

Węglowodory w osadach polskiej strefy ekonomicznej Morza Bałtyckiego

Edward Kaniewski*, Zbigniew Otremba*, Adam Stelmaszewski*, Joanna Zachowicz**

Pomiary sumarycznej zawartości węglowodorów w osadach dennych polskiej strefy ekonomicznej Morza Bałtyckiego wykonano metodą spektrofluorymetryczną. Wyniki mieszczą się w przedziale od poniżej 10 mg na kilogram suchej masy w osadach otwartego morza do setek miligramów w osadach Zatoki Gdańskiej. W poszczególnych obszarach stwierdzono zależność koncentracji węglowodorów w osadach od stężeń tych związków w wodzie. Obszarem o największej koncentracji węglowodorów w osadach jest Zatoka Gdańska. Uzyskane wyniki wskazują na istnienie związku między koncentracją węglowodorów w warstwie powierzchniowej osadów a głębokością morza. Stwierdzono zróżnicowanie koncentracji węglowodorów w poszczególnych warstwach osadów. Największą zawartość węglowodorów wykazują podpowierzchniowe warstwy osadów o głęb. od 5 do 15 cm.

Słowa kluczowe: Bałtyk, osady, węglowodory

Edward Kaniewski, Zbigniew Otremba, Adam Stelmaszewski & Joanna Zachowicz — **Hydrocarbons in sediments of the Polish economical zone of the Baltic Sea.** Prz. Geol., 49: 134–137.

Summary. This paper presents the results of total hydrocarbon measurements made with a spectrofluorimetric method, in sediments of the Polish Exclusive Economical Zone of the Baltic Sea. The obtained results vary from below 10 mg per kilogram of dry weight in sediments from the open sea area, up to hundreds of milligrams in sediments collected from the Gulf of Gdańsk. The relationship between the hydrocarbons concentrations in sediments and in water was recorded in particular areas. The Gulf of Gdańsk is an area with the highest concentrations of hydrocarbons. The relationship between the of hydrocarbon concentrations in the surface sediment layer and the sea depth was shown. Variations in hydrocarbon concentrations within different sediment layers were confirmed. The 5–15 cm sublayers are characterised by the highest concentrations of hydrocarbons.

Key words: Baltic Sea, sediments, hydrocarbons

Zanieczyszczanie akwenów morskich substancjami ropopochodnymi stwarza od wielu lat poważny problem ekologiczny. Szacuje się, że każdego roku do Wszechocanu dostaje się od 5 do 7 mln t ropy i olejów ropopochodnych (GESAMP, 1993). Te ilościowo największe zanieczyszczenia środowiska morskiego są zarazem głównym źródłem obecnych w nim węglowodorów. Wskutek ich obecności zmieniają się właściwości tego środowiska i w konsekwencji następuje spadek jego produktywności (Clark, 1982; National ..., 1985; GESAMP, 1993).

Negatywne skutki występowania zanieczyszczeń ropopochodnych w morzu skłaniają do ich badania. Wyniki oznaczeń zawartości węglowodorów w próbkach wody pobieranych z danego miejsca w krótkich odstępach czasu różnią się między sobą nawet o kilkadziesiąt procent. Z tej przyczyny, obok podawania wartości średnich, operuje się wartościami najbardziej prawdopodobnymi (Otremba & Stelmaszewski, 1994). Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach, z powodu ich dużej odporności na degradację w środowisku morskim, może być wykorzystywana do oceny dopływu do morza zanieczyszczeń ropopochodnych (Henrichs, 1992; Głód i in., 1993).

Do identyfikacji oraz do ustalania pochodzenia zanieczyszczeń ropopochodnych szczególnie są użyteczne pomiary wykonywane z wykorzystaniem łączonej techniki chromatografii gazowej i spektrometrii masowej (GS/MS). Przeprowadzenie pełnych analiz dla większej liczby próbek jest czasochłonne i kosztowne, stąd w literaturze proponuje się oznaczanie tylko wybranych rodzajów węglowodorów. Związkami, które jednoznacznie wskazują na zanieczyszczenie środowiska ropą naftową są mię-

dzy innymi alkilobenzeny i metylonaftaleny (Maliński i in., 1993; Szafranek i in., 1993).

Badania zawartości węglowodorów w osadach dennych Bałtyku, polegają głównie na oznaczaniu wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i powiązaniu ich koncentracji z warunkami środowiskowymi (Poutanen & Makinen, 1988; Głód i in., 1993; Witt, 1995; Kowalewska & Konat, 1997). Analizy te, prowadzone metodami chromatograficznymi, biorą za przedmiot badań stosunkowo niewielką liczbę punktów na morzu. Niniejsza praca, będąca kontynuacją wcześniejszych badań (Kaniewski i in., 1995), uzupełnia te opracowania. Przedstawiono w niej sumaryczne zawartości tych związków w powierzchniowych i wgłębnych warstwach osadów. Analizy wykonane metodą spektrofluorymetryczną umożliwiły zgromadzenie stosunkowo obszernego materiału doświadczalnego dotyczącego zawartości węglowodorów w osadach dennych polskiej strefy brzegowej M. Bałtyckiego.

Metodyka badań

Osady denne pobierano przy użyciu sondy typu „Kajak”. Próbki osadów bezpośrednio po pobraniu umieszczano w naczyniach szklanych i analizowano w czasie nie przekraczającym 40 godz. od chwili pobrania. Te próbki, które nie mogły zostać zbadane w tym czasie, przechowywano w zaciemnieniu w temperaturze -20°C. Z badanych próbek wydzielano składniki o wymiarach liniowych przekraczających 2 mm, następnie próbki te homogenizowano i dzielono: na część przeznaczoną do oznaczania zawartości węglowodorów oraz część do oznaczania suchej masy i jej ubytku podczas prażenia.

W celu oznaczania zawartości węglowodorów próbki osadów poddawano ekstrakcji spektralnie czystym heksanem. Zawartość węglowodorów w ekstraktach określano metodą spektrofluorescencyjną (IOC, 1984). W metodzie tej fluorescencja jest wzbudzana światłem o długości fali 313 nm, natomiast miarą stężenia węglowodorów jest

*Wyższa Szkoła Morska w Gdyni, ul. Morska 81, 81-225 Gdynia

**Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Geologii Morza, ul. Kościarska 5, 80-328 Gdańsk

natężenie emitowanego promieniowania o długości fali 360 nm. Roztwory substancji wzorcowej sporządzono z ropy naftowej z Morza Północnego stabilizowanej przez 2 godziny w temp. 120°C. Koncentrację węglowodorów C w osadzie wyznaczano z zależności:

$$C = \frac{I}{I_0} C_0 \frac{V}{kM}$$

w której I i I₀ oznaczają zmierzone natężenia promieniowania odpowiednio dla badanego ekstraktu i roztworu wzorcowego,

C₀ — stężenie substancji wzorcowej (5 mg/dm³),

V — objętość heksanu,

M — masę użytej do badania próbki osadu,

k — zawartość suchej masy w próbce. Dokładność określania koncentracji węglowodorów wynosiła 10⁻⁸ (10 µg/kg).

Do wyznaczania suchej masy próbek osadów suszono w temp. 105°C. Wyznaczano także ubytki masy próbek suchego osadu następujące wskutek ich godzinowego prażenia w temperaturze 550°C.

Wyniki

Zawartość węglowodorów w powierzchniowej warstwie osadów. Wyniki pomiarów koncentracji węglowodorów w warstwie powierzchniowej osadów w

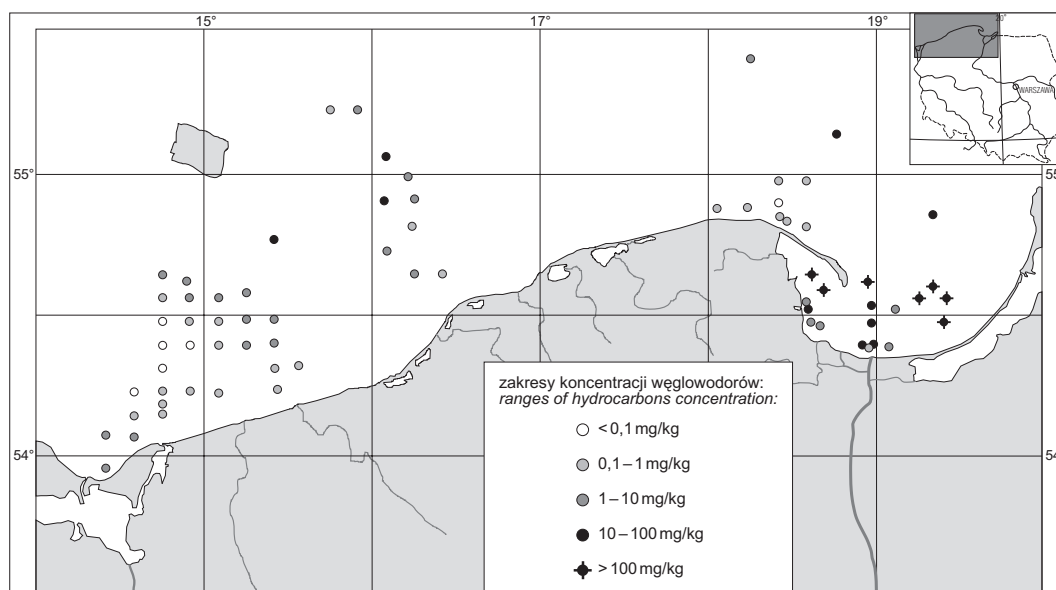
poszczególnych miejscach polskiej strefy ekonomicznej Morza Bałtyckiego przedstawiono w tab. 1. Przedstawione tam wartości koncentracji węglowodorów mieszczą się w bardzo szerokim przedziale, bo od granicy wykrywalności (rzędu 10 µg/kg) w piaszczystych osadach otwartego morza, do 600 mg/kg w osadach z Zatoki Gdańskiej.

Przedział wartości spotykanych koncentracji węglowodorów wzrasta jeszcze o jeden rząd w przypadku osadów portowych (tab. 2). Dochodzi wówczas do kilku gramów na kilogram masy osadu. Wartość koncentracji węglowodorów w osadach polskiej strefy ekonomicznej Bałtyku przedstawiono na załączonej mapie (ryc. 1), z której wynika, że obszarem o największej zawartości węglowodorów w osadach jest Zatoka Gdańska, gdzie zmierzona koncentracja tych związków jest zbliżona do ich koncentracji w osadach portowych.

Uzyskane wyniki niesiono na wykres zależności koncentracji od głębokości morza, osobno dla próbek z Zatoki Gdańskiej i z otwartego morza (ryc. 2). W miejscach płytkich spotyka się osady o stosunkowo małej zawartości węglowodorów. W obszarach głębszych, obok osadów mało zanieczyszczonych, pojawiają się osady o dużej zawartości węglowodorów. Wzrost koncentracji węglowodorów w funkcji głębokości morza obserwuje się zarówno w próbkach z otwartego morza (ryc. 2A), jak i z obszaru Zatoki Gdańskiej (ryc. 2B). Współczynnik korelacji liniowej w

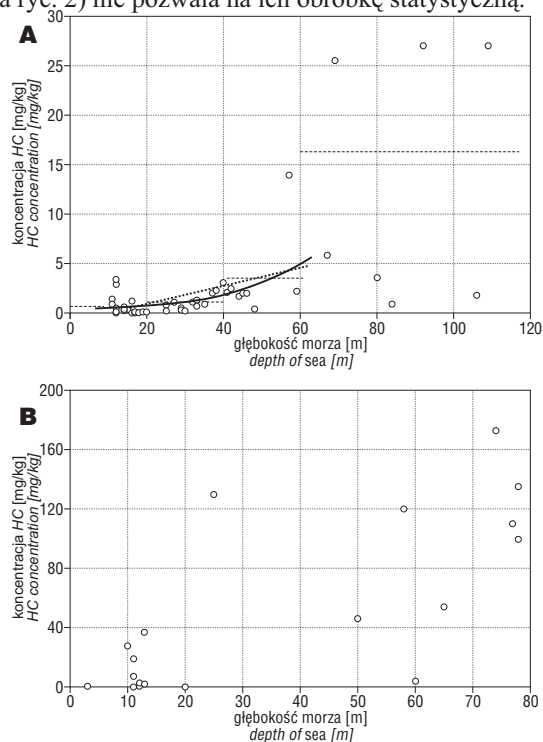
Tab. 1. Wyniki pomiarów koncentracji węglowodorów (HC) i względnego ubytku masy podczas prażenia (u.m) dla próbek powierzchniowych osadów z poszczególnych punktów Morza Bałtyckiego (d — głębokość dna w miejscu poboru próbek)

Nr	λ	φ	d [m]	HC x10 ⁻⁶	u.m.	Nr	λ	φ	d [m]	HC x10 ⁻⁶	u.m.
1	14°25'	53°57,5'	12	2,9	0,0062	36	16°05'	55°02,5'	78	42	0,1060
2	14°25'	54°03,5'	12	3,4	0,0042	37	16°15'	54°37,5'	38	2,25	—
3	14°35'	54°03'	11	1,4	0,0026	38	16°14'	54°47,5'	35	0,9	—
4	14°35'	54°07,5'	12	0,12	0,0030	39	16°15'	54°53'	37	2	0,0029
5	14°35'	54°12,5'	12	0,04	0,0014	40	16°13'	54°58'	59	2,2	0,0033
6	14°45'	54°08'	12	0,43	—	41	16°25'	54°38'	29	0,3	—
7	14°45'	54°10'	14	0,6	0,0041	42	18°03'	54°51'	12	0,49	0,0028
8	14°45'	54°12,5'	15	0,32	0,0030	43	18°11'	55°22'	80	3,6	—
9	14°45'	54°27,5'	17	0,02	0,0030	44	18°14'	54°51'	11	0,10	0,0022
10	14°45'	54°22,5'	18	0,02	0,0023	45	18°27'	54°49'	12	0,11	—
11	14°45'	54°27,5'	20	0,07	0,0023	46	18°25'	54°39'	12	0,56	—
12	14°45'	54°32,5'	30	0,17	0,0020	47	18°25'	54°52'	16	<0,01	0,0014
13	14°45'	54°38'	67	5,8	0,0126	48	18°25'	54°58'	48	0,4	0,0022
14	14°55'	54°12,5'	14	0,2	—	49	18°35'	54°47,5'	20	0,22	—
15	14°55'	54°22,5'	19	0,06	0,0017	50	18°35'	54°52,5'	33	0,7	0,0029
16	14°55'	54°57,5'	25	0,2	0,0020	51	18°46'	55°07,5'	92	27	—
17	14°55'	54°32,5'	40	3,1	0,0057	52	19°06'	54°40'	106	1,8	—
18	14°54'	54°36'	46	2,0	0,0092	53	19°20'	54°40'	109	27	—
19	15°05'	54°12'	14	0,35	0,0039	54	18°40'	54°27'	13	1,9	—
20	15°05'	54°22,5'	25	0,75	0,0028	55	18°36'	54°27,5'	11	7,2	—
21	15°05'	54°27,5'	29	0,46	0,0029	56	18°35'	54°30'	11	19	—
22	15°05'	54°32,5'	41	2,1	0,0045	57	18°34'	54°32'	12	2,6	—
23	15°15'	54°22,5'	27	1,1	0,0038	58	18°37'	54°37,5'	25	130	—
24	15°15'	54°28'	33	1,3	0,0018	59	18°41'	54°34'	40	601	—
25	15°15'	54°33'	45	2,0	0,0029	60	18°55'	54°22'	13	37	—
26	15°26'	54°13'	12	0,43	0,0038	61	18°59'	54°22'	3	0,68	—
27	15°25'	54°17,5'	17	0,12	0,0018	62	18°59'	54°22'	10	28	0,1201
28	15°25'	54°23'	32	1,1	0,0025	63	18°58'	54°36'	78	100	—
29	15°25'	54°28'	44	1,7	0,0028	64	18°58'	54°31'	65	54	—
30	15°25'	54°33'	69	25,5	0,1414	65	18°58'	54°27'	50	46	—
31	15°34'	54°13'	11	0,9	0,0016	66	19°07'	54°30'	60	4,2	—
32	15°45'	55°12,5'	84	0,85	0,1590	67	19°20'	54°35'	78	135	—
33	15°55'	55°12,5'	16	1,2	0,1351	68	19°15'	54°32,5'	77	110	—
34	16°05'	54°47,5'	42	2,5	0,0036	69	19°24'	54°27,5'	58	120	—
35	16°04'	54°53'	57	14	0,0227	70	19°25'	54°25'	74	173	—



Ryc. 1. Koncentracje węglowodorów w powierzchniowych warstwach osadów dennych południowego Morza Bałtyckiego
Fig. 1. Concentrations of hydrocarbons in surface layers of bottom sediments in the southern Baltics

przypadku próbek z morza otwartego wynosi 0,63, a dla próbek z Zat. Gdańskiej 0,34. Pomiedzy koncentracją węglowodorów C a głęb. h w strefie otwartego morza istnieje prawdopodobnie związek nieliniowy. Świadczy o tym lepsze dopasowanie wyznaczonej metodą najmniejszych kwadratów funkcji wykładniczej (linia ciągła na ryc. 2A) $C = 0,5 + 0,078 \exp(0,068 h)$; niż funkcji liniowej (linia przerywana) $C = -0,82 + 0,081 h$; przy czym parametryzację funkcji aproksymujących przeprowadzono wykorzystując wyniki z przedziału głębokości morza 0–60 m (ze względu na dostateczne zagęszczenie danych). Za kryterium lepszego dopasowania funkcji aproksymującej przyjęto mniejszą sumę kwadratów odchyłek wyników pomiarowych od wartości funkcji (funkcja liniowa: 150,4; funkcja wykładnicza: 133,7). Zbyt mała ilość wyników z Zat. Gdańskiej (wykres B na ryc. 2) nie pozwala na ich obróbkę statystyczną.



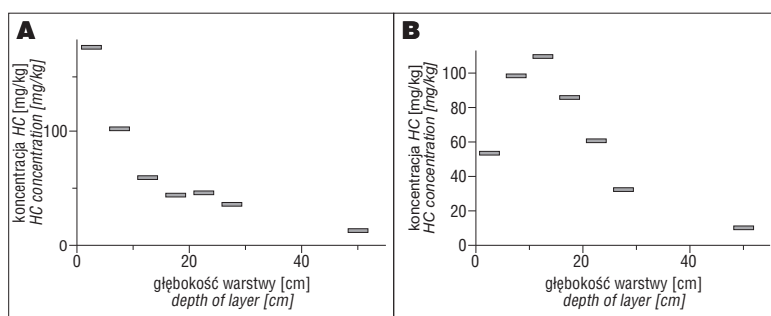
Wysoka koncentracja węglowodorów w osadach Zatoki Gdańskiej, a także podwyższona w rejonie Świnoujścia (pomiary 1, 2 i 3 w tab. 1) w stosunku do innych punktów w badanego obszaru potwierdza, że istotnym źródłem tych zanieczyszczeń jest dopływ rzeczny. Prawdopodobnie do podwyższenia zawartości tych substancji przyczynia się intensywny ruch żegludowy w rejonie podejść do portów. Istnieje również związek między stopniem zanieczyszczenia węglowodorami w osadach i w toni wodnej. Wskazują na to

Tab. 2. Zmierzone zakresy oraz średnie koncentracje węglowodorów w osadach dennych w basenach portów handlowych Gdańska i Gdyni, w kanale stoczniowym oraz w gdyńskim porcie jachtowym

Port	Zakres	Średnie
	[$\mu\text{g/kg}$]	
Port handlowy w Gdańsku	52 ÷ 1600	597
Port handlowy w Gdyni	62 ÷ 1240	652
Kanał stoczniowy	–	292
Port jachtowy w Gdyni	52 ÷ 1530	108

Ryc. 2. Koncentracja węglowodorów (HC) w osadach powierzchniowych otwartego morza (A) i Zatoki Gdańskiej (B) w odniesieniu do głębokości morza. Linie ciągła i kropkowana na wykresie (A) przedstawiają kształty funkcji aproksymujących dane z głęb. do 60 m (ciągła — funkcja wykładnicza, kropkowana — funkcja liniowa). Poziome linie przerywane na wykresie (A) wskazują poziom średniej koncentracji dla danego przedziału głębokości morza (0–20 m: 0,62 mg/kg; 20–40: 0,94 mg/kg; 40–60: 3,6 mg/kg; powyżej 60 m: 16,7 mg/kg)

Fig. 2. Concentration of hydrocarbons (HC) in surfacial layers of sediments in open sea (A) and in Gdańsk Bay (B) as the function of the sea depth. The lines at (A) display the shapes of functions, which approximate the data up to 60 m of deep (exponential function — solid line and linear function — dotted line). The horizontal lines at the sharp (A) appear average concentration of hydrocarbons for respective range of sea depth (0–20 m: 62 mg/kg; 20–40: 94 mg/kg; 40–60: 3,6 mg/kg; more than 60 m: 16,7 mg/kg)



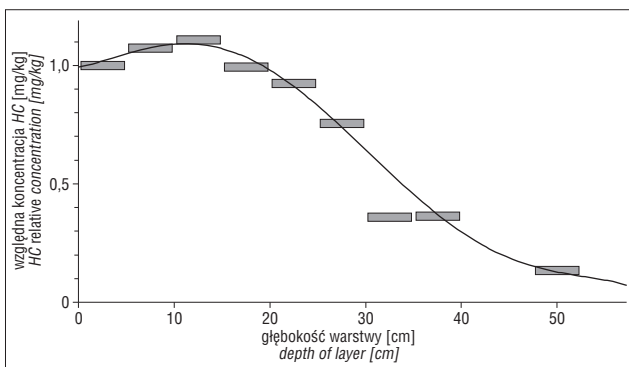
Ryc. 3. Rozkłady koncentracji węglowodorów (HC) w poszczególnych warstwach osadów w punkcie nr 70 (A) i w punkcie nr 65 (B)

Fig. 3. Concentration pattern of hydrocarbons in particular sediment layers at point 57 (A) and 64 (B) bottom in the southern Baltics

wyniki badań zawartości węglowodorów w wodzie powierzchniowej pobranej z różnych rejonów morza. W wodach morza otwartego stężenia tych substancji przyjmują najczęściej wartości poniżej $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, podczas gdy w Zatoce Gdańskiej stężenie to jest z reguły zawarte w przedziale od 3 do $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Z kolei zawartość węglowodorów w wodach śródlądowych wynosi od 4×10^{-9} na obszarach czystych, do dziesiątek $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w rzekach i potokach wpływających do Zatoki Gdańskiej (Otremba & Stelmaszewski, 1994).

Węglowodory w poszczególnych warstwach osadów.

Osady z niektórych punktów pomiarowych poddano dodatkowo badaniom mającym na celu określenie koncentracji węglowodorów w poszczególnych warstwach. Uzyskane wyniki wskazują na zdecydowany spadek zawartości węglowodorów w warstwach o głębokości od 50 cm w stosunku do warstw powierzchniowych. Przebadane rdzenie można podzielić na dwie grupy. W pierwszej koncentracja węglowodorów maleje wraz z głębokością warstwy (ryc. 3A). Spadek ten można z dobrym przybliżeniem opisać funkcją wykładniczą. Drugą grupę stanowią osady, w których największa koncentracja węglowodorów występuje w podpowierzchniowych warstwach od 5 do 20 cm w głąb rdzenia osadu (ryc. 3B). Drugi typ rozkładu wydaje się być dominującym. Potwierdza to rycina 4, przedstawiająca uśredniony rozkład zawartości węglowodorów w poszczególnych warstwach, odniesionych do koncentracji w warstwie powierzchniowej (od 0 do 5 cm).



Ryc. 4. Uśredniony rozkład względnej koncentracji węglowodorów (HC) w poszczególnych warstwach osadów liczonej względem warstwy powierzchniowej

Fig. 4. Averaged relative concentration pattern of hydrocarbons (versus surface layer) in particular sediment layers

Podsumowanie

Zawartość węglowodorów w osadach dennych polskiej strefy Morza Bałtyckiego mieści się w przedziale od kilku mikrogramów do kilkuset miligramów w kilogramie suchej masy. W osadach dennych Zat. Gdańskiej stwierdzono znacznie większe stężenia węglowodorów niż w osadach otwartego morza. Występowanie znacznych koncentracji węglowodorów w obszarach szczególnie narażonych na skutki działalności gospodarczej potwierdza, że w głównej mierze są to zanieczyszczenia ropopochodne.

Uzyskane wyniki wskazują na istnienie zależności między koncentracją węglowodorów w warstwie powierzchniowej osadów a głębokością morza. Wraz ze wzrostem głębokości akwenu wzrasta prawdopodobieństwo występowania dużych koncentracji węglowodorów w powierzchniowych warstwach osadów.

Zawartość węglowodorów jest największa w podpowierzchniowych warstwach osadów (do 20 cm) i maleje z głębokością warstwy. Koncentracja węglowodorów w dolnych warstwach (odległych od powierzchni dna więcej niż 50 cm), na ogół jest o jeden rząd wielkości mniejsza od koncentracji w warstwie powierzchniowej.

Literatura

- CLARK R. B. 1982 — The Long-Term Effects of Oil Pollution On Marine populations, Communities and Ecosystems. Proc. Roy. Soc. Meeting, London, October 1981. The Royal Society, London.
- GESAMP 1993 — Impact of oil and related chemicals on the marine environment. Reports and Stud., 50.
- GLÓD D., KORZENIEWSKI K. & DAHLMANN G. 1993 — Występowanie wybranych węglowodorów ropopochodnych w stratyfikowanych osadach dennych Zatoki Gdańskiej. [W:] Techniczne i ekologiczne aspekty obecności substancji ropopochodnych w Bałtyku. Wyższa Szkoła Morska, Gdynia: 13–37.
- HENRICH S. M. 1992 — Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. Marine Chemistry, 39: 119–149.
- International Oceanographic Commission (IOC) 1984 — Manual for Monitoring Oil and Dissolved/Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and Beaches, UNESCO, Paris.
- KANIEWSKI E., OTREMB A. Z., STELMASZEWSKI A., SZCZEPAŃSKA T. & ZACHOWICZ J. 1995 — Substancje ropopochodne w osadach powierzchniowych strefy przybrzeżnej południowej Bałtyku. [W:] Nauki przyrodnicze i techniczne a problem zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi wód morskich i śródlądowych. Wyd. Uniwersytet Szczeciński: 161–167.
- KOWALEWSKA G. & KONAT J. 1997 — Distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the southern Baltic Sea. Oceanologia, 39: 83–104.
- MALIŃSKI E., ZACHOWICZ J., SZCZEPAŃSKA T., ŁOBOCKI L. & SZAFRANEK J. 1993 — Zastosowanie GC/MS do ustalenia i odróżnienia pochodzenia zanieczyszczeń petro i pirogenicznych w środowisku morskim. Techniczne i ekologiczne aspekty obecności substancji ropopochodnych w Bałtyku. Wyższa Szkoła Morska, Gdynia, 61–74.
- National Research Council (NRC) 1985 — Oil in the Sea. Inputs, Fates and Effects. National Academy Press, Washington.
- OTREMB A. Z. & STELMASZEWSKI A. 1994 — Concentration and Origin of Oil Contamination in the Gdańsk Bay Coast Water. Proceedings of 19th Conference of Baltic Oceanographers. Sopot: 630–638.
- POUTANEN E. L. & MAKINEN I. 1988 — Hydrocarbons concentration in water and sediments from the Baltic Sea. Proceedings of 16th Conference of Baltic Oceanographers, Kiel: 882–892.
- SZAFRANEK J., ZACHOWICZ J., SZCZEPAŃSKA T., MALIŃSKI E. & ŁOBOCKI L. 1993 — Cykloalkany jako molekularne markery określające pochodzenie zanieczyszczeń akwenów morskich ropą naftową. Techniczne i ekologiczne aspekty obecności substancji ropopochodnych w Bałtyku. Wyższa Szkoła Morska, Gdynia: 38–52.
- WITT G. 1995 — Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from the Baltic Sea. Marine Pollution Bull., 31: 237–248.