 |
| Chrom | 5 | 20 | 100 | 500 |
| Cynk | 48 | 200 | 1000 | 2000 |
| Kadm | <0,5 | 1 | 5 | 20 |
| Miedź | 6 | 20 | 100 | 200 |
| Nikiel | 5 | 30 | 50 | 100 |
| Ołów | 10 | 50 | 200 | 500 |
| Rtęć | <0,05 | 0,1 | 0,5 | 1,0 |

Dodatkowo wykonano ocenę zanieczyszczenia osadów dennych w zakresie pierwiastków śladowych, wykorzystując klasyfikację osadów na podstawie tzw. kryterium geochemicznego [21] (tab. 1), opracowanego w Państwowym Instytucie Geologicznym na potrzeby Państwowego Monitoringu Środowiska. Zaproponowana klasyfikacja określa wartości tła geochemicznego poszczególnych pierwiastków śladowych oraz ich graniczne zawartości w trzech klasach jakości osadów. Oceniany osad zostaje uznany za zanieczyszczony nawet wtedy, gdy przekroczenie zawartości dopuszczalnej stwierdzono tylko w przypadku jednego pierwiastka.

Ocena jakości osadów dennych

Wyniki badań osadów dennych z 15 zbiorników zaporowych badanych w latach 2008 i 2010 w zakresie substancji zanieczyszczających (pierwiastki śladowe i toksyczne związki organiczne) zamieszczono w tabeli 2. Osady denne z badanych zbiorników retencyjnych były bardzo zróżnicowane zarówno pod względem zawartości pierwiastków śladowych, jak i zanieczyszczeń organicznych. Zakresy ilości pierwiastków śladowych w osadach wszystkich zbiorników były bardzo szerokie, od wartości minimalnych <0,01 mg/kg do wartości maksymalnych na poziomie kilkuset mg/kg. W osadach dennych zbiorników sudeckich występowały największe ilości pierwiastków śladowych, a wśród nich ołów, którego maksymalna zawartość wynosiła 479 mg/kg. Wyjątek stanowił nikiel, który w maksymalnej ilości 91,3 mg/kg oznaczono w osadach ze zbiorników karpacczych. Najmniejsza zawartość pierwiastków śladowych występowała w zbiornikach nizinnych (tab. 2).

Zawartość WWA w osadach dennych badanych zbiorników zaporowych wahała się od <0,0001 mg/kg do ponad 7 mg/kg. Największą ilość WWA oznaczono w osadach ze zbiorników sudeckich, a najmniejszą z nizinnych. Spośród siedmiu oznaczonych WWA, trzy (benzo(a)antracen, benzo(k)fluoranten i benzo(a)piren) występowały w maksymalnej ilości przekraczającej 7 mg/kg (tab. 2). Polichlorowane bifenyle oraz pestycydy chloroorganiczne występowały w osadach dennych w małych ilościach. Spośród oznaczonych pestycydów chloroorganicznych w największej ilości występował DDT (maks. 0,0267 mg/kg) i jego metabolity (DDD maks. 0,0654 mg/kg i DDE maks. 0,0154 mg/kg). Również w przypadku pestycydów najmniejszą zawartość oznaczono w osadach dennych pobranych ze zbiorników nizinnych, a największą, z wyjątkiem DDE, w osadach pochodzących ze zbiorników sudeckich. W żadnym z badanych osadów dennych nie stwierdzono obecności dieldryny i endryny (tab. 2). Biorąc pod uwagę maksymalną ilość PCB, jaką oznaczono w osadach dennych, wystąpiła ona w zbiornikach nizinnych (maks. 0,7808 mg/kg). W przypadku tych związków najmniejsze ilości oznaczono w osadach ze zbiorników karpacczych (tab. 2).

W tabeli 3 zestawiono wybrane wartości statystyczne zanieczyszczeń oznaczonych w osadach, obliczone ze zbioru próbek n=123. Na podstawie wartości średniej geometrycznej, która najlepiej charakteryzowała przeciętną zawartość w określonym zbiorze próbek i na którą najmniejszy wpływ miały wartości ekstremalne stwierdzono, że w osadach dennych zbiorników sudeckich występowały największe ilości pierwiastków śladowych z wyjątkiem kadmu, którego największą zawartość stwierdzono w osadach ze zbiorników nizinnych oraz niklu, który występował w osadach zbiorników karpacczych.

Tabela 2. Zawartość pierwiastków śladowych i związków organicznych w osadach dennych zbiorników zaporowych
Table 2. Trace element and organic compounds content in bottom sediments of dam reservoirs

| Wskaźnik | | Zakres wartości, mg/kg | | |
|----------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-------------------|
| | | zbiorniki sudeckie | zbiorniki karpackie | zbiorniki nizinne |
| Pierwiastki śladowe | As | 1,66÷28,3 | 1,02÷18,6 | 0,02÷15,0 |
| | Cr | 4,47÷113 | 2,31÷110 | 0,01÷34,2 |
| | Zn | 14,7÷422 | 19,9÷157 | 0,19÷260 |
| | Cd | 0,08÷7,24 | 0,14÷2,23 | 0,10÷5,37 |
| | Cu | 4,11÷327 | 2,29÷40,5 | <0,01÷50,1 |
| | Ni | 4,07÷56,8 | 2,14÷91,3 | <0,01÷23,7 |
| | Pb | 4,33÷479 | 4,57÷58,6 | 0,08÷65,2 |
| | Hg | <0,01÷0,98 | 0,01÷0,65 | <0,01÷0,61 |
| WWA | BaA | 0,0001÷7,4599 | 0,0030÷0,3402 | <0,0001÷0,1758 |
| | BbF | 0,0002÷4,7419 | 0,0031÷0,2340 | <0,0001÷0,1609 |
| | BkF | 0,0001÷7,1984 | 0,0015÷0,3077 | <0,0001÷0,1804 |
| | BgP | <0,0001÷4,5164 | 0,0013÷0,1503 | <0,0001÷0,1142 |
| | BaP | <0,0001÷7,4360 | 0,0042÷0,2861 | <0,0001÷0,1770 |
| | DahA | <0,0001÷0,5737 | 0,0004÷0,0410 | <0,0001÷0,0661 |
| | IP | 0,0003÷4,4572 | 0,0037÷0,1146 | 0,0001÷0,1222 |
| Suma PCB | | <0,0001÷0,0173 | <0,0001÷0,0057 | <0,0001÷0,7808 |
| Pestycydy chloroorganiczne | lindan | <0,0002÷0,0429 | <0,0002 | <0,0002÷0,0134 |
| | epoksyd heptachloru | <0,0002÷0,0045 | <0,0002÷0,0022 | <0,0002 |
| | DDE | <0,0002÷0,0154 | <0,0002÷0,0235 | <0,0002÷0,0110 |
| | dieldryna | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | endryna | <0,0002 | <0,0002÷0,0002 | <0,0002 |
| | DDD | <0,0002÷0,0654 | 0,0008÷0,0276 | 0,0002÷0,0176 |
| | DDT | <0,0002÷0,0267 | <0,0002÷0,0059 | <0,0002÷0,0095 |

WWA w badanych osadach występowały w szerokim zakresie. Biorąc pod uwagę wartości średnich geometrycznych stwierdzono, że również w przypadku tych zanieczyszczeń organicznych największe ilości oznaczonych związków występowały w osadach ze zbiorników sudeckich. W osadach ze zbiorników sudeckich WWA występowały w ilościach nawet 20-krotnie większych niż w osadach ze zbiorników nizinnych. Oznaczone związki chloroorganiczne (PCB i pestycydy) występowały w ilościach kilkudziesięciokrotnie mniejszych niż WWA. Wartości średnich geometrycznych zawartości PCB w poszczególnych grupach zbiorników wynosiły: wszystkie zbiorniki – 0,001 mg/kg, sudeckie – 0,0015 mg/kg, karpackie – 0,0009 mg/kg i nizinne – 0,0007 mg/kg. Wartości średnich geometrycznych ilości pestycydów chloroorganicznych w osadach dennych wszystkich badanych zbiorników retencyjnych mieściły się w zakresie od <0,0002 mg/kg do 0,0031 mg/kg (tab. 3), natomiast w osadach zbiorników sudeckich zawierały się w przedziale od <0,0002 mg/kg do 0,006 mg/kg, zbiorników karpackich od <0,0002 mg/kg do 0,0027 mg/kg, a nizinnych od <0,0002 mg/kg do 0,0012 mg/kg.

Uzyskane wyniki badań zarówno w zakresie pierwiastków śladowych, jak i związków organicznych porównano z danymi literaturowymi. W osadach dennych pochodzących ze zbiorników zaporowych usytuowanych na terenie Polski oraz sąsiedniej Słowacji stwierdzono występowanie pierwiastków śladowych w zakresie zbliżonym do wartości oznaczonych w niniejszej pracy. W badaniach [22] oznaczono pierwiastki śladowe w osadach dennych z trzech zbiorników – „Sokołowska”, „Jeziorsko” oraz „Barycz”.

Zawartość niklu była w zakresie 2,9÷12,55 mg/kg, miedzi 2,23÷23,02 mg/kg, kadmu 0,12÷0,41 mg/kg, ołowiu 2,85÷19,32 mg/kg i arsenu 0,87÷2,62 mg/kg. W osadach dennych zbiornika „Sulejów” oznaczano sumę PCB i uzyskano wyniki w zakresie 0,0028÷0,0052 mg/kg [23]. W osadach dennych dwóch zbiorników usytuowanych na terenie Słowacji [24] oznaczano siedem pierwiastków śladowych (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), które występowały w ilościach od 0,19 mg/kg do 517 mg/kg.

Ocenę stopnia zanieczyszczenia osadów dennych zbiorników zaporowych wykonano porównując wartości średnich geometrycznych zawartości oznaczanych substancji niebezpiecznych z wartościami granicznymi (tab. 3) przyjętymi w klasyfikacji osadów jako urobku. Średnia geometryczna zawartość pierwiastków śladowych, WWA i PCB w poszczególnych grupach zbiorników nie przekroczyła ich wartości granicznej. Biorąc natomiast pod uwagę oznaczone wartości maksymalne zanieczyszczeń warto zwrócić uwagę, że występowały osady, w których oznaczona zawartość miedzi, niklu, ołowiu, PCB oraz sześciu spośród wszystkich oznaczanych WWA przekroczyła wartości graniczne (tab. 3). Dodatkowo wykonano ocenę osadów dennych (na podstawie wartości średnich geometrycznych) pod względem zawartości pierwiastków śladowych i dokonano ich klasyfikacji w oparciu o kryterium geochemiczne (tab. 4). Na podstawie wykonanej oceny jedynie osady denne ze zbiorników sudeckich zaklasyfikowano do II klasy jakości ze względu na podwyższoną zawartość związków chromu i miedzi, natomiast w pozostałych zbiornikach wszystkie osady należały do I klasy jakości.

Tabela 3. Charakterystyczne zawartości pierwiastków śladowych i związków organicznych w osadach dennych zbiorników zaporowych
Table 3. Trace element and organic compounds characteristic amounts in bottom sediments of dam reservoirs

| Wskaźnik | Wartość minimalna | Wartość maksymalna | Średnia arytmetyczna | Średnia geometryczna | Mediana | Wartość graniczna [20] |
|---------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------|----------------------|---------|------------------------|
| pierwiastki śladowe, mg/kg | | | | | | |
| As | 0,02 | 28,3 | 5,62 | 3,18 | 4,63 | 30 |
| Cr | <0,01 | 113,2 | 25,0 | 11,2 | 13,9 | 200 |
| Zn | 0,19 | 422 | 101 | 59,6 | 68,2 | 1000 |
| Cd | 0,08 | 7,24 | 0,99 | 0,64 | 0,73 | 7,5 |
| Cu | <0,01 | 327 | 22,4 | 8,99 | 13,7 | 150 |
| Ni | <0,01 | 91,3 | 22,3 | 8,62 | 13,4 | 75 |
| Pb | 0,08 | 479 | 41,7 | 23,1 | 23,9 | 200 |
| Hg | <0,01 | 0,98 | 0,26 | 0,13 | 0,19 | 1 |
| WWA, mg/kg | | | | | | |
| BaA | <0,0001 | 7,4599 | 0,3382 | 0,0255 | 0,0166 | 1,5 |
| BbF | <0,0001 | 4,7419 | 0,2857 | 0,0258 | 0,0220 | 1,5 |
| BkF | <0,0001 | 7,1984 | 0,3279 | 0,0192 | 0,0127 | 1,5 |
| BgP | <0,0001 | 4,5164 | 0,2283 | 0,0175 | 0,0135 | 1,0 |
| BaP | <0,0001 | 7,4360 | 0,3534 | 0,0286 | 0,0219 | 1,0 |
| DahA | <0,0001 | 0,5737 | 0,0395 | 0,0056 | 0,0063 | 1,0 |
| IP | 0,0001 | 4,4572 | 0,1963 | 0,0251 | 0,0180 | 1,0 |
| związki chloroorganiczne, mg/kg | | | | | | |
| Suma PCB | <0,0001 | 0,7808 | 0,0086 | 0,0010 | 0,0015 | 0,3 |
| Lindan | <0,0002 | 0,0429 | 0,0029 | 0,0002 | <0,0002 | —* |
| Epoksyd heptachloru | <0,0002 | 0,0045 | 0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | —* |
| DDE | <0,0002 | 0,0235 | 0,0037 | 0,0018 | 0,0025 | —* |
| Dieldryna | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | —* |
| Endryna | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | —* |
| DDD | <0,0002 | 0,0654 | 0,0089 | 0,0031 | 0,0030 | —* |
| DDT | <0,0002 | 0,0267 | 0,0039 | 0,0009 | 0,0014 | —* |

*wartości granicznej nie określono

Tabela 4. Ocena jakości osadów dennych na podstawie kryterium geochemicznego
Table 4. Quality assessment of bottom sediments based on geochemical criteria

| Pierwiastek | Zbiorniki sudeckie | | Zbiorniki karpackie | | Zbiorniki nizinne | |
|-------------|--------------------|---------------|---------------------|---------------|-------------------|---------------|
| | wartość średnia* | klasa jakości | wartość średnia* | klasa jakości | wartość średnia* | klasa jakości |
| As | 7,64 | I | 3,94 | I | 0,98 | I |
| Cr | 29,82 | II | 16,96 | I | 2,35 | I |
| Zn | 110,88 | I | 67,08 | I | 26,28 | I |
| Cd | 0,61 | I | 0,59 | I | 0,68 | I |
| Cu | 27,04 | II | 13,07 | I | 1,93 | I |
| Ni | 19,01 | I | 22,25 | I | 1,29 | I |
| Pb | 48,72 | I | 22,29 | I | 10,33 | I |
| Hg | 0,17 | I | 0,17 | I | 0,07 | I |

*średnia geometryczna (mg/kg)

Podsumowanie

Badane zbiorniki zaporowe różniły się bardzo istotnie zarówno pod względem charakteru zlewni, jak i stopniem i rodzajem antropopresji. W osadach pobranych z tych zbiorników stwierdzono obecność niebezpiecznych związków organicznych i nieorganicznych, takich jak pierwiastki śladowe, WWA, PCB i pestycydy chloroorganiczne (z wyjątkiem dieldryny i endryny). Według kryteriów przyjętych w przypadku urobku, osady denne zbiorników sudeckich, karpackich i nizinnych nie były zanieczyszczone, natomiast biorąc pod uwagę kryterium geochemiczne tylko osady pochodzące ze zbiorników sudeckich zakwalifikowano do II klasy jakości, natomiast pozostałe (ze zbiorników karpackich i nizinnych) mieściły się w I klasie. Na podstawie przeprowadzonych badań i wykonanej oceny stwierdzono, że wśród badanych zbiorników zaporowych do najbardziej zanieczyszczonych należą zbiorniki sudeckie, a do najmniej zanieczyszczonych zbiorniki nizinne.

Badania wykonano w ramach projektu „Klimat” zrealizowanego w Instytucie Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowym Instytucie Badawczym w latach 2008–2012.

LITERATURA

1. A. ROSIŃSKA: Badania zawartości polichlorowanych bifenyli w wodzie i osadach dennych Warty na wysokości Czystochowy. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 15–20.
2. U. TOMCZUK, B. TABORYSKA, U. DMITRUK, A. JANCEWICZ: Ocena zanieczyszczenia metalami ciężkimi osadów dennych sudeckich zbiorników retencyjnych. Monografie IMGW-PIB: Bezpieczeństwo zapór – nowe wyzwania, Warszawa 2011.
3. U. DMITRUK, J. KLOZE, E. SIEŃSKI: Zamulanie polskich zbiorników retencyjnych. Diagnostyka stanu i proponowane przeciwdziałania. Monografie IMGW-PIB: Wpływ zmian klimatu na środowisko, gospodarkę i społeczeństwo (zmiany, skutki i sposoby ich ograniczenia, wnioski dla nauki, praktyki inżynierskiej i planowania gospodarczego), t. 4, Warszawa 2012.
4. B. TABORYSKA: Wpływ zmian klimatu na środowisko, gospodarkę i społeczeństwo. Przeciwdziałanie degradacji polskich zbiorników retencyjnych. Raport IMGW, Warszawa 2011 (praca niepublikowana).
5. U. DMITRUK, M. PIAŚCIK, B. TABORYSKA, J. DOJLIDO: Niebezpieczne substancje organiczne w osadach dennych Wisły. *Gospodarka Wodna* 2006, nr 11, ss. 434–438.
6. U. DMITRUK, M. PIAŚCIK, B. TABORYSKA, J. DOJLIDO: Persistent organic pollutants (POPs) in bottom sediments of the Vistula River, Poland. *Clean* 2008, Vol. 36, No. 2, pp. 222–229.
7. K. BARBUSIŃSKI, W. NOCÓN: Zawartość związków metali ciężkich w osadach dennych Kłodnicy. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1 ss. 13–17.
8. L. BOSZKE, A. KOWALSKI: Spatial distribution of mercury in bottom sediments and soil from Poznań, Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 2006, Vol. 15, No. 2, pp. 211–218.
9. J.I. GAWDZIK: Specjacja metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie wybranych oczyszczalni komunalnych. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4 ss. 15–19.
10. Y. SUN, Q. ZHOU, X. XIE, R. LUI. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China. *Journal of Hazardous Materials* 2010, Vol. 174, pp. 455–462.
11. L. PATROLECCO, N. ADEMOLLO, S. CAPRI, R. PAGNOTTA, S. POLESELLO: Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particular matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the river Tiber (Italy). *Chemosphere* 2010, Vol. 81, pp. 1386–1392.
12. K. SROGI: Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. *Environmental Chemistry Letters* 2007, Vol. 5, pp. 169–195.
13. B. DROOGE, J. LÓPEZ, P. FERNÁNDEZ, J. GRIMALT, E. STUHLIK: Polycyclic aromatic hydrocarbons in lake sediments from the High Tatras. *Environmental Pollution* 2011, Vol. 159, pp. 1234–1240.
14. I. GRABOWSKA: Polychlorinated biphenyls (PCBs) in Poland: occurrence, determination and degradation. *Polish Journal of Environmental Studies* 2010, Vol. 19, No. 1, pp. 7–13.
15. U. DMITRUK, J. DOJLIDO, A. JANCEWICZ, A. KWIATKOWSKA: Związki chloroorganiczne w ściekach w zlewni rzeki Utraty. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2010, nr 7–8, ss. 36–41.
16. J. MUÑOZ-ARNANZ, B. JIMENEZ: New DDT inputs after 30 years of prohibition in Spain. A case study in agricultural soils from south-western Spain. *Environmental Pollution* 2011, Vol. 159, No. 12, pp. 3640–3646.
17. S. MUSA, J.W. GICHUKI, P.O. RABURU, C.M. AURA: Risk assessment for organochlorines and organophosphates pesticide residues in water and sediments from lower Nyando/Sondu-Miriu river within Lake Victoria Basin, Kenya. *Lake and Reservoir Management* 2011, Vol. 16, pp. 273–280.
18. S. OZCAN, M.E. AYDIN: Organochlorine pesticides in urban air: concentrations, sources, seasonal trends and correlation with meteorological parameters. *Clean* 2009, Vol. 37, No. 4–5, pp. 343–348.
19. A. SUDARYANTO, T. ISOBE, S. TAKAHASHI, S. TANABE: Assessment of persistent organic pollutants in sediments from Lower Mekong River basin. *Chemosphere* 2011, Vol. 82, pp. 679–686.
20. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. Dz. U. nr 55, poz. 498.
21. I. BOJAKOWSKA, G. SOKOŁOWSKA: Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przegląd Geologiczny* 1998, vol. 46, nr 1, ss. 49–54.
22. M. URBANIAK, M. ZIELIŃSKI, W. WESOŁOWSKI, M. ZALEWSKI: PCB and heavy metals contamination in bottom sediments from three reservoirs of different catchment characteristics. *Polish Journal of Environmental Studies* 2008, Vol. 17, No. 6, pp. 941–949.
23. I. WASZAK, H. DĄBROWSKA: Persistent organic pollutants in two fish species of *Percidae* and sediment from Sulejowski reservoir in central Poland. *Chemosphere* 2009, Vol. 75, pp. 1135–1143.
24. E. HILLER, L. JURKOVIČ, M. ŠUTRIEPA: Metals in the surface sediments of selected water reservoirs, Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2010, Vol. 84, pp. 635–640.

Dmitruk, U., Jancewicz, A., Tomczuk, U. Hazardous Organic and Trace Element Occurrence in Bottom Sediments of Dam Reservoirs. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 2, pp. 63–68.

Abstract: Quality of bottom sediments was examined for 15 reservoirs classified as the Sudeten, Carpathian or lowland reservoirs, according to their location. These reservoirs serve multiple functions including flood control, providing hydroelectric power, supplying water for general public, industry or agriculture and recreational. The study was conducted in 2008 and 2010. The scope of the analysis included trace elements (As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb and Hg)

and organic compounds: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and chloroorganic pesticides. It was determined that concentration of trace element compounds ranged from <0.01 mg/kg to 422 mg/kg, while of PAHs from <0.0001 mg/kg to 7.5 mg/kg, PCBs from <0.0001 mg/kg to 0.78 mg/kg and of chloroorganic pesticides from <0.0002 mg/kg to 0.065 mg/kg. The sediments from the Sudeten reservoirs were found to be the most polluted, while the sediments from the lowland reservoirs the least.

Keywords: Bottom sediment quality, organic pollutants, inorganic pollutants, PAHs, PCBs.