

## CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA OSADÓW ZBIORNIKA ZADĘBIE W SKIERNIEWICACH

### GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SEDIMENTS OF RESERVOIR ZADĘBIE IN SKIERNIEWICE

IZABELA BOJAKOWSKA<sup>1</sup>, PRZEMYSŁAW DOBEK<sup>1</sup>, JAROSŁAW KUCHARZYK<sup>1</sup>

**Abstrakt.** W próbkach osadów nagromadzonych w zbiorniku Zadębie w dolinie rzeki Łupi (Wysoczyzna Łódzka) oraz w próbkach osadów spod jego dna oznaczono zawartość pierwiastków: As, Ba, Cr, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, V, Zn i Ca, Fe, Mg, Mn, S, P oraz zawartość węgla organicznego (TOC). W próbkach oznaczono także zawartość zanieczyszczeń organicznych: oleju mineralnego, 17 związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), 7 kongenerów polichlorowanych bifenyli (PCB) oraz 20 pestycydów chloroorganicznych. Stwierdzono, że nagromadzone w zbiorniku osady charakteryzują się bardzo niskimi zawartościami pierwiastków śladowych, zbliżonymi do wartości ich tła geochemicznego. Jedynie nieznacznie podwyższone zawartości Ba, Zn, Cu, Cr, Pb i Hg zaobserwowano w północnej części zbiornika. W osadach zbiornika odnotowano znaczne podwyższenie zawartości oleju mineralnego i WWA w porównaniu do ich zawartości w podłożu. Spośród analizowanych związków chloroorganicznych stwierdzono obecność izomeru  $\alpha$ -HCH oraz p,p'-DDT i jego metabolitów.

**Słowa kluczowe:** pestycydy chloroorganiczne, oleje mineralne, metale ciężkie, WWA, PCB, zbiornik Zadębie.

**Abstract.** In the samples of sediment accumulated in the reservoir Zadębie and ground from the its bottom the contents of the As, Ba, Cr, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Sn, Sr, V, Zn and Ca, Fe, Mg, Mn, S, P, and TOC were determined. The content of mineral oil, 17 PAHs compounds, 7 PCB congeners and 20 organochlorine pesticides were determined as well. Sediment accumulated in the reservoir is characterized by very low contents of trace elements similar to the geochemical background values. Slightly increased content of Ba, Zn, Cu, Cr, Pb and Hg were observed in the northern part of the basin. There was a significant increase in the content of mineral oils and PAHs in sediments accumulated compared to their content in the bedding layer. Among the analyzed organochlorine compounds were detected only isomer of  $\alpha$ -HCH and p,p'-DDT and its metabolites.

**Key words:** organochlorine pesticides, mineral oils, heavy metals, PAHs, PCBs, reservoir Zadębie.

### WSTĘP

Osady gromadzące się w warunkach naturalnych na dnie rzek, jezior i zbiorników zaporowych powstają w wyniku akumulacji materiału pochodzącego z erozji gleb i wietrzenia skał na obszarze zlewni (m.in. ziaren kwarcu, skaleni, minerałów węglanowych, minerałów ilastych) oraz materiału powstałego w miejscu sedimentacji (szczątki obumarłych organizmów roślinnych i zwierzęcych oraz wytrącające się z wody związki nieorganiczne, np. węglan

wapnia). Szczególnie intensywne procesy akumulacji materiału pochodzącego z procesów fluwialnych przebiegają w zbiornikach zaporowych, co jest spowodowane nagłym spowolnieniem przepływu wody. Wraz z materiałem osiadającym na dnie są zatrzymywane również potencjalnie szkodliwe pierwiastki śladowe oraz niepożądane trwałe zanieczyszczenia organiczne (polichlorowane bifenyle, pestycydy chloroorganiczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne). Skład chemiczny osadów, które gromadzą się na dnie rzek, jezior i zbiorników zaporowych

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: izabela.bojakowska@pgi.gov.pl, przemyslaw.dobek@pgi.gov.pl, jaroslaw.kucharzyk@pgi.gov.pl.

jest uwarunkowany: litologią zlewni rzeki lub jeziora, warunkami klimatycznymi oraz sposobem zagospodarowania i użytkowania terenu zlewni.

Zanieczyszczenie osadów cieków i zbiorników wodnych metalami ciężkimi oraz trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi na terenach zurbanizowanych jest powszechne (Wildi i in., 2004; Sekabira i in., 2010; Bojakowska i in., 2012, 2014; Van Metre, Mahler, 2014). Wnoszone są one do wód powierzchniowych głównie przez spływy deszczowe oraz przez wody roztopowe (Lindström, 2001; Adachi, Tainosho, 2004). Spływy deszczowe i wody roztopowe niosą wiele zanieczyszczeń. Są to np. osiadające pyły atmosferyczne, produkty ropopochodne, materiał pochodzący ze ścierania opon i asfaltu, okruchy złuszczonej farby, lakierów i rdzy. Zawierają one również rozpuszczone środki przeciw gołoledzi, a także nawozy i herbicydy zastosowane na terenach parków i skwerów. Współcześnie najczęściej wykrywanymi metalami w pyłach ulicznych są: miedź, cynk, kadm, chrom, nikiel i żelazo. Pochodzą one z korozji samochodów, ścierania opon, wykładzin tarcz hamulcowych (Ordóñez i in., 2003; Legret, Pagotto, 2006; Bojakowska i in., 2009; Christoforidis, Stamatis, 2009; Guney i in., 2009; McKenzie i in., 2009; Zhao i in., 2009). Ważnymi pierwiastkami w pyłach ulicznych są także rtęć i arsen, które pochodzą ze spalania węgla (Nriagu, Pacyna, 1988; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Źródłem cynku, miedzi, ołowiu i kadmu jest również korozja dachów na budynkach (blacha ocynkowana, papa, blacha miedziana) i niszczenie elewacji budynków przez czynniki atmosferyczne (Quek, Forster, 1993; Lindström, 2001; Polkowska, Namiestnik, 2008; Baker, 2009). Istotnym źródłem zanieczyszczenia osadów zbiorników wodnych i rzek na terenach zurbanizowanych jest również transport wodny (eksploatacja, korozja i konserwacja jednostek pływających oraz sprzętu rekreacyjnego).

Osady o wysokiej zawartości szkodliwych składników są potencjalnym ogniskiem zanieczyszczenia środowiska. Część szkodliwych składników zawartych w osadach może ponownie zanieczyszczać wody zarówno w następstwie procesów chemicznych i biochemicznych przebiegających w osadach, jak również mechanicznego poruszenia wcześniej odłożonych zanieczyszczonych osadów, na skutek naturalnych procesów albo podczas transportu bądź bagrowania (Bordas, Bourg, 2001; Sjöblom i in., 2004). Zanieczyszczone osady mogą być także przemieszczane podczas powodzi na gleby tarasów zalewowych albo transportowane w dół rzek (Gabler, Schneider, 2000; Gocht i in., 2001). Przemieszczenie zanieczyszczonych osadów na tarasy zalewowe powoduje wzrost stężenia metali ciężkich i trwałych zanieczyszczeń organicznych w glebach (Bojakowska, Sokołowska, 1995; Bojakowska i in., 1996; Middelkoop, 2000). Występujące w osadach metale ciężkie i inne substancje niebezpieczne mogą akumulować się w łańcuchu troficznym do poziomu, który jest toksyczny dla organizmów, zwłaszcza drapieżników, a także mogą stwarzać ryzyko dla ludzi (Šmejkalová i in., 2003; Liu i in., 2005; Vink, 2009). Niebagatelny problem stanowi zagospodarowanie zanieczyszczonych osadów dennych w środowisku po wydobyciu

ich ze zbiorników zaporowych, rzek, kanałów i portów, co jest wykonywane dla utrzymania ich żeglowności. Wydobyte osady w zależności od ich składu chemicznego mogą być bez ograniczeń ponownie wprowadzone do środowiska przyrodniczego lub wykorzystywane z pewnymi ograniczeniami, np. relokacja w wodach, użyźnianie gleb, składowanie na polach refulacyjnych, odtwarzanie uszkodzonych przez prądy plaż, budowa nadbrzeży lub grobli. W przypadku nadmiernego zanieczyszczenia muszą być one poddane oczyszczaniu lub zdeponowane na składowisku odpadów innych niż komunalne i obojętne.

Celem pracy jest zbadanie akumulacji zanieczyszczeń nieorganicznych oraz trwałych zanieczyszczeń organicznych w osadach nagromadzonych w niewielkim zbiorniku zaporowym Zadębie, spiętrzonego na rzece Łupi, znajdującym się na terenach rekreacyjnych Skierniewic oraz ocena stopnia ich zanieczyszczenia.

## METODY I ZAKRES BADAŃ OSADÓW

Zbiornik wodny Zadębie jest położony w południowo-zachodniej części Skierniewic w dolinie rzeki Łupi. Długość zbiornika wynosi 2,1 km, średnia głębokość – 2,15 m, a powierzchnia lustra wody – 25,7 ha. Obiekt jest przeznaczony do celów rekreacyjno-sportowych, wypoczynkowych oraz wędkarskich (w zbiorniku występuje płoć, leszcz, szczupak, okoń, karp i sandacz). Znajduje się tam tor regatowy, a na lewym brzegu są zlokalizowane dwie plaże miejskie z kąpieliskami i pomostami.

W akwenie Zadębie, na przełomie kwietnia i maja 2012 r., wykonano 19 otworów wiertniczych (fig. 1), aż do podłoża zbiornika, w którym występują piaski drobnoziarniste. W czaszy zbiornika głębokość otworów wynosiła 0,3–0,6 m (grubość warstwy mulistych, bogatych w materię organiczną osadów wynosiła 0,05–0,35 cm). Jedynie przy zaporze oraz na cofce zbiornika głębokość otworów była większa – do 2 m. Uzyskane w trakcie wierceń rdzenie podzielono na 32 próbki na podstawie ich cech makroskopowych (barwa, konsystencja). Część z nich stanowiły osady nagromadzone w zbiorniku (19 próbek), a część osady znajdujące się w podłożu zbiornika (13 próbek).

We frakcji osadów i gruntów o średnicy  $\varphi < 1$  mm, roztworzonych wodą królewską, oznaczono zawartość pierwiastków śladowych – As, Ba, Cr, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Sn, Sr, V i Zn oraz wybranych pierwiastków głównych – Al, Ca, Mg, Fe, K, Mn, Na, P i S metodą ICP-AES. Wykonano także oznaczenia zawartości Hg z próbki stałej metodą AAS, przy zastosowaniu zatężania na amalgamatorze rtęciowym (AMA). Określono zawartość węgla organicznego (TOC) metodą miareczkowania kulometrycznego również dla próbki stałej. Granice oznaczalności wynosiły dla rtęci – 0,005 mg/kg, dla kadmu i molibdenu – 0,5 mg/kg, dla baru, kobaltu, chromu, miedzi, niklu, cynku, wanadu, strontu i manganu – 1 mg/kg, dla cyny – 2 mg/kg, dla ołowiu i arsenu – 3 mg/kg, dla wapnia, magnezu, żelaza i glinu – 0,01%, a dla siarki, fosforu, sodu i potasu – 0,005%.

Przeprowadzono oznaczenie zawartości trwałych zanieczyszczeń organicznych w badanych próbkach. Oznaczenie zawartości 17 wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA) wykonano z ekstraktów dichlorometanowych przy użyciu chromatografu gazowego 6890N z detektorem spektrometrem mas GC-MSD 5973 firmy Agilent. Rozdzielenie oznaczanych związków wykonano stosując kolumnę niepolarną HP-5MS (długość 30 m średnicy 0,25 mm, film 0,33  $\mu\text{m}$  (5%)-difenylo-(95%)-dimetylopolisilikan) i programowanie temperatury: w zakresie 70–200°C z przyrostem 10°C/min., a w zakresie 200–300°C z przyrostem 2°C/min. Granica oznaczalności dla acenaftylenu, acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu i chryzenu wynosiła 1  $\mu\text{g/kg}$ , dla benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, benzo(e)pirenu i perylenu – 3  $\mu\text{g/kg}$ , a dla indeno(1,2,3-c,d)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu i benzo(ghi)perylenu – 5  $\mu\text{g/kg}$ . Oznaczenia zawartości 7 kongenerów polichlorowanych bifenyli oraz 20 pestycydów chloroorganicznych wykonano z ekstraktów uzyskanych mieszaniną heksan/acetone (1 : 1) przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem wychwytu elektronów GC-ECD firmy Agilent. Rozdzielenie oznaczanych związków wykonano w kolumnie kapilarnej typu HP-5 (długość 30 m, średnicy 0,32 mm, film 0,25  $\mu\text{m}$  (5%)-difenylo-(95%)-dimetylopolisiloksanu), stosując programowanie temperatury: od 110°C z przyrostem 30°C/min do 140°C, z przyrostem 2°C/min od 140°C do 170°C, izotermą w 170°C przez 10 min, z przyrostem 2°C/min od 170°C do 240°C, z przyrostem 10°C/min od 240°C do 300°C. Granica oznaczalności dla PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180, aldryny, epoksydu heptachloru, diendryny, ketonu endryny,  $\alpha$ -chlordanu,  $\gamma$ -chlordanu, aldehydu endryny, p,p'-DDE i p,p'-DDD wynosiła 0,1  $\mu\text{g/kg}$ , dla endryny, endosulfanu II i siarczanu endosulfanu – 0,3  $\mu\text{g/kg}$ , dla  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH, endosulfanu I i p,p'-DDT – 0,5  $\mu\text{g/kg}$ , a dla heptachloru – 0,8  $\mu\text{g/kg}$ .

Zawartość sumy oleju mineralnego określono z ekstraktów  $\text{CCl}_4$  przy zastosowaniu techniki FTIR (spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera) z granicą oznaczalności wynoszącą 10 mg/kg.

Przy obliczaniu średniej i średniej geometrycznej oraz wyznaczaniu mediany w przypadku próbek, w których zawartość oznaczanego pierwiastka lub związku organicznego była poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej, przyjmowano zawartość równą połowie granicy oznaczalności, chociaż rzeczywiste zawartości w niektórych próbkach mogły być niższe.

## WYNIKI BADAŃ I OCENA OSADÓW ZBIORNIKA ZADĘBIE

Nagromadzone w zbiorniku osady dennie charakteryzują się bardzo niskimi zawartościami potencjalnie szkodliwych pierwiastków śladowych. Poziom arsenu wynosił do 7 mg/kg, chromu do 10 mg/kg, kobaltu do 3 mg/kg, miedzi do 21 mg/kg, niklu do 8 mg/kg, ołowiu do 16 mg/kg, rtęci do 0,094 mg/kg,

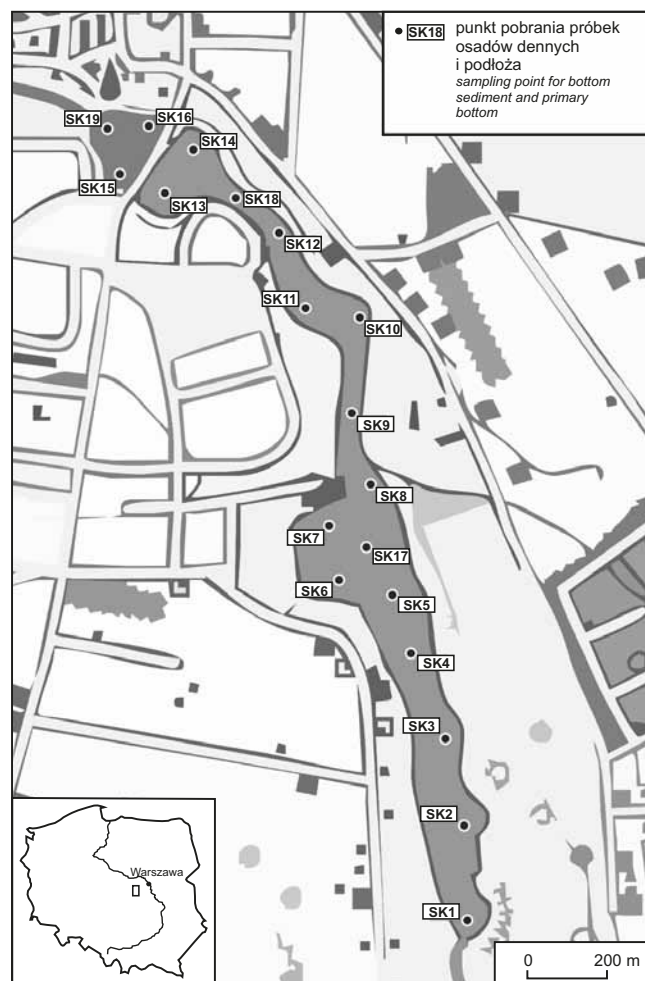


Fig. 1. Lokalizacja punktów pobrania próbek

Location of sampling points

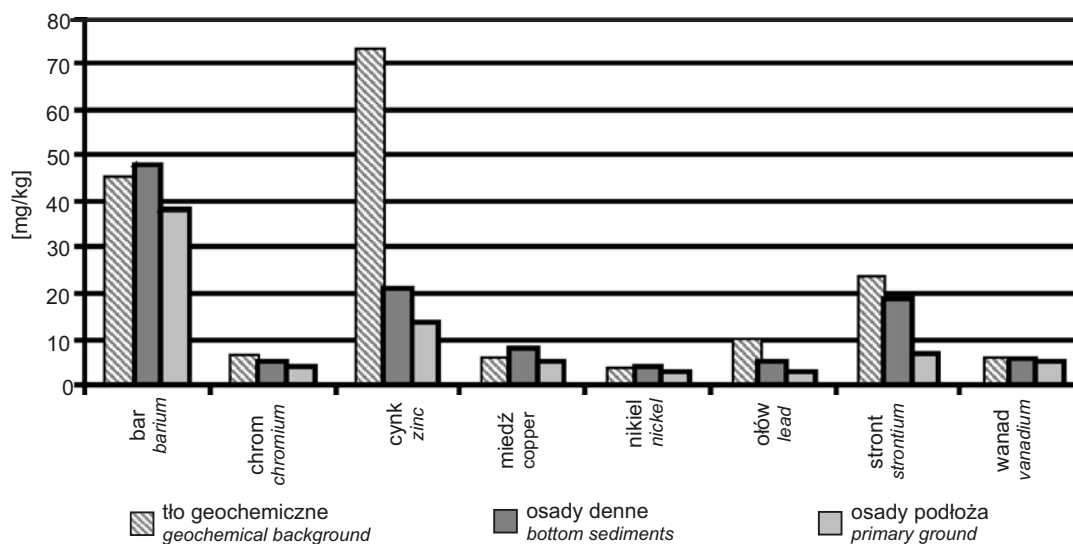
cynku do 59 mg/kg, baru do 158 mg/kg, a zawartość cyny i kadmu była poniżej granicy oznaczalności (tab. 1). Osady podłoża zbiornika cechują się podobnymi lub jeszcze niższymi zawartościami potencjalnie szkodliwych pierwiastków śladowych. Zaobserwowano, że osady nagromadzone w północnej części zbiornika, w pobliżu zapory, odznaczają się nieznacznie podwyższonymi zawartościami baru, cynku, miedzi, chromu, ołowiu i rtęci w porównaniu do osadów podłoża (tab. 1). Należy podkreślić, że obliczone średnie zawartości poszczególnych pierwiastków są niższe od wartości tła geochemicznego tych pierwiastków dla zlewni środkowej Wisły (fig. 2). Są one bardzo niskie ze względu na występujące na tym obszarze plejstoceńskie i holocenijskie utwory geologiczne – gliny, ropy, piaski, mady, torfy i gytie, charakteryzujące się niskimi zawartościami potencjalnie szkodliwych metali. Osady nagromadzone w Zbiorniku Zadębie wyróżniają się podwyższoną zawartością węgla organicznego, siarki, fosforu (ok. 2-krotnie), żelaza (ok. 1,5-krotnie) i wapnia (4-5-krotnie) w porównaniu do utworów podłoża (tab. 1). Wzrost zawartości tych składników w osadach zbiornika jest naturalnym procesem związanym ze zwiększoną sedymentacją materii organicznej, a także z wytrą-

Tabela 1

**Parametry statystyczne zawartości pierwiastków w osadach zbiornika Zadębie  
i w jego podłożu**

Statistical parameters of the element contents in the sediments of the reservoir Zadębie and its substrate

Pierwiastek		Osady nagromadzone w zbiorniku (n = 19)					Osady spod dna zbiornika (n = 13)				
		średnia	średnia geometryczna	mediana	zaw. min.	zaw. maks.	średnia	średnia geometryczna	mediana	zaw. min.	zaw. maks.
Arsen		<3	<3	<3	<3	7	<3	<3	<3	<3	6
Bar		54	48	47	18	158	47	38	30	16	128
Chrom		5	5	5	2	10	5	4	4	2	11
Cyna		<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Cynk		25	21	21	8	59	17	14	12	6	54
Kadm		<0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Kobalt		1	1	1	<1	3	1	1	1	<1	3
Mangan	[mg/kg]	284	196	249	33	1017	109	67	66	22	611
Miedź		9	8	8	3	21	5	5	5	2	12
Molibden		<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Nikiel		4	4	3	1	8	4	3	3	1	9
Ołów		6	5	5	<2	16	4	3	3	<2	16
Rtęć		0,024	0,017	0,018	0,003	0,094	0,013	0,010	0,009	0,004	0,047
Stront		25	19	22	5	63	9	7	7	4	22
Wanad		7	6	6	2	13	6	5	5	2	12
Fosfor		0,064	0,047	0,050	0,014	0,280	0,036	0,022	0,020	0,011	0,236
Glin		0,32	0,30	0,31	0,12	0,60	0,30	0,26	0,28	0,12	0,64
Magnez		0,09	0,08	0,08	0,02	0,19	0,08	0,06	0,05	0,02	0,27
Potas		0,053	0,051	0,051	0,030	0,098	0,059	0,050	0,046	0,025	0,132
Siarka	[%]	0,199	0,148	0,156	0,014	0,446	0,100	0,068	0,072	0,013	0,346
Sód		0,010	0,010	0,010	0,008	0,017	0,009	0,009	0,009	0,006	0,012
Wapń		2,71	1,72	2,37	0,17	7,44	0,49	0,34	0,30	0,11	1,88
Węgiel org.		2,25	1,41	1,70	0,23	14,50	0,90	0,77	0,86	0,20	2,53
Żelazo		0,82	0,67	0,70	0,19	2,70	0,54	0,40	0,36	0,13	2,23



**Fig. 2. Porównanie średnich zawartości pierwiastków śladowych w osadach zbiornika Zadębie i jego podłoża z wartościami tła geochemicznego**

Comparison of average trace element contents in sediments of the Zadębie reservoir and its substrate with geochemical background value

caniem się węglanu wapnia, siarczków i fosforanów oraz powstawaniem otoczek wodorotlenków żelaza na ziarnach, podobnie jak ma to miejsce na przykład w jeziorach. Z tego też powodu osady zbiorników mogą charakteryzować się podwyższoną zawartością pierwiastków śladowych. Odnotowane zawartości pierwiastków śladowych są niższe od stężeń, przy których może występować negatywne ich oddziaływanie na organizmy bytujące w środowisku wód powierzchniowych, które wynoszą dla arsenu 33 mg/kg, kadmu – 4,98 mg/kg, chromu – 111 mg/kg, miedzi 149 mg/kg, niklu – 48,6 mg/kg, ołowiu – 129 mg/kg, rtęci – 1,06 mg/kg i cynku 459 mg/kg (MacDonald i in., 2000).

W osadach zbiornika i w jego podłożu oleje mineralne wykryto w szerokim zakresie zmienności od <10 mg/kg do 160 mg/kg (tab. 2). Występowanie wysokich zawartości stwierdzono przede wszystkim w osadach zakumulowanych w północnej części zbiornika. Obliczone średnie zawartości olejów mineralnych w nagromadzonych osadach wynosiły 45,3 mg/kg, a w podłożu – 34,3 mg/kg. Dopuszczalna za-

wartość olejów mineralnych w osadach wydobywanych z akwenów wodnych i rzek nie jest regulowana.

Nagromadzone osady charakteryzują się wyższymi wartościami WWA niż podłoże, mimo że najwyższą ich zawartość stwierdzono w jednej z próbek podłoża. W zbitych osadach dennych WWA stwierdzono w szerokim przedziale 33–5101 µg/kg, a w utworach podłoża zbiornika 47–7103 µg/kg. Obecność stosunkowo wysokich zawartości WWA w osadach nagromadzonych w północnej części zbiornika jest spowodowana z jednej strony przez akumulację najdrobniejszego materiału bogatego w materię organiczną w pobliżu zapory, z drugiej zanieczyszczeń pochodzących z transportu samochodowego, odbywającego się ulicą Zadębie, przebiegającą w poprzek zbiornika.

Spośród analizowanych związków WWA najwyższą zawartością charakteryzują się fluoranten i piren (tab. 2). Zawartości związków trójpierścieniowych (acenaften, acenaften, fluoren, antracen) oraz pięciopierścieniowego perylenu zarówno w nagromadzonych osadach, jak i ich podłożu

Tabela 2

**Parametry statystyczne zawartości trwałych zanieczyszczeń organicznych [µg/kg] w osadach zbiornika Zadębie i w jego podłożu**

Statistical parameters of the persistent organic pollutant content [µg/kg] in the sediments of the reservoir Zadębie and its substrate

Węglowodór	Osady nagromadzone w zbiorniku (n = 19)					Osady spod dna zbiornika (n = 13)				
	średnia	średnia geometryczna	mediana	zaw. min.	zaw. maks.	średnia	średnia geometryczna	mediana	zaw. min.	zaw. maks.
Oleje mineralne	45,3	29,4	31,7	5,0	157,0	34,3	16,6	12,0	5,0	160
Acenaften	3	1	1	<1	15	2	1	<1	<1	20
Acenaften	4	2	2	<1	18	4	1	1	<1	33
Fluoren	8	5	5	<1	36	7	3	2	<1	60
Fenantren	60	24	19	4	422	52	12	8	3	513
Antracen	16	4	3	1	113	10	1	<1	<1	109
Fluoranten	151	52	47	2	917	122	11	5	1	1271
Piren	121	40	35	1	740	97	8	5	<1	1010
Benzo[a]antracen	63	20	15	1	378	48	4	1	1	500
Chryzen	63	20	16	1	370	49	4	1	1	500
Benzo[b]fluoranten	85	31	27	<3	412	65	6	3	<3	648
Benzo[k]fluoranten	41	14	12	<3	215	31	4	<3	<3	304
Benzo[e]piren	60	22	18	<3	291	43	5	<3	<3	415
Benzo[a]piren	71	22	17	<3	404	54	5	<3	<3	548
Perylen	110	72	79	8	389	85	60	67	16	214
Dibenzo[ah]antracen	13	6	3	<5	69	12	4	<5	<5	101
Indeno[1,2,3-cd]piren	63	20	19	<5	307	44	6	<5	<5	430
Benzo[ghi]perylene	65	24	23	<5	303	45	6	<5	<5	431
Suma 17 WWA	999	420	393	33	5101	771	182	116	47	7103
p,p'-DDE	1	0,6	0,7	<0,1	5,2	0,5	0,1	<0,1	<0,1	2,4
p,p'-DDD	1,8	0,8	0,7	<0,1	9	1,1	0,2	<0,1	<0,1	8,8
p,p'-DDT	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	2,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,2
p,p'-DDE+ p,p'-DDD+ p,p'-DDE	3,4	2	1,7	<0,7	13,5	2,2	0,8	0,4	<0,7	13,4

są zbliżone. W przypadku pozostałych związków z grupy WWA zawartości są wyraźnie wyższe w osadach zbiornika w porównaniu do ich zawartości w podłożu (fig. 3). Wskazuje to, że osady nagromadzone w zbiorniku charakteryzują się wyższą zawartością WWA pochodzenia pirogenicznego (związki wyżej pierścieniowe) niż grunty znajdujące się pod zbiornikiem. Źródłem tych związków są depozyty atmosferyczne, które wraz ze sływem deszczowym i roztopowym trafiały do zbiornika Zadębie, a w konsekwencji zakumulowały się w osadach. Odnotowane zawartości WWA są niższe od stężeń, przy których obserwuje się negatywne ich oddziaływanie na organizmy bytujące w środowisku wód powierzchniowych. Wynoszą one dla antracenu 0,845 mg/kg, dla fluorenu – 0,536 mg/kg, dla fenantrenu – 1,170 mg/kg, dla fluorantenu – 2,23 mg/kg, dla benzo(a)antracenu – 1,05 mg/kg, dla chryzenu – 1,29 mg/kg, dla pirenu – 1,520 mg/kg, a dla benzo(a)pirenu – 1,45 mg/kg (MacDonald i in., 2000).

Stwierdzano sporadycznie obecność polichlorowanych bifenyli (PCB) w osadach zbiornika Zadębie w zawartościach powyżej limitu detekcji zastosowanej metody, najczęściej na poziomie granicy oznaczalności. Tylko w jednej próbce, pobranej w północnej części zbiornika, odnotowano podwyższoną zawartość zbadanych kongenerów PCB – 10,8 µg/kg. Była to zawartość niższa niż dopuszczalna dla urobku (300 µg/kg), a także niższa od zawartości, powyżej której obserwuje się szkodliwe oddziaływania na organizmy wodne (676 µg/kg).

Spośród analizowanych pestycydów chloroorganicznych w zbadanych osadach zbiornika stwierdzono obecność jedynie izomeru  $\alpha$ -HCH oraz p,p'-DDT i jego metabolitów. Przy czym związek  $\alpha$ -HCH odnotowano jedynie w dwóch próbkach i to w stężeniu na poziomie granicy oznaczalności tego związku (0,5 µg/kg). Obecność związków z grupy

DDT w zawartości powyżej granicy oznaczalności wykryto w wielu próbkach. Maksymalne wykryte stężenie p,p'-DDT w nagromadzonych osadach wyniosło 2,5 µg/kg, p,p'-DDE – 5,2 µg/kg, a p,p'-DDD – 9,0 µg/kg. W podłożu stężenia te wynosiły odpowiednio 2,2, 2,4 i 8,8 µg/kg. Dopuszczalna zawartość pestycydów chloroorganicznych w osadach wydobywanych z akwenów wodnych i rzek nie jest regulowana. W jednej próbce osadów i w jednej próbce podłoża stwierdzono stężenie p,p'-DDD wyższe od zawartości, powyżej której może być obserwowane szkodliwe oddziaływanie na organizmy wodne (8,51 µg/kg). Pozostałe metabolity p,p'-DDE i p,p'-DDT charakteryzowały się niższymi zawartościami od progowych, które wynosiły odpowiednio 6,75 i 4,77 µg/kg (MacDonald i in., 2000).

Reasumując, osady nagromadzone w południowej i środkowej części zbiornika Zadębie charakteryzują się bardzo niskimi zawartościami potencjalnie szkodliwych pierwiastków śladowych oraz trwałych zanieczyszczeń organicznych. Mogą być relokowane w obrębie akwenu wodnego lub dowolnie zagospodarowane po ich wydobyciu ze zbiornika. Osady nagromadzone w północnej części zbiornika, mimo że charakteryzują się niskimi zawartościami pierwiastków śladowych, zawierają podwyższone zawartości WWA i pestycydów chloroorganicznych. Stwierdzone stężenia TZO są niższe od dopuszczalnych, w myśl ustawy o osadach bagrowniczych, i mogą być relokowane w obrębie wód powierzchniowych. Natomiast w aspekcie Rozporządzenia w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Rozporządzenie..., 2002) zawarte w nich WWA i p,p'-DDT oraz jego metabolity spełniają standardy dla gruntów grupy C (tereny przemysłowe i komunikacyjne). Z tego względu nie mogą być dowolnie zagospodarowane w środowisku lądowym, np. w rolnictwie, jednakże mogą

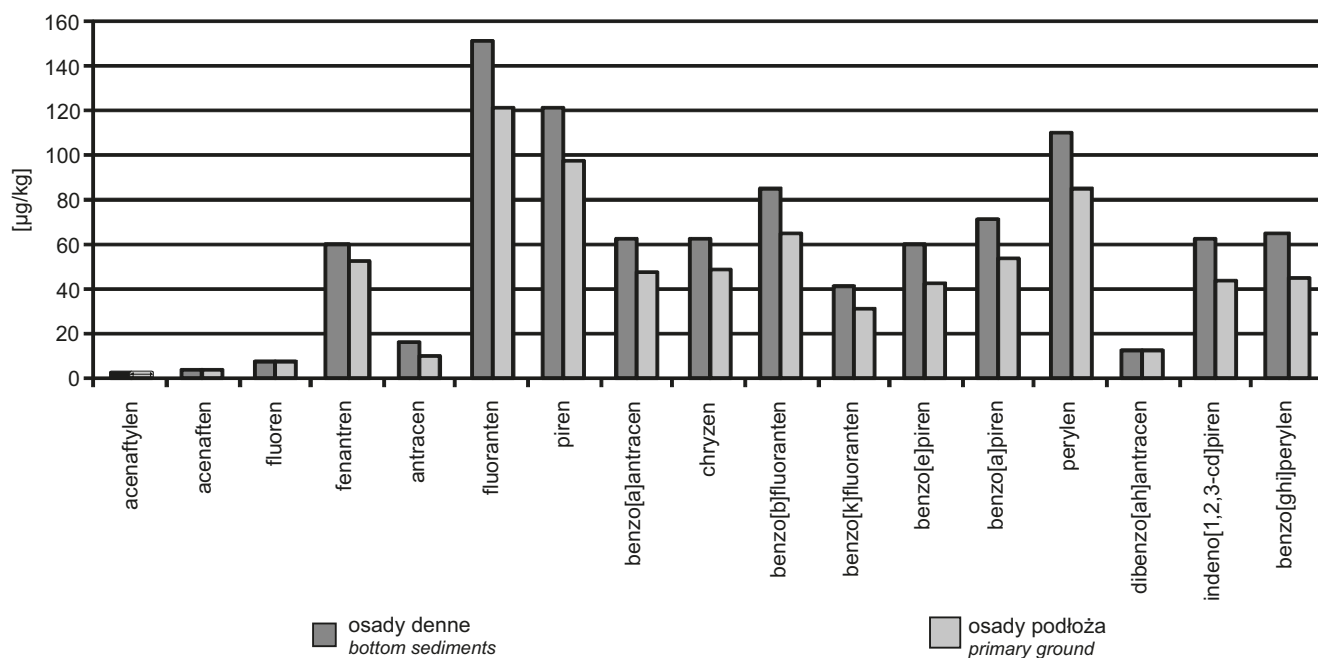


Fig. 3. Porównanie średnich zawartości WWA w osadach zbiornika Zadębie i w jego podłożu

Comparison of average PAH content in the sediments of the Zadębie reservoir and in its substrate

one być wykorzystane do prac makroniwelacyjnych na terenach przemysłowych i ciągach komunikacyjnych. Mogą one być także poddane remediacji biologicznej na przyzmacz rekultywacyjnych i następnie dowolnie zagospodarowane.

## PODSUMOWANIE

Nagromadzone w zbiorniku Zadębie osady charakteryzują się bardzo niskimi zawartościami potencjalnie szkodliwych pierwiastków śladowych, zbliżonymi do wartości ich tła geochemicznego. W północnej części zbiornika występują nieznacznie podwyższone zawartości baru, cynku, miedzi, chromu, ołowiu i rtęci, w porównaniu do osadów podłoża.

W zbadanych osadach stwierdzono zawartość olejów mineralnych do poziomu 160 mg/kg. Ich średnia zawartość wynosi 45,3 mg/kg i jest nieznacznie wyższa w porównaniu z podłożem.

Osady denne zbiornika zawierają do 5101 µg/kg WWA. Zawartość ta w nagromadzonych osadach jest wyższa niż w podłożu.

W większości próbek nie stwierdzono obecności polichlorowanych bifenyli w zawartościach powyżej limitu detekcji zastosowanej metody.

Spośród analizowanych pestycydów chloroorganicznych stwierdzono jedynie obecność izomeru  $\alpha$ -HCH oraz p,p'-DDT i jego metabolitów.

## LITERATURA

- ADACHI K., TAINOSHO Y., 2004 – Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environ. Int.*, **30**, 8: 1009–1017.
- BAKER L.A. (red.), 2009 – The Water Environment of Cities. Springer, New York.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 1996 – Heavy metals in the Bystrzyca river flood plain. *Geol. Quart.*, **40**, 3: 467–480.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., LEWANDOWSKI P., 1996 – Metale ciężkie w glebach tarasów zalewowych Pisi. *Prz. Geol.*, **44**, 1: 75–77.
- BOJAKOWSKA J., DUSZYŃSKI J., JAROŃ I., KARMARZ D., KUCHARZYK J., MAKSYMOWICZ A., 2009 – Pierwiastki śladowe w pyłach tuneli drogowych na terenie Warszawy. *Prz. Geol.*, **57**, 12: 1069–1072.
- BOJAKOWSKA I., LECH D., JAROSZYŃSKA J., 2012 – Metale ciężkie w osadach Potoku Służewieckiego w Warszawie (Polska). *Górnictwo i Geologia*, **7**, 2: 71–83.
- BOJAKOWSKA I., LECH D., JAROSZYŃSKA J., 2014 – Heavy metals in sediments of water bodies in the Służew stream catchment (Warsaw area). *NREI*, **25**, 2: 27–33.
- BORDAS F., BOURG A., 2001 – Effect of Solid/Liquid Ratio on the Remobilization of Cu, Pb, Cd and Zn from Polluted River Sediment. *Water Air Soil Pollut.*, **128**, 3: 391–400.
- CHRISTOFORDIS A., STAMATIS N., 2009 – Heavy metals concentrations in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*, **151**, 3/4: 257–263.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU Nr 165 poz. 1359).
- GÄBLER H.E., SCHNEIDER J., 2000 – Assessment of heavy-metal contamination of floodplain soils due to mining and mineral processing in the Harz Mountains, Germany. *Environ. Geol.*, **39**, 7: 774–781.
- GOCHT T., MOLDENHAUER K.M., PÜTTMANN W., 2001 – Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). *Appl. Geochem.*, **16**, 15: 1707–1721.
- GUNEY M., ONAYA T., COPTY N., 2009 – Impact of overland traffic on heavy metal levels in highway dust and soils of Istanbul, Turkey. *Environ. Monit. Assess.*, **164**, 1: 101–110.
- KABATA-PENDIAS A., MUKHERJEE A.B., 2007 – Trace Elements from Soil to Human. Springer, Berlin.
- LEGRET M., PAGOTTO C., 2006 – Heavy metal deposition and soil pollution along two major rural highways. *Environ. Technol.*, **27**, 3: 247–254.
- LINDSTRÖM M., 2001 – Urban land use influences on heavy metal fluxes and surface sediment concentrations of small lakes. *Water Air Soil Pollut.*, **126**, 3: 363–383.
- LIS J., PASIECZNA A., 1995 – Atlas geochemiczny Polski w skali 1:2 500 000. Wydaw. Geol., Warszawa.
- LIU H., PROBST A., LIAO B., 2005 – Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Sci. Total Environ.*, **339**, 1/3: 153–166.
- MACDONALD D., INGERSOLL C., BERGER T., 2000 – Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **39**: 20–31.
- MCKENZIE E., MONEY J., GREEN P., YOUNG T., 2009 – Metals associated with stormwater-relevant brake and tire samples. *Sci. Total Environ.*, **407**, 22: 5855–5860.
- MIDDELKOOP H., 2000 – Heavy-metal pollution of the river Rhine and Meuse floodplains in the Netherlands. *Netherlands Journal of Geosciences – Geologie en Mijnbouw*, **79**, 4: 411–428.
- NRIAGU J.O., PACYNA J.M., 1988 – Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**, 134–139.
- ORDÓÑEZ A., LOREDO J., De MIGUEL E., CHARLESWORTH S., 2003 – Distribution of heavy metals in the street dusts and soils of an industrial city in Northern Spain. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **44**, 2: 160–170.
- POLKOWSKA Ż., NAMEŚNIK J., 2008 – Road and roof runoff waters as a source of pollution in a big urban agglomeration (Gdańsk, Poland). *Ecological Chemistry and Engineering S*, **15**, 3: 375–385.
- QUEK U., FÖRSTER J., 1993 – Trace metals in roof runoff. *Water Air Soil Pollut.*, **68**, 3: 373–389.
- SJÖBLOM A., HÅKANSSON K., ALLARD B., 2004 – River water metal speciation in a mining region – the influence of wetlands, limning, tributaries, and groundwater. *Water Air Soil Pollut.*, **152**: 173–194.
- SEKABIRA K., ORYEM ORIGA H., BASAMBA T.A., MUTUMBA G., KAKUDIDI E., 2010 – Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **7**, 3: 435–446.
- ŠMEJKALOVÁ M., MIKANOVA O., BORŮVKA L., 2003 – Effects of heavy metal concentrations on biological activity of soil micro-organisms. *Plant Soil Environ.*, **49**, 7: 321–326.
- VAN METRE P.C., MAHLER B.J., 2014 – PAH Concentrations in Lake Sediment Decline Following Ban on Coal-Tar-Based Pavement Sealants in Austin, Texas. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 13: 7222–7228.

- VINK J., 2009 – The origin of speciation: Trace metal kinetics over natural water/sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation. *Environ. Pollut.*, **157**, 2: 519–527.
- WILDI W., DOMINIK J., LOIZEAU J., THOMAS R., FAVARGER P., HALLER L., PERROUD A., PEYTREMANN C., 2004 – River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland. *Lakes & Reservoirs: Research & Management*, **9**, 1: 75–87.
- ZHAO H., YIN C., CHEN M., WANG W., 2009 – Risk assessment of heavy metals in street dust particles to a stream network. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, **18**, 2: 173–183.

## SUMMARY

All reservoirs are natural silting, which is caused by the slow movement of water as a result of damming up river waters. In the sediments formed at the bottom of the reservoir are stopped most brought to the heavy metals. Due to the chemical composition of sediments dredged their use in the environment can be problematic.

Zadębie Reservoir is located in the south-western part of Skierniewice, in the valley of the river Lupia. Length of the reservoir is 2.1 km, average depth – 2.15 m, and the surface of the water – 25.7 ha. Reservoir is designed for recreational sports and recreation, and fishing 19 boreholes were made in the water body of the reservoir Zadębie (Fig. 1). The resulting cores were divided into 32 samples. In sample the content of As, Ba, Cr, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Sn, Sr, V and Zn, after aqua regia digestion, were determined by ICP-AES. The mercury content was determined by TMA and the content of organic carbon (TOC) by coulometric titration. The amount of the mineral oil was determined using the FTIR technique. The concentration of 17 compounds from the group of polycyclic aromatic hydrocarbons were determined by GC-MS, and 7 polychlorinated biphenyls and 20 organochlorine pesticides – by GC-ECD.

Sediments accumulated in the reservoir are characterized by very low contents of trace elements similar to the geochemical background values (Fig. 2). The As content was found to 7 mg/kg, Cr – up to 10 mg/kg, Co – to 3 mg/kg, Cu – up to 21 mg/kg, Ni – to 8 mg/kg, Pb – up to 16 mg/kg, Hg – up to

0.094 mg/kg, Zn – up to 59 mg/kg, Ba – to 158 mg/kg, and the content of Sn and Cd was below the limit of quantification (Tab. 1). Slightly increased content of Ba, Zn, Cu, Cr, Pb and Hg were observed in the northern part of the reservoir. Mineral oils were found to 160 mg/kg. PAH concentrations were in the range from 33 to 5101 mg/kg and observed a significant increase in the content of accumulated sediment compared to their content in the substrate (Tab. 2, Fig. 3). In the vast majority of the samples was not detected polychlorinated biphenyls in contents above the detection limit of the method. Their presence in the higher levels (10.8 mg/kg of  $\Sigma$ PCB) was only found in one sample. Among the analyzed organochlorine pesticides were detected only isomer of  $\alpha$ -HCH and p,p'-DDT and its metabolites.

Sediments accumulated in the southern and central part of the Zadębie reservoir characterized by very low contents of potentially harmful trace elements and persistent organic pollutants (PAHs, PCBs, organochlorine pesticides). These deposits can be relocated within the body of water or optionally managed in the environment after their extraction from the reservoir. However, the sediments accumulated in the northern part of the tank, although characterized by low contents of trace elements, characterized by elevated levels of PAH and organochlorine pesticides. Due to the concentration of PAHs and pesticides present in the sediments, they can not be optionally disposed of, they can only be used for leveling works in industrial areas and communication routes.