

Metody wyznaczania przeciętnej zawartości pierwiastków w osadach zanieczyszczonych zbiorników

Krzysztof Loska*, Danuta Wiechula**, Grażyna Pęciak***

Methods of estimation average content of elements in the bottom sediment of polluted reservoir. Prz. Geol., 50: 701–704.

S u m m a r y. The average cadmium content in the bottom sediment of Rybnik Reservoir has been determined applying the original data, methods for boundary value elimination (4σ -outlier and iterative 2σ -technique) and regression analysis with the use of conservative elements (Fe, Mn and Cr). It ranged from 23.51 $\mu\text{g/g}$ to 48.18 $\mu\text{g/g}$ in the total fraction of the bottom sediment, and from 11.94 $\mu\text{g/g}$ to 47.07 $\mu\text{g/g}$ in the fraction < 0.063 mm, depending on the method applied. Taking into consideration the characteristics of the bottom sediment from Rybnik Reservoir and literature data on cadmium content in bottom sediments, the average cadmium content has been established at the level of 32 $\mu\text{gCd/g}$ for the total fraction and 20 $\mu\text{gCd/g}$ for the fraction < 0.063 mm.

Key words: cadmium, bottom sediment, Rybnik reservoir

Wyznaczenie tłowej, tzn. naturalnej średniej zawartości metali w poszczególnych elementach środowiska wiąże się z wieloma problemami, ze względu na znaczne przekształcenia antropogeniczne. W przypadku osadów dennych, postuluje się zazwyczaj odnośnienie zawartości metali w osadach dennych do standardu jakim są łupki ilaste (Turekian & Wedepohl, 1961). Coraz częściej uważa się jednak, że wartości te są zbyt wysokie w stosunku do rzeczywistych, co m.in. może być związane z błędami metodycznymi (Matschullat i in., 2000; Salomons & Förstner, 1984). Krytyce zostaje poddany również model globalnego standardu, ponieważ tło geochemiczne podlega znacznej zmienności regionalnej, zwłaszcza w tych elementach środowiska, w których zawartość metali zależy w znacznym stopniu od składu skały macierzystej, np. osady denne, glina (Huisman i in., 1997; Steiger i in., 1996). Proponowane dla osadów dennych zbiorników metody analityczne, określające zawartość naturalną jako zawartość metali w głębszych warstwach osadu dennego, nie mają zastosowania dla zbiorników sztucznych, np. zaporowych, w których skład osadów dennych, zwłaszcza na terenie o znacznym uprzemysłowieniu, bardzo różni się składu litologicznego terenu, na którym powstał zbiornik. W tym przypadku jedyną metodą oszacowania tłowej zawartości metali w osadzie dennym jest zastosowanie obliczeń statystycznych.

Najprostsze, proponowane metody szacowania tła są oparte o analizę wartości najczęściej występujących lub wartości średnich — geometrycznej, arytmetycznej lub mediany (Kabata-Pendias, 1991). Tło, czyli „poziom progowy” jest wtedy podawany jako wyrażenie $m + ns$, gdzie m — średnia, $n = 1, 2$ lub 3 , a s — odchylenie standardowe. Jako górna granica tła może być przyjęta również wartość odpowiadająca wartości 95 percentyla. Warunkiem przeprowadzenia tego typu szacowania jest posiadanie odpowiednio dużego zbioru danych o rozkładzie zbliżonym do normalnego (Reimann & Filozoser, 2000; Crock i in., 1992). Ponieważ uzyskane zbiory danych często nie spełniają tego warunku, kolejnym krokiem w szacowaniu wartości tłowych jest eliminacja wartości skrajnych, trak-

towanych jako wpływ procesów antropogenicznych, zakłócających normalną dystrybucję metali. Metody wyłączenia wartości odstających zostały szczegółowo opisane przez Matschullata i in. (2000). Do wyznaczania tła proponuje się również użycie analizy regresji z wykorzystaniem pierwiastka „zachowawczego”, odnośnikowego, na zawartość którego działalność antropogeniczna nie ma wpływu lub wpływ ten jest niewielki (Hanson i in., 1993; Huisman i in., 1997). Najczęściej stosuje się tu Al, ale do grupy tych pierwiastków zalicza się również Cr, Fe, Li, Mn. W tym przypadku wartości leżące poza przedziałem ufności są określane jako obciążone antropogenicznie.

Wybór właściwej metody oszacowania tła jest trudny, według Kabaty-Pendias (1991) najlepsze wyniki można uzyskać przy równoczesnym zastosowaniu kilku metod. Niniejsza praca zawiera porównanie kilku metod oszacowania przeciętnej zawartości na przykładzie kadmu, w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego. Zbiornik Rybnicki powstał w latach 70. przez przegrodzenie rzeki Rudy. Woda zbiornika służy do chłodzenia kondensatorów elektrowni Rybnik, zbiornik pełni również funkcję rekreacyjną. W ciągu trzydziestu lat eksploatacji na dnie zbiornika wytworzyła się warstwa osadów dennych o znacznej miąższości, o składzie odmiennym od składu litologicznego tego terenu, osadów znacznie zanieczyszczonych przez emisję dalekozasięgową, dopływ ścieków z wodami rzeki Rudy oraz — okresowo — zasolonych wód rzeki Nacyny.

Materiał do badań

Zbiór danych stanowiły wyniki oznaczenia zawartości kadmu w powierzchniowej (0–2 cm) warstwie osadu dennego, w całkowitej frakcji osadu, a także we frakcji $< 0,063$ mm.

Próby pobierano w latach 1990–1998 na 9 stanowiskach położonych na obszarze całego zbiornika. Zawartość kadmu w osadach dennych, wysuszonych i poddanych mineralizacji mikrofalowej z użyciem HNO_3 i H_2O_2 , oznaczano metodą AAS. Równoległe z badanymi próbkami przeprowadzono oznaczenie zawartości kadmu w materiale referencyjnym CRM 277 (*Trace elements in estuarine sediment*), uzyskując $12,3 \pm 0,6$ mgCd/kg (wartość certyfikowana $11,9 \pm 0,4$ mgCd/kg).

W obliczeniach wykorzystano program statystyczny Statistica for Windows 5,1pl.

Przeciętną zawartość kadmu w osadach dennych oszacowano wykorzystując:

*Instytut Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

**Katedra i Zakład Toksykologii Śląskiej Akademii Medycznej, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec; dwiechula@slam.katowice.pl

***Hydrosan, ul. H. Sienkiewicza 10, 44-100 Gliwice

☐ dane surowe,

☐ test eliminacji wartości odstających (4σ — *outlier test*) — obliczenie zawartości po eliminacji wartości odstających z krzywej względnej kumulacji (Matschullat i in., 2000),

☐ technika iteracyjna (*iterative 2- σ technique*) — wartość oszacowana po odrzuceniu wszystkich wartości spoza zakresu $X \pm SD$ danych surowych. Procedurę odrzucania powtarza się do momentu, aż wszystkie wartości pozostaną wewnątrz tego zakresu (Matschullat i in., 2000),

☐ analizę regresji — jako pierwiastka odnośnikowego użyto Fe, Mn i Cr. Zawartość pierwiastków odnośnikowych w osadzie dennym oznaczono metodą AAS po mineralizacji mikrofalowej. Zawartość wyżej wymienionych metali w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego wynosiła: Cr — $137,55 \pm 102,09 \mu\text{g/g}$, Fe $3,83 \pm 1,36\%$ i Mn $2046,74 \pm 931,07 \mu\text{g/g}$ (frakcja całkowita) oraz Cr — $178,78 \pm 98,58 \mu\text{g/g}$, Fe $5,36 \pm 0,93\%$ i Mn $2030,20 \pm 915,91 \mu\text{g/g}$ (frakcja $< 0,063 \text{ mm}$).

Omówienie wyników

Zawartość kadmu w osadzie dennym wahała się od 2,40 do 85,06 $\mu\text{g/g}$, we frakcji osadu $< 0,063 \text{ mm}$ od 2,10 do 104,96 $\mu\text{g/g}$ — tab. 1. Rozkład zawartości kadmu w osadzie dennym był zbliżony do normalnego, rozkład zawartości we frakcji $< 0,063 \text{ mm}$ był prawostronnie asymetryczny, z wyraźną różnicą między wartością średnią i mediany. Wartość średniej arytmetycznej wynosiła 26,62 $\mu\text{g/g}$ dla frakcji całkowitej osadu dennego oraz 23,11 $\mu\text{g/g}$ dla frakcji $< 0,063 \text{ mm}$ i wielokrotnie przewyższała zawartość kadmu w standardowych łupkach ilastych, wynoszącą 0,3 $\mu\text{g/g}$ (Turekian & Wedepohl, 1961).

Wartość $X+2SD$ postulowana jako górna granica tła, dla zawartości kadmu w całkowitej frakcji osadu dennego wynosiła 48,18 $\mu\text{g/g}$. Podobną wartość, 46,47 $\mu\text{g/g}$, otrzymano podstawiając do równania $m+2s$ wartości średniej geometrycznej i odchylenia standardowego wokół średniej geometrycznej.

Zastosowanie techniki iteracyjnej spowodowało odrzucenie prawie 30% otrzymanych wyników, głównie z zakresu wysokich wartości, a co za tym idzie, znaczne obniżenie wartości $X+2SD$, wynoszącej w tym przypadku zaledwie 32,45 $\mu\text{gCd/g}$ — tab. 2. Technikę eliminacji wartości odstających zastosowano po odcięciu wartości odstających na podstawie wyznaczonej krzywej względnej częstości kumulacji — ryc. 1. W tym konkretnym przypadku były to zawartości kadmu w osadzie dennym wyższe od 58 $\mu\text{g/g}$. Stanowiły one niecałe 2% wszystkich wyników, a ich odrzucenie nie spowodowało znaczącego obniżenia wartości średniej arytmetycznej oraz mediany w stosunku do danych surowych. Wartość $X+2SD$ wyznaczona tą metodą wynosiła 45,35 $\mu\text{gCd/g}$.

W tab. 3 zestawiono obliczone wartości współczynnika korelacji dla kadmu i pierwiastków odnośnikowych, wyznaczone równanie regresji oraz wartości granicy przedziału ufności ($\pm 95\%$). Między zawartością kadmu w osadzie dennym a zawartością pierwiastków odnośnikowych występowała statystycznie istotna zależność ($p < 0,05$). Przy zastosowaniu

chromu jako pierwiastka odnośnikowego górna granica przedziału ufności wynosiła 24,81 $\mu\text{g/g}$, manganu — 32,34 $\mu\text{g/g}$, a żelaza — 23,51 $\mu\text{g/g}$. Wartości obliczone w

Tab. 1. Analiza statystyczna zawartości kadmu w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego [$\mu\text{g/g}$]

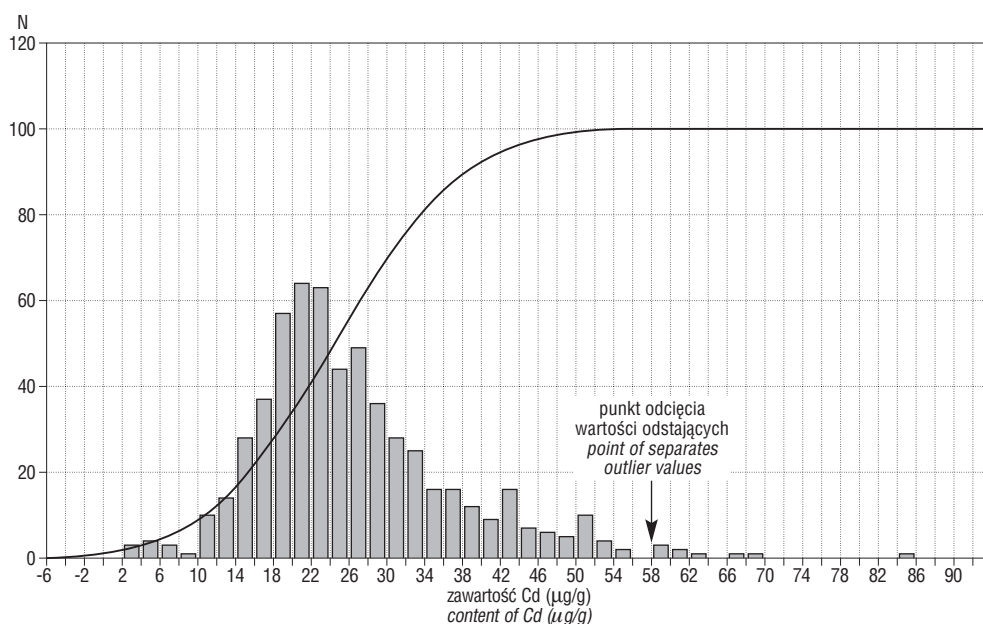
Table 1. The statistical analysis of cadmium concentrations in bottom sediment of Rybnik Reservoir [$\mu\text{g/g}$]

| | Frakcja | |
|------------------------------|-----------|----------------------|
| | całkowita | $< 0,063 \text{ mm}$ |
| N | 578 | 260 |
| Średnia arytmetyczna (X) | 26,62 | 23,11 |
| Odchylenie standardowe (SD) | 10,78 | 11,96 |
| Średnia geometryczna (G) | 24,53 | 20,85 |
| Odchylenie standardowe (SDG) | 10,97 | 12,15 |
| Mediana (M) | 24,21 | 18,81 |
| Minimum | 2,40 | 2,10 |
| Maksimum | 85,06 | 104,96 |
| Percentyl 90 | 42,27 | 36,29 |
| Percentyl 95 | 48,66 | 43,62 |
| Przedział ufności - 95% | 25,73 | 21,65 |
| + 95% | 27,50 | 24,57 |
| Skośność | 1,18 | 2,57 |
| Kurtoza | 2,40 | 11,41 |

Tab. 2. Wartości oszacowania różnymi metodami średniej zawartości kadmu w osadzie dennym zbiornika Rybnickiego [$\mu\text{g/g}$]

Table 2. The average concentrations of cadmium in bottom sediment of Rybnik Reservoir estimated by various methods [$\mu\text{g/g}$]

| | Dane wyjściowe | Technika iteracyjna | Eliminacja wartości odstających |
|------------------------------|----------------|---------------------|---------------------------------|
| Frakcja całkowita | | | |
| N | 578 | 420 | 569 |
| X | 26,62 | 22,95 | 26,01 |
| SD | 10,78 | 4,75 | 9,68 |
| M | 24,21 | 22,68 | 24,02 |
| G | 24,53 | 22,45 | 24,16 |
| % wartości odrzuconych | | 27,46 | 1,73 |
| X+2SD | 48,18 | 32,45 | 45,35 |
| Frakcja $< 0,063 \text{ mm}$ | | | |
| N | 260 | 134 | 255 |
| X | 23,11 | 16,36 | 22,06 |
| SD | 11,98 | 2,09 | 9,04 |
| M | 18,80 | 16,09 | 18,34 |
| G | 20,85 | 16,22 | 20,33 |
| % wartości odrzuconych | | 48,46 | 1,92 |
| X+2SD | 47,07 | 20,54 | 40,14 |



Ryc. 1. Rozkład zawartości kadmu w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego
Fig. 1. Distribution of cadmium in bottom sediment of Rybnik Reservoir

ten sposób obniżyły średni poziom zawartości kadmu w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego w porównaniu z oszacowanym poprzednimi metodami. Jedynie przy zastosowaniu manganu jako pierwiastka odnośnikowego poziom ten był zbliżony do oszacowanego metodą iteracji.

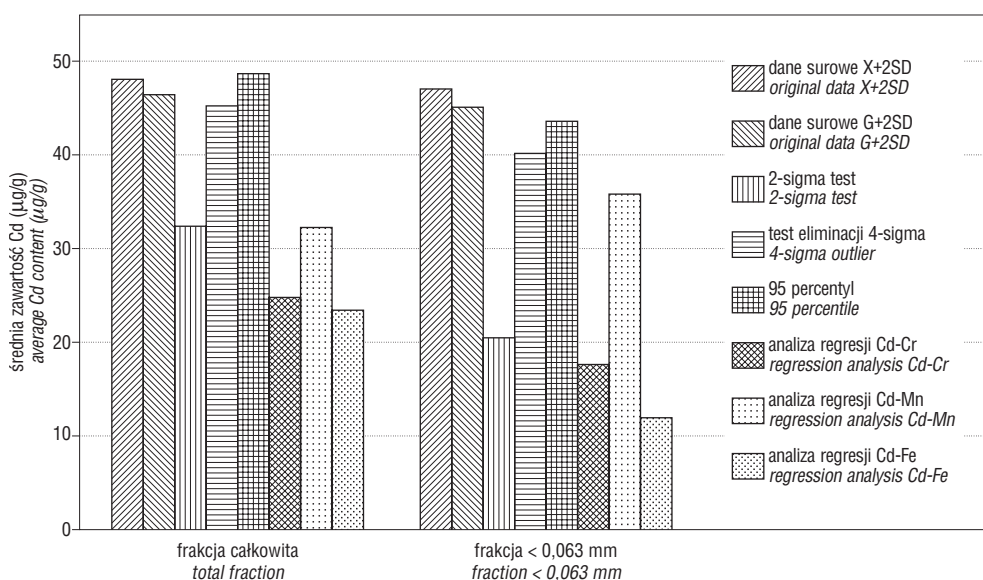
Górna granica zawartości kadmu — $X+2SD$ — we frakcji osadu $< 0,063$ mm wynosiła $47,07 \mu\text{g/g}$ i była nieznacznie wyższa od wartości 95 percentyla — tab. 1, 2. Zastosowanie techniki eliminacji odstających danych spowodowało, podobnie jak w przypadku zawartości kadmu w całkowitej frakcji osadu dennego, odrzucenie ok. 2% wyników. Wartością graniczną była zawartość kadmu równa $50 \mu\text{g/g}$, a wartość $X+2SD$ wyznaczona tą metodą wynosiła $40,14 \mu\text{g/g}$.

Zastosowanie metody iteracyjnej spowodowało eliminację znacznie większej ilości wyników. Konieczność zawarcia otrzymanych danych w zakresie $X+SD$ spowodowała odrzucenie 48% wszystkich wartości. Wyeliminowane zostały przede wszystkim wartości z górnego zakresu

danych, co spowodowało obniżenie wartości $X+2SD$ o połowę, w porównaniu do danych wyjściowych. Eliminacja wyników doprowadziła do uzyskania normalnego rozkładu zawartości kadmu, bez charakterystycznej dla danych wyjściowych stromości oraz zrównanie wartości mediany z wartością średnią arytmetyczną.

Granice przedziału ufności wyznaczone metodą analizy regresji dla frakcji $< 0,063$ mm były następujące: przy zastosowaniu jako pierwiastka odnośnikowego chromu — $11-97-17,57 \mu\text{g/g}$, manganu — $29,23-35,89 \mu\text{g/g}$, żelaza — $4,59-11,94 \mu\text{g/g}$. Podobnie jak w przypadku frakcji całkowitej najwyższy poziom zawartości kadmu otrzymano stosując normalizację wobec manganu. Natomiast zastosowanie chromu pozwoliło na otrzymanie wartości porównywalnej z wartością uzyskaną metodą iteracyjną.

Na ryc. 2 zestawiono przeciętne zawartości kadmu w osadzie dennym oszacowane różnymi metodami. Najwyższe wartości uzyskano z równania $m+2s$ oraz przy zastosowaniu testu eliminacji wartości odstających. Wartości te



Ryc. 2. Porównanie wyników oszacowania różnymi testami średniej zawartości kadmu w osadzie dennym
Fig. 2. Comparison of the results of estimation different tests the average cadmium content in bottom sediment

Tab. 3. Wyniki analizy regresji

Table 3. The results of regression analysis

| | Współczynnik korelacji | Równanie regresji | Przedział ufności | |
|------------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------|-------|
| | | | -95% | +95% |
| Frakcja całkowita | | | | |
| Cd-Cr | 0,22 | $Cd = 0,02 * Cr + 23,37$ | 21,92 | 24,81 |
| Cd-Mn | -0,15 | $Cd = -0,002 * Mn + 30,23$ | 28,12 | 32,34 |
| Cd-Fe | 0,19 | $Cd = 0,0002 * Fe + 20,92$ | 18,32 | 23,51 |
| Frakcja < 0,063 mm | | | | |
| Cd-Cr | 0,38 | $Cd = 0,05 * Cr + 14,77$ | 11,97 | 17,57 |
| Cd-Mn | -0,36 | $Cd = -0,005 * Mn + 32,56$ | 29,23 | 35,89 |
| Cd-Fe | 0,28 | $Cd = 0,0004 * Fe + 3,67$ | 4,59 | 11,94 |

były podobne i zbliżone do wartości 95 percentyla. Obniżenie średniej zawartości kadmu uzyskano przy zastosowaniu techniki iteracyjnej, która powodowała odrzucenie 27% wszystkich wyników dla frakcji całkowitej i 48% dla frakcji < 0,063 mm. Większa ilość odrzuconych wyników zawartości kadmu w przypadku frakcji < 0,063 mm wynikała z asymetrycznego rozkładu danych. Jednocześnie odrzucenie tak dużej ilości wyników spowodowało, że wartość średniej arytmetycznej zbliżyła się do wartości mediany, a rozkład zawartości kadmu zbliżył się do normalnego. Znacznie większa ilość odrzuconych wyników przy zastosowaniu techniki iteracyjnej w porównaniu z testem eliminacji wartości odstających była również charakterystyczna dla prób analizowanych przez Matschullata i in. (2000).

Na poziomie zbliżonym do otrzymanego, przy zastosowaniu techniki iteracyjnej, została obliczona średnia zawartość kadmu jako górna granica przedziału ufności w analizie regresji, przy wykorzystaniu chromu jako pierwiastka normalizującego dla frakcji < 0,063 mm oraz manganu dla frakcji całkowitej. Najniższą przeciętną zawartość kadmu uzyskano metodą analizy regresji, przy zastosowaniu żelaza jako pierwiastka odnośnikowego. Zastosowanie żelaza w tym konkretnym przypadku wydaje się mniej celowe ze względu na duży zakres uzyskanych wyników zawartości żelaza (0,13–9,85% dla frakcji całkowitej i 2,03–8,69% dla frakcji < 0,063 mm).

W świetle informacji literaturowych, że nawet ok. 90% ogólnej zawartości kadmu w zbiornikach może pochodzić ze źródeł antropogenicznych (Glasby & Szefer, 1998; Matschullat, 1997) oraz wobec faktu, że Zbiornik Rybnicki znajduje się pod bezpośrednim wpływem przemysłu i jest znacznie obciążony kadmem (Loska i in., 1997), proponuje się przyjęcie za średni poziom w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego zawartości otrzymane przy zastosowaniu techniki iteracyjnej. Wynoszą one 32 µg/g dla frakcji całkowitej oraz 20 µg/g dla frakcji < 0,063 mm. Za przyjęciem niższych z szeregu obliczonych wartości przemawiają również dane o zawartości kadmu w osadach dennych innych zbiorników zebrane m.in. w pracy Funga i Lo (1997). Większość przytoczonych tam danych

dotyczących zawartości kadmu, nawet w warunkach obciążenia antropogenicznego, nie przekracza 20 µg/g.

Literatura

- CROCK J.G., SEVERSON R.C. & GOUGH L.P. 1992 — Determining baselines and variability of elements in plants and soils near the Kenai National Wildlife Refuge, Alaska. *Water Air Soil Poll.*, 63: 253–271.
- FUNG Y. S. & LO C.K. 1997 — Determination of heavy metal profiles in dated sediment cores from Sai Kung Bay, Hong Kong. *Environ. International*, 23: 317–335.
- GLASBY G.P. & SZEFER P. 1998 — Marine pollution in Gdanska Bay, Puck and Vistula lagoon, Poland. An overview. *Sci. Total Environ.*, 212: 49–57.
- HANSON P.J., EVANS D.W., COLBY D.R. & ZDANOWICZ V.S. 1993 — Assessment of elemental composition in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modelling of sediments. *Marine Environ. Res.*, 36: 237–266.
- HUISMAN D.J., VERMEULEN F.J.H., BAKER J., VELDKAMP A., KROONENBERG S.B. & KLAVER G.T.H. 1997 — A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands. *J. Geochem. Exploration*, 59: 163–174.
- KABATA-PENDIAS A. 1991 — Wyznaczanie „tła” zawartości metali śladowych w glebach. *Materiały Krajowej Konferencji „Geologiczne Aspekty Ochrony Środowiska”*, Kraków, 21–23 października 1991: 25–29.
- LOSKA K., CEBULA J., PELCZAR J., WIECHUŁA D. & KWAPUŁIŃSKI J. 1997 — Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. *Water Air Soil Poll.*, 93: 347–365.
- MATSCHULLAT J. 1997 — Trace element fluxes to the Baltic Sea: problems of input budgets. *Ambio*, 26: 363–368.
- MATSCHULLAT J., OTTENSTEIN R. & REIMANN C. 2000 — Geochemical background — can we calculate it?. *Environ. Geol.*, 39: 990–1000.
- REIMANN C. & FILZMOSER P. 1999 — Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environ. Geol.*, 39: 1001–1014.
- SALOMONS W. & FÖRSTNER U. 1984 — *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, New York.
- STEIGER B. VON., WEBSTER R., SCHULIN R. & LEHMANN R. 1996 — Mapping heavy metals in polluted soil by disjunctive Kriging. *Environ. Pollution*, 94: 205–215.
- TUREKIAN K.K. & WEDEPOHL K.H. 1961 — Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72: 175–192.