

PCB I METALE CIĘŻKIE W WODZIE I OSADACH DENNYCH ZBIORNIKA KOZŁOWA GÓRA

AGATA ROSIŃSKA*, LIDIA DĄBROWSKA

Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków, Politechnika Częstochowska
ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa

*Adres e-mail do korespondencji: rosinska@is.pcz.czest.pl

Słowa kluczowe: Polichlorowane bifenyle (PCB), metale ciężkie, osady denne, woda, zbiornik zaporowy.

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące zawartości PCB o kodach 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 oraz metali ciężkich (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr) w wodzie i osadach dennych zbiornika zaporowego w Kozłowej Górze. Próbkę pobrano w listopadzie 2009 r. na 2 stanowiskach, które usytuowane były w południowej, wylotowej (przy zaporze) części zbiornika. Osady denne pobrano z wierzchniej warstwy o grubości 5 cm. Ekstrakcję PCB z osadów dennych wykonano zgodnie z normą EPA 3550B, a analizę specyacyjną metali ciężkich wg schematu Tessiera.

Otrzymane wyniki badań potwierdzają, że zbiornik Kozłowa Góra w analizowanym fragmencie jest zanieczyszczony polichlorowanymi bifenylami. W wodzie pobranej w punkcie pomiarowym 1 i 2 wykryto 6 kongenerów PCB. Ich sumaryczne stężenie było odpowiednio równe 7,3 ng/dm³ i 8,2 ng/dm³. Stężenia badanych metali ciężkich były poniżej 0,2 mg/dm³. W osadach dennych najwyższe sumaryczne stężenie analizowanych kongenerów PCB oznaczono w 1 punkcie pomiarowym (2,78 µg/kg s.m.), natomiast w punkcie pomiarowym 2 było ponad 20-krotnie niższe, co może być skutkiem dopływu tych związków wraz z wodami. Jednak stopień zanieczyszczenia badanych osadów dennych (w przeliczeniu na suchą masę) polichlorowanymi bifenylami nie przekraczał wartości TEL (< 0,02 mg/kg).

Ze względu na zawartość miedzi i niklu osady w obu punktach pomiarowych wg kryteriów geochemicznych klasyfikowane były jako słabo zanieczyszczone, natomiast ze względu na zawartość kadmu i ołowiu jako miernie zanieczyszczone. W przypadku cynku, ze względu na stężenie tego metalu, osad w punkcie 2 klasyfikowany był jako miernie zanieczyszczony, w punkcie 1 jako słabo zanieczyszczony. Wartość PEL została przekroczona w przypadku kadmu w osadzie pobranym w punkcie 2, ołowiu w osadach z obu punktów.

Na podstawie przeprowadzonej analizy specyacyjnej stwierdzono, że przy niestabilnym środowisku (zmiana pH, natlenienia, zasolenia wody) istnieje możliwość uwalniania się jonów ołowiu, cynku, kadmu i niklu z osadów dennych do toni wodnej zbiornika Kozłowa Góra.

WPROWADZENIE

Zanieczyszczenie współczesnych osadów dennych jest jednym z ważniejszych problemów środowiskowych ze względu na ich potencjalne szkodliwe oddziaływanie na środowisko biologiczne i często pośrednio na zdrowie człowieka. Większość docierających do wód powierzchniowych, a później do zbiornika, toksycznych związków organicznych o małej rozpuszczalności i trudno ulegających degradacji, w końcowym etapie migracji w środowisku zatrzymywana jest w osadach [3]. Dlatego też w tworzących się obecnie osadach wielu rzek i zbiorników wodnych obserwowana jest podwyższona zawartość pierwiastków śladowych (np. Hg, Zn, Pb, Cd, Cu, As) oraz trwałych zanieczyszczeń organicznych (np. pestycydów,

wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, polichlorowanych bifenyli) [3, 28]. Szczególnie wysokie zawartości szkodliwych składników wykrywane są w pobliżu punktowych antropogenicznych źródeł zanieczyszczenia – zrzutów ścieków z terenów zurbanizowanych i rolniczych. Osady są nie tylko główną „przechowalnią” trwałych i toksycznych zanieczyszczeń trafiających do środowiska, ale są również integralną częścią środowiska wodnego, miejscem bytowania, odżywiania, rozmnażania i wzrostu wielu organizmów wodnych [3].

W celu uzyskania informacji o biodostępności metali ciężkich i wynikającym z tego zagrożeniu dla organizmów żywych, zamiast oznaczenia całkowitej zawartości metali, obecnie często stosuje się analizę specjacyjną, która pozwala na ilościowe oznaczenie poszczególnych form chemicznych, w jakich metale są związane w osadzie dennym [15, 25]. Do wody łatwo mogą uwalniać się z osadu metale związane na drodze adsorpcji fizycznej i chemisorpcji, np. przy zmianie zasolenia (forma jonowymienna), czy też metale związane z węglanami, których uwalnianie następuje przy znacznym zakwaszeniu środowiska. Prowadzone badania specjacji metali ciężkich w różnych osadach dennych potwierdzają duży udział formy węglanowej w wiązaniu kadmu [16, 31, 32], ołowiu [16, 18] i miedzi [20]. Trudniej uwalniane są metale związane na drodze współstrącania z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu, jak również metale związane z materią organiczną, które mogą przechodzić do toni wodnej w wyniku rozkładu tej materii. Za metale unieruchomione uważa się te, które są zgromadzone w pozostałości rozpuszczalnej dopiero w stężonych kwasach mineralnych.

PCB do wód powierzchniowych i osadów dennych, nie licząc opadów atmosferycznych, dostają się wraz z resztkami farb używanych do malowania łodzi i statków, z wodami spływającymi z zanieczyszczonych terenów oraz odprowadzania ścieków przemysłowych i komunalnych. Proces oczyszczania ścieków usuwa jedynie PCB zaadsorbowane na cząstkach stałych zawieszonych w cieczy, natomiast frakcja rozpuszczona nie jest usuwana i przechodzi do środowiska wodnego. Związki te znajdując się w wodzie powierzchniowej łatwo adsorbują się na zawieszinach i osadach dennych lub przemieszczają się transportem rzeczny. Niektóre spośród 209 kongenerów PCB odznaczają się wysoką bioakumulacją, toksycznością lub potencjalną kancerogennością oraz jednocześnie dużą trwałością w środowisku [8].

Zagrożenie, jakie stanowią PCB występujące w wodzie i osadzie dennym dla organizmów żywych (np. ryb), związane jest z możliwością ich kumulacji w tkance tłuszczowej oraz toksycznością bifenyli koplanarnych. Związki te mogą występować w tkankach organizmów wodnych w ilościach nawet tysiącrotnie większych niż w wodzie i poprzez zwielokrotnienie kumulacji w łańcuchu pokarmowym dostają się do organizmu człowieka, stanowiąc poważne zagrożenie jego zdrowia [10, 30, 35].

Na potrzeby monitoringu ocena jakości osadów dennych, w aspekcie ich zanieczyszczenia szkodliwymi związkami organicznymi i pierwiastkami śladowymi, wykonywana jest w oparciu o kryteria geochemiczne. W zależności od zawartości klasyfikuje się osady na poziomie tła geochemicznego, czy też jako słabo, miernie zanieczyszczone i zanieczyszczone [2]. Opracowano także kryteria określające wartości dolnych (TEL – Threshold Effects Levels – dopuszczalny poziom oddziaływania) i górnych (PEL – Probable Effects Levels – prawdopodobny poziom oddziaływania) limitów dla zanieczyszczeń występujących w osadach. Poziom TEL odpowiada zawartości składników chemicznych, poniżej których toksyczne wpływy występują rzadko, a przy stężeniach powyżej PEL szkodliwe oddziaływanie zanieczyszczeń jest obserwowane.

Biorąc pod uwagę, że zbiornik zaporowy w Kozłowej Górze jest jedynym rezerwuarem wody surowej dla Stacji Uzdatniania Wody uważa się za celowe prowadzenie badań, które pozwolą określić, czy i w jakim stopniu zbiornik zaporowy jest zanieczyszczony polichlorowanymi bifenyliami. Otrzymane wyniki pozwolą ocenić, czy woda i osady denne stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt.

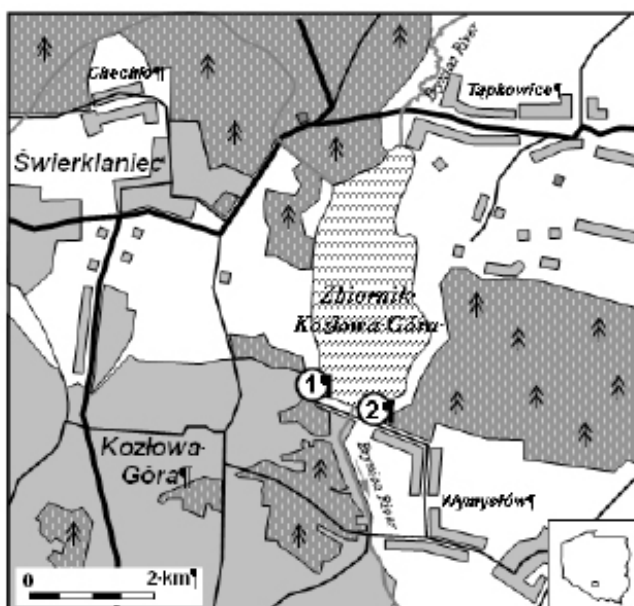
W pracy przeanalizowano, w jaki sposób całkowita zawartość poszczególnych metali ciężkich w osadach rozkłada się pomiędzy frakcje chemiczne badanych osadów dennych zbiornika Kozłowa Góra. Oceniono mobilność metali.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Pobór próbek

Zbiornik zaporowy Kozłowa Góra położony jest na południowo-wschodnim obrzeżu gminy Świerklaniec. Utworzony przez spiętrzenie wód rzeki Brynicy zajmuje powierzchnię ok. 5,5 km², a jego pojemność wynosi ok. 13 mln m³. Jest stosunkowo płytki, średnia głębokość to 4,5 m. Aktualnie jest źródłem wody dla Stacji Uzdatniania Wody w Wymysłowie, należącej do Górnośląskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów. Zbiornik spełnia również zadania przeciwpowodziowe oraz w ograniczonym zakresie jest wykorzystywany turystyczno-rekreacyjnie.

Próbki osadu dennego pobrano w listopadzie 2009 r. na 2 stanowiskach. Stanowiska usytuowane były w południowej, wylotowej (przy zaporze) części zbiornika. Lokalizację punktów pomiarowych przedstawiono na rysunku 1. Próbki osadów pobrano z wierzchniej warstwy o grubości 5 cm. Do pobrania użyto rurowego czerpacza Ruttnera. W każdym punkcie pomiarowym pobrano trzy próbki osadu i 3 dm³ wody. Próbki wody pobrano z głębokości ok. 0,5 m od powierzchni.



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek wody i osadów dennych ze zbiornika w Kozłowej Górze

Analiza PCB

Ekstrakcję PCB z osadów dennych wykonano zgodnie z normą EPA 3550B [7]. Pobrany osad wysuszone do stanu powietrznie suchego i przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. Następnie osad zmieszano z bezwodnym Na₂SO₄ i dodano mieszaninę rozpuszczalników heksan:aceton (1:1, v:v). Tak przygotowany osad poddano działaniu ultradźwięków przez 1 min, powtarzając czynność trzykrotnie. Za każdym razem roztwór z osadu dekantowano i dodano do osadu nową porcję mieszaniny heksan:aceton. Tak otrzymane ekstrakty połączono i odparowano w strumieniu azotu

do objętości około 5 cm³. Następnie do ekstraktu dodano sproszkowaną miedź i wytrząsano przez 6 h. W celu usunięcia związków polarnych ekstrakt przepuszczono przez kolumnienki wypełnione Florosilem i zatężono w próżni do 1 cm³.

Do oznaczenia PCB w wodzie wykorzystano metodę ekstrakcji do fazy stałej (SPE) [17]. W tym celu wykorzystano kolumnienki firmy Bakerbond z wypełnieniem Octadecyl C18 o pojemności 6 cm³, które wstępnie kondycjonowano 2 x 6 cm³ heksanu i 1 x 6 cm³ metanolu. Przez kolumnienkę przepuszczono 1 dm³ badanej wody. Po zakończeniu filtracji kolumnienki osuszono strumieniem powietrza. Następnie PCB zaadsorbowane na wypełnieniu kolumny wymywano heksanem. Otrzymany ekstrakt zatężono w próżni do objętości 2 cm³. Powyższej procedurze poddano wszystkie próbki wody pobrane w dwóch punktach pomiarowych, w dwóch powtórzeniach.

Otrzymane ekstrakty poddano analizie jakościowej i ilościowej metodą kapilarną chromatografii gazowej (CGC). Do analizy chromatograficznej użyto jako wzorzec – roztwór PCB-Mix 3 firmy dr Ehrenstorfer, zawierający siedem kongenerów PCB (25, 52, 101, 118, 138, 153, 180) o stężeniu 10 ng/μl każdy. Do ich rozdziału zastosowano kolumnę DB-5. Do detekcji wykorzystano kwadrupulowy spektrometr mas MS 800 firmy Fisons pracujący w trybie selektywnego monitorowania jonów. Analiza została przeprowadzona według programu temperaturowego: 40°C – 40°C/min, 120°C – 5°C/min, 280°C – 15 min. Ciśnienie gazu nośnego wynosiło 70 kPa. Kwantyfikację PCB uzyskano przez monitorowanie pojedynczych jonów (SIM) [13]. Oznaczenia PCB w każdej próbce osadu i wody przeprowadzono stosując cztery kolejne nastrojki otrzymanego ekstraktu. W celu sprawdzenia przyjętej w badaniach procedury oznaczania PCB w osadach dennych określono stopień ich odzysku stosując mieszaninę wzorcową PCB-Mix 3. Otrzymane wartości odzysku wynosiły od 65 do 91% i mieściły się w zakresie podanym w literaturze [35].

Metodyka oznaczania metali ciężkich

Próbki pobranych osadów dennych poddano w laboratorium suszeniu w warunkach powietrzno-suchych, a następnie w suszarce w temp. 105°C przez 24 godziny. Przygotowano do analiz po trzy próbki tego samego osadu. Do ekstrakcji metali (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr) z osadów zastosowano mieszaninę stężonych kwasów HNO₃ i HCl (1:3, v/v, wodę królewską). Oznaczenie metali ciężkich w uzyskanych ekstraktach przeprowadzono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (spektrometr novAA 400, Analytik Jena). Ponieważ w badaniach prowadzonych przez Dąbrowską [6] nie stwierdzono znaczącego wpływu uziarnienia osadów dennych na formę chemiczną wiązania metali ciężkich, specjację metali przeprowadzono w osadzie o granulacji mniejszej od 0,25 mm. W ramach monitoringu osadów rzecznych w Polsce zawartość metali ciężkich oznaczana jest we frakcji ziarnowej < 0,2 mm [1]. Do ekstrakcji sekwencyjnej metali z osadów zastosowano metodę Tessiera (Tab. 1) [21, 26].

Tabela 1. Procedura ekstrakcji sekwencyjnej

Frakcja	Sposób postępowania w odniesieniu do 1 grama osadu	Formy metali
I	8 cm ³ 1 M MgCl ₂ , pH=7, temp. 22°C, wytrząsanie 1 h	Wymienne
II	8 cm ³ 1 M CH ₃ COONa, zakwaszony CH ₃ COOH do pH=5, temp. 22°C, wytrząsanie 5 h	Węglanowe
III	20 cm ³ 0,04 M NH ₂ OH·HCl w 25% (v/v) CH ₃ COOH, temp. 96°C, wytrząsanie 6 h	Związane z tlenkami Fe i Mn
IV	3 cm ³ 0,02 M HNO ₃ , i 5 cm ³ 30% H ₂ O ₂ , pH=2, temp. 85°C, wytrząsanie 2 h, 5 cm ³ 30% H ₂ O ₂ , temp. 85°C, wytrząsanie 3 h 5 cm ³ 3,2 M CH ₃ COONH ₄ in 20% (v/v) HNO ₃ , temp. 22°C, wytrząsanie 0,5 h	Związane z materią organiczną i siarczkami
V	2 cm ³ 65% HNO ₃ + 6 cm ³ 36% HCl, temp. 100°C, 2 h	Pozostałe

Sprawdzono zgodność całkowitej zawartości metali w osadach oznaczonej po mineralizacji osadów wodą królewską z sumą zawartości metali w poszczególnych frakcjach uzyskaną z ekstrakcji sekwencyjnej.

Stężenia metali ciężkich w próbkach wody, zakwaszonych 65% HNO₃ do pH = 2, oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej [9]. Oznaczono również pH, barwę i mętność wody (mętnościomierz TN-100, Eutech Instruments) oraz zawartość ogólnego węgla organicznego (analizator węgla Multi N/C, Analytik Jena).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Woda zbiornika

Wyniki stężenia PCB w wodzie pobranej w punkcie pomiarowym 1 i 2 przedstawiono w tabeli 2.

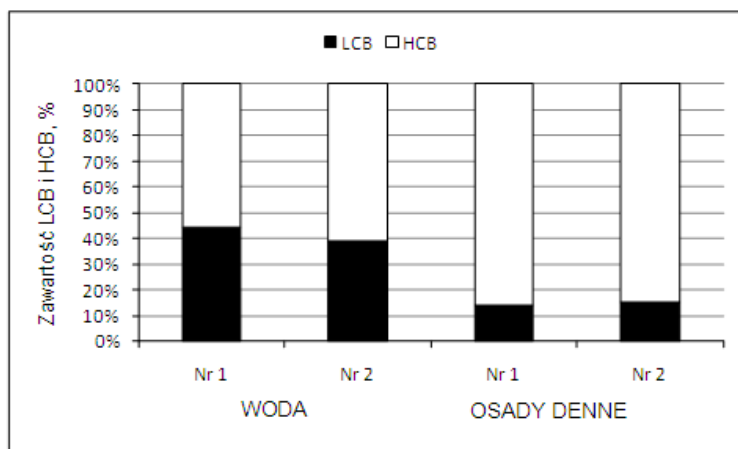
Tabela 2. Stężenie PCB w wodzie

Punkt poboru	PCB, ng/dm ³						
	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB153	PCB 180
1	1,1±0,2	2,0±0,4	0,7±0,1	1,1±0,2	1,2±0,3	1,2±0,3	nd ¹
2	1,9±0,4	1,3±0,4	2,4±0,5	0,3±0,1	0,4±0,1	1,9±0,5	nd

¹ – poniżej granicy detekcji

Analizując wyniki badań można stwierdzić, że woda zbiornika Kozłowa Góra w analizowanym fragmencie była zanieczyszczona polichlorowanymi bifenylami. Jednocześnie stwierdzono, że w żadnej z badanych próbek wody nie występował heptachlorobifenyl o kodzie 180.

W wodzie pobranej w punkcie 1 wykryto 6 kongenerów PCB. Ich sumaryczne stężenie było równe 7,3 ng/dm³. Najwyższe stężenie oznaczono dla tetrachlorobifenylu tj. PCB 52 (2,0 ng/dm³), natomiast najniższe dla pentachlorobifenylu PCB 101 (0,7 ng/dm³). Procentowa zawartość niżej (LCB) i wyżej chlorowanych bifenyli (HCB) wynosiła odpowiednio 39 i 61% (Rys. 2).



Rys. 2. Zawartość LCB i HCB w wodzie i osadach dennych (Nr 1 i Nr 2 – punkty poboru próbek)

W punkcie pomiarowym 2 wykryto, podobnie jak w punkcie 1, sześć kongenerów PCB. Największe stężenie odnotowano dla kongeneru PCB 101 ($2,4 \text{ ng/dm}^3$), należącego do pentachlorobifenyli, najmniejszą dla PCB 118 ($0,3 \text{ ng/dm}^3$) reprezentującego tę samą grupę izomerów. Sumaryczna zawartość wykrytych w tym punkcie kongenerów była porównywalna z zawartością w wodzie pobranej w punkcie 1 i wynosiła $8,2 \text{ ng/dm}^3$. Kluczowym procesem wpływającym na skład ilościowy i jakościowy PCB w wodach powierzchniowych jest proces sorpcji i desorpcji. Dynamika sorpcji ma duże znaczenie dla podziału PCB pomiędzy fazę wodną i osad, ich sedimentacji, remobilizacji z osadu oraz potencjalnego parowania, a także możliwości wprowadzania PCB do łańcucha pokarmowego. Zawartość poszczególnych kongenerów PCB w organizmach zamieszkujących środowisko wodne zależy między innymi od ich bioprzyswajalności, która koreluje ze współczynnikiem podziału n-oktanol/woda ($\log K_{ow}$) [8, 12, 36]. W wodzie w obydwu punktach pomiarowych dominowały LCB dla których $\log K_{ow}$ wynosi od 5,8 do 6,1. PCB mogą stanowić zagrożenie ponieważ są dobrze bioprzyswajalne przez organizmy żyjące w wodzie [10]. Sumaryczne stężenie PCB w wodzie zbiornika było niskie (od $7,3$ do $8,2 \text{ ng/dm}^3$) w porównaniu z wynikami innych autorów [14]. W wodzie pobranej ze sztucznego zbiornika będącego źródłem zaopatrzenia w wodę pitną dla ludności miasta Cagliari (Sardynia, Włochy) stężenie PCB było znacznie wyższe i średnio wynosiło $0,84 \text{ mg/dm}^3$. W próbkach wód jeziora Michigan stężenie PCB wynosiło $0,34\text{--}1,74 \text{ ng/dm}^3$ [11], a w wodach jeziora Ontario $0,31\text{--}42,75 \text{ ng/dm}^3$ [19].

Stężenia metali ciężkich i wartości wybranych wskaźników pobranych próbek wody przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Stężenia metali ciężkich i wartości wybranych wskaźników jakości wody

Punkt poboru	pH -	Mętność NTU	Barwa mgPt/dm^3	OWO mgC/dm^3	Metale ciężkie, mg/dm^3					
					Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Cr
1	7,7	5,9	25,0	17,8	0,017	0,012	0,017	<0,01	0,010	<0,01
2	7,9	7,2	30,0	19,8	0,011	0,014	0,014	<0,01	0,016	<0,01

Woda charakteryzowała się lekko alkalicznym odczynem (pH 7,7–7,9) i barwą równą 25–30 mgPt/dm^3 . Mętność i zawartość ogólnego węgla organicznego OWO wynosiła odpowiednio 5,9 NTU i $17,8 \text{ mgC/dm}^3$ w punkcie pomiarowym 1 oraz 7,2 NTU i $19,8 \text{ mgC/dm}^3$ w punkcie 2. Stwierdzono niskie stężenia metali ciężkich w wodzie zbiornika. Wynosiły one dla cynku, miedzi, niklu, kadmu, ołowiu i chromu odpowiednio: 0,017–0,011; 0,012–0,014; 0,017–0,014; < 0,01; 0,01–0,016; < 0,01 mg/dm^3 .

Osady denne

Analizując wyniki badań można stwierdzić, że osad dennny ze zbiornika Kozłowa Góra jest zanieczyszczony polichlorowanymi bifenylami (Tab. 4).

Tabela 4. Stężenie PCB w osadach dennnych

Punkt poboru	PCB, ng/kg s.m.						
	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB153	PCB 180
1	156±2,7	239±2,7	295±3,8	412±4,0	494±5,1	583±5,4	603±4,7
2	nd	18±1,2	23±2,6	nd	37±3,1	42±3,2	nd

W punkcie pomiarowym 1 stwierdzono obecność wszystkich siedmiu badanych kongenerów PCB, natomiast w wodzie nie stwierdzono obecności wyżej chlorowanego PCB o kodzie 180. Największą zawartość w osadzie wykazano dla HCB, których procentowy udział wynosił 86% (Rys. 2). Obecność HCB może wynikać z ich lepszej adsorpcji na cząstkach osadów w porównaniu z LCB [8, 34]. HCB charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w wodzie i dużymi wartościami współczynnika podziału K_{ow} oraz współczynnika K_{oc} , który określa stosunek stężenia PCB zaadsorbowanych na węglu organicznym [mg/g] do stężenia tych zanieczyszczeń w wodzie [mg/cm³] [12]. Właściwości te powodują, że PCB z większą ilością atomów chloru w cząsteczce są silnie sorbowane przez frakcję organiczną osadów. Związki mające dużą wartość K_{oc} wykazują zdolność do silnej adsorpcji na węglu organicznym, co w przypadku osadów bogatych w materię organiczną odgrywa ważną rolę w ich zatrzymywaniu. Wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce bifenylu wzrasta wartość współczynnika podziału osad-woda (K_p) opisującego hydrofobową sorpcję kongenerów PCB. LCB są mniej trwale w glebie niż HCB, które charakteryzują się większą lipofilnością.

W punkcie pomiarowym 2 wykryto tylko 4 kongenery PCB o kodach 52, 101, 138 i 153, podczas gdy w wodzie wykryto dodatkowo PCB 28 i PCB 118. Największe stężenie oznaczono dla PCB 153 (42 ng/kg s.m.), natomiast najmniejsze dla PCB 52 (18 ng/kg s.m.). Niskie stężenie PCB 52 w osadach dennych można tłumaczyć słabszą sorpcją LCB na cząstkach osadu w odróżnieniu od HCB. Proces sorpcji PCB na cząstkach osadu zachodzi najintensywniej na początku wprowadzenia tych związków do wody. Dlatego brak PCB 28 i PCB 118 w osadzie, a ich obecność w wodzie może wynikać z zanieczyszczenia wody tymi związkami obecnie lub w niedalekiej przeszłości. PCB 28 i PCB 118 obecne w wodzie nie zdążyły zabsorbować się na cząstkach osadu.

Najwyższe sumaryczne stężenie analizowanych kongenerów PCB w osadzie dennym oznaczono w pierwszym punkcie pomiarowym (2782 ng/kg s.m.), natomiast w punkcie pomiarowym 2 było ponad 20-krotnie niższe, co może być skutkiem dopływu tych związków wraz z wodami rzeki Brynicy. Świadczyłoby to o niezidentyfikowanym źródle zanieczyszczeń zlokalizowanym wzdłuż biegu tej rzeki, np. awarii jednego z kilkuset transformatorów pracujących na terenie miasta lub niekontrolowanym składowisku odpadów.

Sumaryczne stężenie PCB (120–2782 ng/kg s.m.) w osadach ze zbiornika było poniżej danych literaturowych. Stężenie PCB w osadach z jeziora Hartwell (San Francisco, USA) wynosiło od 19 do 2000 µg/kg [29], a w osadach zbiornika Włocławskiego odnotowano średnio 28,53 µg/kg [2].

Obecność PCB w osadach jest związana z sedymentacją zanieczyszczeń pochodzących ze ścieków, splywu powierzchniowego lub depozycji z atmosfery. Zarówno w punkcie 1 i 2 w osadach dennych dominowały HCB, ich zawartość była porównywalna i wynosiła odpowiednio 86 i 85% (rys. 2). Większa zawartość HCB może wynikać z ich dobrej adsorpcji na cząstkach osadów i słabej rozpuszczalności w wodzie [8, 36].

Ocenę osadów dennych wykonano także stosując rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w *sprawie rodzajów oraz stężeń substancji powodujących, że urobek jest zanieczyszczony* (Dz. U. Nr 55 poz. 498). Wartość progowa stężenia sumy sześciu kongenerów PCB: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 zawartych w osadach dennych pochodzących z pogłębiania akwenów morskich, zbiorników wodnych, stawów, cieków naturalnych, kanałów i rowów wynosi 0,3 mg/kg. Stopień zanieczyszczenia badanych osadów dennych polichlorowanymi bifenylami nie przekraczał tej wartości.

Ocenę jakości osadów dennych przeprowadzono opierając się na kryteriach geochemicznych. Stopień zanieczyszczenia badanych osadów dennych (w przeliczeniu na suchą masę) polichlorowanymi bifenylami nie przekraczał wartości TEL (< 0,02 mg/kg) [2]. Jednak dane literaturowe wskazują, że stężenie PCB w organizmach żyjących w środowisku wodnym jest większe od ich zawartości

w osadzie [30]. Wynika to z faktu, że hydrofobowe PCB mają tendencję do bioakumulacji w organizmach żywych oraz do biomagnifikacji, czyli zwiększania stężenia w łańcuchu troficznym [5]. Skład badanych PCB w powierzchniowej warstwie osadów może podlegać ciągłym zmianom, spowodowanym rozkładem zawartych w osadzie substancji organicznych [12] oraz wymianą składników między wodą i osadem np. sorpcja–desorpcja, rozpuszczanie–wytrącanie [4, 8, 34].

Zawartość określonych form chemicznych metali ciężkich we frakcji ziarnowej osadów < 0,25 mm przedstawiono w tabeli 5 oraz na rysunku 3.

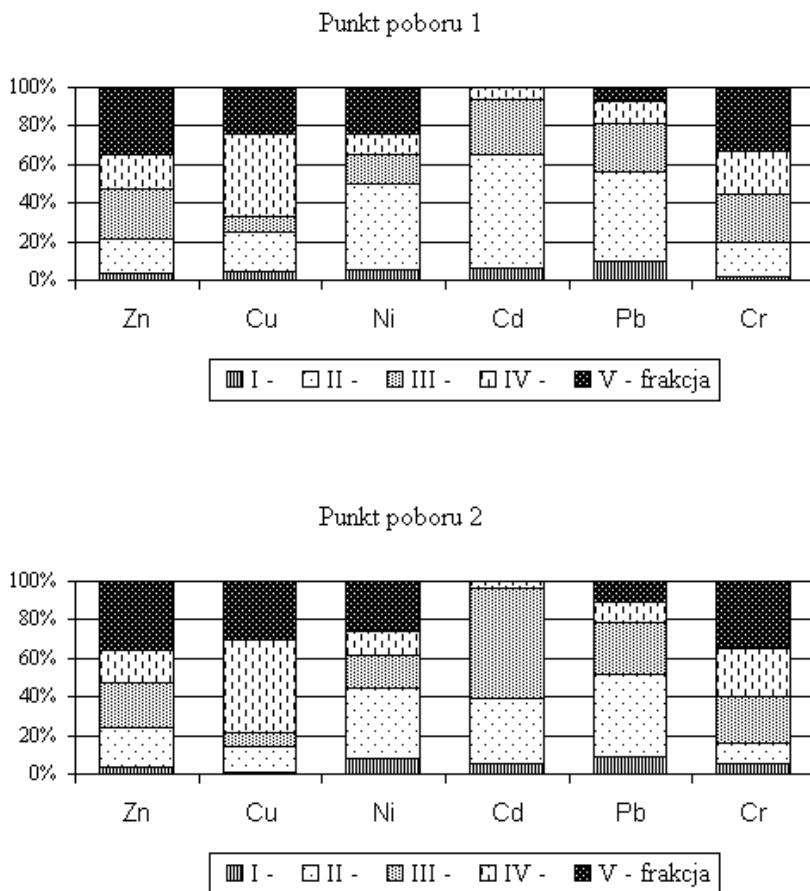
Tabela 5. Stężenia metali ciężkich we frakcjach chemicznych osadów dennych

Punkt poboru	Frakcja	Stężenie, mg/kg					
		Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Cr
1	I	5±1	0,3±0,1	0,3±0,1	0,1	9±1	0,1
	II	21±1	1,5±0,1	2,5±0,1	1,0±0,1	42±2	0,9±0,1
	III	33±2	0,6±0,1	0,8±0,1	0,5±0,1	23±1	1,2±0,1
	IV	22±1	3,0±0,1	0,6±0,1	0,1	11±1	1,1±0,1
	V	44±3	1,7±0,2	1,3±0,1	<0,1	7±1	1,6±0,2
	Σ	125	7,1	5,5	1,7	92	4,9
2	I	9±1	0,1	0,6±0,1	0,2±<0,1	10±1	0,3±<0,1
	II	40±1	1,1±0,1	2,7±0,1	1,5±0,1	47±2	0,6±0,1
	III	44±2	0,6±0,1	1,2±0,1	2,5±0,1	29±1	1,3±0,1
	IV	30±2	4,2±0,1	0,9±0,1	0,2±<0,1	11±1	1,4±0,1
	V	73±2	2,6±0,1	1,9±0,2	<0,1	12±1	1,9±0,1
	Σ	196	8,6	7,3	4,4	109	5,5
Osad zanieczyszczony	Słabo	200	20	30	1	50	20
	Miernie	500	100	50	5	200	100
Wartość PEL		315	197	42	3,5	91	90

Frakcja chemiczna: I - wymienna, II - węglanowa, III - tlenków Fe/Mn,

IV - organiczno-siarczkowa, V - pozostałościowa

Najwyższą zawartość cynku i chromu stwierdzono we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych. Ta część metali jest niedostępna dla mikroorganizmów i w realnym, przewidywalnym czasie nie zostanie uruchomiona. Wynosiła ona odpowiednio 35–36% i 33–35% całkowitej ich ilości w osadach. Pokrywało się to z obserwacjami poczynionymi przez Yao, badającego osady z jeziora Dongting [32]. Frakcja ta dominowała też w osadach z jeziora Taihu [33] oraz zbiornika Poraj [22]. Znaczącą rolę w wiązaniu cynku i chromu odgrywały również frakcje: uwodnionych tlenków żelaza i manganu (23–26%), organiczno-siarczkowa (17–25%) oraz węglanowa (11–20%). Miedź występowała przede wszystkim w frakcji organiczno-siarczkowej (42–49%) oraz pozostałościowej (24–30%). Również w osadach przebadanych przez Yuan i współ. [33], Tokalioglu i współ. [27] oraz Sobczyńskiego i współ. [24] miedź występowała w tych formach.



Rys. 3. Procentowa zawartość metali ciężkich we frakcjach chemicznych osadów dennych (I - wymienna, II - węglanowa, III – uwodnionych tlenków Fe/Mn, IV - organiczno-siarczkowa, V – pozostałościowa)

Kadm związany był w różnych frakcjach w zależności od miejsca pobrania osadu. W przypadku osadu z punktu pomiarowego 1 dominująca była frakcja węglanowa (59%), a osadu z punktu 2 – uwodnionych tlenków żelaza i manganu (57%). Zarówno ołów, jak i nikiel występował głównie w połączeniu z węglanami, odpowiednio 46–43% i 45–37% całkowitej ich zawartości w osadach. Ołów ponadto w znaczącej ilości związany był z tlenkami żelaza i manganu (25–27%), a nikiel w związkach praktycznie nierozpuszczalnych (24–26%). Frakcja węglanowa miała znaczący udział w ogólnej zawartości kadmu i ołowiu również w osadach ze zbiornika Poraj zasilanego wodą rzeki Warty [22].

Dwie pierwsze frakcje obejmujące formy mobilne, najbardziej wrażliwe na zmiany warunków środowiskowych w strefie przydennej, stanowiły zatem znaczny udział w ogólnej zawartości takich metali, jak: ołów, nikiel, kadm i cynk.

Analizując całkowitą zawartość metali we frakcji ziarnowej osadów < 0,25 mm można stwierdzić, że według kryteriów geochemicznych [1] ze względu na zawartość miedzi i niklu osady w obu punktach pomiarowych klasyfikowane były jako słabo zanieczyszczone, natomiast

ze względu na zawartość kadmu i ołowiu jako miernie zanieczyszczone. W przypadku cynku, ze względu na stężenie tego metalu, osad w punkcie 2 klasyfikowany był jako miernie zanieczyszczony, w punkcie 1 jako słabo zanieczyszczony. Wartość PEL została przekroczona w przypadku kadmu w osadzie pobranym w punkcie 2, ołowiu w osadach z obu punktów. Poziom zanieczyszczenia osadów metalami będący znacznie niższy niż w poprzednich latach [23] wskazuje na poprawę jakości osadów.

PODSUMOWANIE

Zbiornik Kozłowa Góra zlokalizowany na 25 km rzeki Brynicy jest źródłem zaopatrzenia w wodę do spożycia. Dlatego tak ważny jest monitoring zawartości mikrozanieczyszczeń stanowiących istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi, a także żyjących w zbiorniku organizmów.

Wyniki badań potwierdzają, że woda i osady dennego zbiornika w Kozłowej Górze w analizowanym fragmencie były zanieczyszczone polichlorowanymi bifenydami. W wodzie w obydwu punktach pomiarowych dominowały LCB o kodach 28 i 52, których obecność może wynikać z ich lepszej rozpuszczalności w wodzie w porównaniu z rozpuszczalnością HCB. PCB stanowią one zagrożenie dla środowiska wodnego, ponieważ są dobrze bioprzyswajalne przez organizmy żyjące w wodzie. W osadach dennych najwyższe sumaryczne stężenie analizowanych kongenerów PCB oznaczono w pierwszym punkcie pomiarowym (2,78 µg/kg s.m.), natomiast w punkcie pomiarowym 2 było ponad 20-krotnie niższe, co może być skutkiem dopływu tych związków wraz z wodami rzeki Brynicy. W osadach pobranych w punkcie 1 i 2 dominowały HCB, których zawartość wynosiła odpowiednio 86 i 85%. Większa zawartość HCB może wynikać z ich dobrej adsorpcji na cząstkach osadów i słabej rozpuszczalności w wodzie. Stopień zanieczyszczenia badanych osadów dennych (w przeliczeniu na suchą masę) polichlorowanymi bifenydami nie przekraczał wartości TEL (< 0,02 mg/kg).

Wartość PEL (3,5 mg/kg) została przekroczona w przypadku kadmu w osadzie pobranym w punkcie 2, ołowiu (91 mg/kg) w osadach z obu punktów. Przy niestabilnym środowisku (zmiana pH, natlenienia, zasolenia wody) istnieje możliwość uwalniania ołowiu, kadmu, cynku i niklu z osadów dennych zbiornika Kozłowa Góra.

Badania realizowano w ramach BW-402-201/06

LITERATURA

- [1] Bojakowska I., G. Sokołowska: *Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych*, Przegląd Geologiczny, **49** (1), 49–54, (1998).
- [2] Bojakowska I., T. Gliwicz, K. Małecka: *Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003–2005*, Inspekcja Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2006.
- [3] Bojakowska I., T. Gliwicz: *Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyle w osadach rzek Polski*, Przegląd Geologiczny, **53** (8), 649, (2005).
- [4] Cornelissen G., K.A. Hassell, P.C.M. Van Noort, R. Kraaij, P.J. Van Ekeren, C. Dijkema, P.A. H.A.J. De Jager, H. Govers: *Slow desorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: relations with sorbent and sorbate characteristics*, Environ. Pollu., **108**, 69–80, (2000).
- [5] D'Adamo R., S. Pelosi, P. Trotta, G. Sansone: *Bioaccumulation and biomagnifications of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms*, Marine Chemistry, **42**, 45–49, (1997).
- [6] Dąbrowska L.: *Heavy metals content distribution in grain size fractions of the Warta river sediments*, Polish Journal of Environmental Studies, **18** (2B), 143–147, (2009).

- [7] EPA Method 3550B: *Ultrasonic extraction, A procedure for extracting nonvolatile and semivolatile organic compounds from solids such as soil, sludges and wastes.*
- [8] Ericson M.D.: *Analytical Chemistry of PCBs*, second edition, CRC, Lewis Publishers Boca Raton, New York 1997.
- [9] European Standard ISO 8288:2002. *Water quality - Determination of cobalt, nickel, zinc, cadmium and lead – Flame atomic absorption spectrometric methods.*
- [10] Fu Ch-Te, S-C.Wu: *Seasonal variation of the distribution of PCBs in sediments and biota in a PCB-contaminated estuary*, Chemosphere, **62**, 1786–1794, (2006).
- [11] Howell N.L., M.P. Suarez, H.S. Riafi, L. Koenig: *Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment, and aquatic biota in the Huston Ship Chanel, Texas*, Chemosphere, **70**, 593–606, (2008).
- [12] Hung C.-C., G.-C. Gong, K.T. Jiann, K.M. Yeager, P.H. Santschi, T.L. Wade, J.L. Sericano, H.L.Hsieh: *Relationship between carbonaceous materials and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the sediments of Danshui river and adjacent coastal areas, Taiwan*, Chemosphere, **65**, 1452–1461, (2006).
- [13] Janosz-Rajczyk M., L. Dąbrowska, A. Rosińska, J. Płoszaj, E. Zakrzewska: *Zmiany ilościowo-jakościowe PCB, WWA i metali ciężkich w kondycjonowanych osadach ściekowych stabilizowanych biochemicznie*, Monografie: nr 120, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006.
- [14] Kalajzic T., M. Bianchi, h. Muntau, A. Kettrup: *Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the sediments of an Italian drinking water reservoir*, Chemosphere, **36**, 1615–1625, (1998).
- [15] Kalembkiewicz J., E. Soco: *Ekstrakcja sekwencyjna metali z próbek środowiskowych*, Wiadomości Chemiczne, **59 (7-8)**, 697–721, (2005).
- [16] Korfali S.I., B.E. Davies: *Speciation of heavy metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers*, Advances in Environmental Research, **8**, 599–612, (2004).
- [17] Litten S., B. Fowler, D. Luszniak: *Identification of a novel PCB source trough analysis of 209 PCB congeners by US EPA modified method 1668*, Chemosphere, **46**, 1457–1459, (2002).
- [18] Loska K., D. Wiechuła, G. Pęciak: *Wykorzystanie analizy specjacyjnej w badaniu biodostępności metali w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego*, Problemy Ekologii, **7 (2)**, 69–74, (2003).
- [19] Oliveira T., G. Santacrose, R. Coleates, S Hale, P. Zevin, B. Belasco: *Concentrations of polychlorinated biphenyls in water from US Lake Ontario tributaries between 2004 and 2008*, Chemosphere, **82**, 1314–1320, (2011).
- [20] Pertsemli E., D. Voutsas: *Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece*, Journal Hazardous Materials, **148**, 529–537, (2007).
- [21] Rao C.R.M., A. Sahuguillo, J.F. Lopez Sanchez: *A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials*, Water Air Soil Polut, **189**, 291–333, (2008).
- [22] Rosińska A., L. Dąbrowska: *PCB i metale ciężkie w osadach dennych zbiornika zaporowego w Poraju*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, **11 (4)**, 455–469, (2008).
- [23] Ryborz-Masłowska S., K. Moraczewska-Majkut, J. Krajewska: *Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych zbiornika w Kozłowej Górze na Górnym Śląsku*, Archiwum Ochrony Środowiska, **26 (4)**, 127–140, (2000).
- [24] Sobczyński T., J. Siepak: *Badanie kumulacji związków biogenicznych i specjacji metali w osadach dennych jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego*, [w]: Materiały V Konferencji Naukowej, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2001, 265–290.

- [25] Świetlik R., M. Trojanowska: *Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych*, Monitoring Środowiska Przyrodniczego, **9**, 29–36, (2008).
- [26] Tessier A., P.G. Campbell, M. Bisson: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, **51** (7), 844–851, (1979).
- [27] Tokalioglu S., S.Kartal, L. Elci: *Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure*, *Analytica Chimica Acta*, **413**, 33–40, (2000).
- [28] Urbaniak M., M. Zieliński, W. Wesołowski, M. Zalewski: *Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDS) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFS) compounds in sediments of two shallow reservoirs in central Poland*, *Arch. Environ. Protect.*, **35** (2), 125–132, (2009).
- [29] Werner D., C. Higgins, R.G. Luthy: *The sequestration of PCBs in Lake Hartwell sediment with activated carbon*, *Water Res.*, **39**, 2105–2133, (2005).
- [30] Voie Ø.A., A. Johnsen, H.K. Rossland: *Why biota still accumulate high levels of PCB after removal of PCB contaminated sediments in Norwegian fjord*, *Chemosphere*, **46**, 1367–1372, (2002).
- [31] Yang Zhifeng., Ying Wang, Zhenyao Shen, Junfeng Niu, Zhenwu Tang: *Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China*, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1186–1194, (2009).
- [32] Yao Zhigang.: *Comparison between BCR sequential extraction and geo-accumulation method to evaluate metal mobility in sediments of Dongting Lake, Central China*, *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, **26** (1), 14–22, (2008).
- [33] Yuan Xuyin, Deng Xu, Shen Zhiyong, Gao Yun: *Speciation and potential remobilization of heavy metals in sediments of the Taihu Lake, China*, *Chinese Journal of Geochemistry*, **26** (4), 384–393, (2007).
- [34] Yuyang G., J.V. Deptino, G.Y. Rhee, X. Liu: *Desorption rates of two PCB congeners from suspended sediment I. Experimental results*, *Water Research*, **32**, 2507–2517, (1998).
- [35] Zhang Q., G. Jiang G: *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China*, *Chemosphere*, **61**, 314–322, (2005).
- [36] Zhou W., Z. Zhai, Z. Wang, L. Wang: *Estimation of n-octanol/water partition coefficients (K_{ow}) of all PCB congeners by density functional theory*, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **755**, 137–145 (2005).