

Trwale zanieczyszczenia organiczne — wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle i pestycydy chloroorganiczne — w osadach zbiornika wrocławskiego

Izabela Bojakowska*, Gertuda Sokołowska*, Ryszard Strzelecki*

Zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego wskutek działalności gospodarczej człowieka, jest związane nie tylko ze wzrostem stężenia niektórych pierwiastków śladowych, ale również z obecnością różnorodnych związków organicznych szkodliwych dla organizmów zwierzęcych. Wiele z tych związków charakteryzuje się dużą trwałością w środowisku i podlega nagromadzeniu w glebach i osadach wodnych oraz bioakumulacji. Do trwałych zanieczyszczeń organicznych (POP — *Persistent Organic Pollutants*) są zaliczane związki charakteryzujące się wysoką toksycznością lub potencjalną kancerogennością dla zwierząt i ulegające bardzo powolnej degradacji w środowisku przyrodniczym. Do grupy tej należą polichlorobifenyle (PCBs), pestycydy chloroorganiczne (m.in. aldryna, dieldryna, endryna, DDT, heptachlor, heksachlorobenzen i ich metabolity) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Ksenobiotyki takie jak pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle były związkami produkowanymi na skalę przemysłową i szeroko stosowane, np. w ciągu 40 lat wyprodukowano w przybliżeniu 1,5 mln t PCBs, z których 20–30% przeniknęło do środowiska (Schmelling i in., 1998). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są niepożądanym zanieczyszczeniem powstającym przede wszystkim podczas procesów spalania i przeróbki kaustobiolitów.

Polichlorowane bifenyle (PCB) są syntetycznymi związkami, bardzo trwałymi, niepalnymi, słabo rozpuszczalnymi w wodzie, doskonale natomiast rozpuszczającymi się w tłuszczach. Od 1929 r. aż do wczesnych lat siedemdziesiątych, kiedy to stwierdzono ich szkodliwe właściwości: rakotwórcze, toksyczne, teratogenne, immunodepresyjne oraz ich zdolność do bioakumulacji (współczynnik biomagnifikacji wynosi 50 000), były stosowane jako ciecz dielektryczna do kondensatorów i transformatorów wysokiego napięcia, jako płyny robocze w silownikach hydraulicznych i wymiennikach ciepła, dodatki do farb i lakierów, plastyfikatory do tworzyw sztucznych oraz jako środki uniepalniające do impregnacji drewna (Ramamoorthy & Ramamoorthy 1997). Obecnie związki te przenikają do środowiska w następstwie wycieków smarów z pojazdów i maszyn, wycieków z uszkodzonych wymienników ciepła i transformatorów oraz podczas spalania śmieci. Ze względu na wysoką prężność par (na ogół w zakresie 10^{-1} do 10^{-5} Pa) stosunkowo łatwo ulatniają się do atmosfery z gleb, osadów i składowisk odpadów a ich atmosferyczna depozycja zarówno z suchymi jak i mokrymi opadami odgrywa ważną rolę w obiegu tych zanieczyszczeń w środowisku (Offenberg & Baker 1997; Eisenberg i in., 1998). Polichlorowane bifenyle występują w postaci mieszaniny kilku lub kilkunastu kongenerów z 209 możliwych; w próbkach środowiskowych najczęściej oznaczana jest zawartość: PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138 i PCB180.

Pestycydy chloroorganiczne, wykorzystywane przez wiele lat do zwalczania chorób roślin, usuwania i niszczenia chwastów, do zwalczania pasożytów, a także do ochrony płodów rolnych przed stratami podczas ich magazynowania, powodowały niestety także niekorzystne zmiany w środowisku, ze względu na trwałość i akumulację w osadach wodnych, glebach, w organizmach dziko żyjących gatunków zwierząt, a nawet u ludzi (Namieśnik & Jaśkowski, 1995). Mimo, że wiele spośród tych związków, ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie na organizmy zwierzęce (np. zaburzenie metabolizmu wapnia przez DDT) i bardzo małą podatność na hydrolizę i biodegradację w środowisku, zostało wycofanych z produkcji i użycia w wielu krajach, są one nadal produkowane i stosowane w krajach rozwijających się. Część z pestycydów rozsianych na polach uprawnych i plantacjach, zwłaszcza w krajach tropikalnych, przedostaje się do atmosfery i transportowana wraz z masami powietrza na duże odległości w kierunku biegunów trafia z opadami atmosferycznymi do gleb strefy umiarkowanej (Ramamoorthy & Ramamoorthy, 1997). Z grupy pestycydów chloroorganicznych największy problem stanowią pozostałości insektycydów, takich jak: DDT i jego metabolity (p,p'-DDE., p,p'-DDD), stereoisomery heksachlorocykloheksanu (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH), heptachlor, aldryna, dieldryna, zaliczane do najbardziej trwałych w glebach i osadach wodnych; ich okres półtrwania w tych środowiskach przekracza kilka — kilkanaście lat (Mackay i in., 1997).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) występują w środowisku przyrodniczym w niewielkich stężeniach jako naturalne składniki gleb, osadów wodnych i skał osadowych. Są one produktem metabolicznych przemian żywych organizmów; tworzą się w procesach prowadzących do powstania ropy naftowej, wprowadzane są do środowiska również w następstwie naturalnych pożarów lasów i torfowisk oraz erupcji wulkanów (Capaccioni i in., 1995; Miroń, 1997; Evans i in., 1990). Ich zawartość w niezanieczyszczonych glebach i osadach na ogół nie przekracza 200 ppb (Maliszewska-Kordybach & Terelak, 1996; Bojakowska & Sokołowska, 1998a). Jednak emisja do środowiska ze źródeł antropogenicznych (koksownie, elektrownie, elektrociepłownie, rafinerie ropy naftowej, transport samochodowy, spalarnie odpadów komunalnych) niepodstawionych WWA, z których wiele charakteryzuje się mutagennymi i kancerogennymi właściwościami, wielokrotnie przewyższa emisję naturalną (Howsam & Jones, 1998; Ollivon i in. 1995; McGroddy & Farrington 1995; Bradley i in., 1994) Z grupy wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych występujących w środowisku najczęściej jest oznaczanych szesnaście wytypowanych przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA), zawierających poza naftalenem od 3 do 6 pierścieni. Oprócz wymienionego naftalenu (Nf) są to: acenaftylen (Ace), acenaften (Acf), fluoren (Fl), fenantren (Fen), antra-

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

cen (Ant), fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo(a)antracen (BaA), chryzen (Ch), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), indeno(1,2,3-c,d)piren (IndP), dibenzo(a,h)antracen (DahA) oraz benzo(ghi)perylene (BPer).

Zbiornik wrocławski — podobnie jak wszystkie zbiorniki utworzone na rzekach, wskutek zmian w hydrodynamice rzeki po jej spiętrzeniu i związanej z tym zmniejszonej wydolności rzeki — podlega naturalnemu zamulaniu ze względu na osadzanie się materiału transportowanego przez rzekę. Wody Wisły transportują nie tylko ogromne ilości materiału terygenicznego pochodzącego z denudacji obszaru zlewni, ale także olbrzymie ładunki zanieczyszczeń. Wisła i jej dopływy są odbiornikiem olbrzymich ilości ścieków przemysłowych i komunalnych. W górnym biegu rzeki trafiają do niej ścieki z eksploatacji i przetwarzania surowców mineralnych Górnego Śląska (górnictwo węgla, energetyka, eksploatacja i hutnictwo rud ołowiuowo-cynkowych) oraz z produkcji przemysłowej (m.in. przemysł maszynowy, chemiczny, elektroniczny). Ładunki zanieczyszczeń odprowadzane do jej środkowego odcinka pochodzą głównie z zakładów przemysłowych aglomeracji warszawskiej (przemysł maszynowy, elektroniczny, farmaceutyczny) i Płocka (zakłady petrochemiczne). Olbrzymie ilości ścieków przemysłowych są odprowadzane do mniejszych i większych dopływów Wisły; do szczególnie zanieczyszczonych należą: Chechłó i Przemsza, Radomka, Jeziorka i Bzura (Bojakowska & Sokołowska, 1998b). Zbiornik wrocławski jest jedynym zbiornikiem spiętrzoną na Wiśle od ujścia Przemszy i Soły, dlatego część zanieczyszczeń trafiających do Wisły zostaje zatrzymana dopiero w tym zbiorniku.

Zakres pracy i metodyka badań

Próbki osadów ze zbiornika wrocławskiego pobrano wzdłuż sześciu przekrojów przecinających poprzecznie

zbiornik: 1 — Rybnica–Urszulewo, w odległości 0,365 km od zapory, 2 — Tulibówko–Modzerowo — 3,345 km od zapory, 3 — Wistka Królewska–Gołyszewo — 6,915 km od zapory, 4 — Dobiegniewo–Dobrzyń — 13,235 km od zapory, 5 — Karolewo–Rokicie — 23,265 km od zapory, 6 — Wola Brwileńska–Murzynowo — 30,555 km od zapory (lokalizację określono za pomocą systemu lokalizacji satelitarnej GPS). Rozmieszczenie otworów wiertniczych przedstawiono w I części artykułu (Bojakowska i in., 2000). W każdym przekroju wykonano po trzy otwory wiertnicze. Uzyskane rdzenie zostały opróbowane w sposób ciągły. Łącznie pobrano do badań 51 próbek.

Oznaczenia zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(e)piren, perylen, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(ghi)perylene) wykonano w ekstraktach dichlorometanowych. Analizy chromatograficzne przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem spektrometrem masowym GC-MSD. Limit detekcji dla acenaftyleny, acenafteny, fluoreny, fenantreny, antraceny, fluoranteny, pireny był 0,001 ppm, dla benzo(a)antracenu, i chryzenu — 0,002 ppm, dla benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, benzo(e)pirenu i perylenu — 0,003 ppm, a dla indeno(1,2,3-c,d)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu i benzo(ghi)perylene — 0,005 ppm.

Oznaczenia polichlorowanych bifenili wykonano z ekstraktów uzyskanych po ekstrakcji próbek mieszaniną heksanu z acetonem. W uzyskanych ekstraktach oznaczono zawartość następujących kongenerów: PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180. Analizy PCB's wykonano przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem wychwyty elektronów GC-ECD. Limit detekcji dla poszczególnych kongenerów wynosił 0,1 ppb.

Tab. 1. Parametry statystyczne polichlorowanych bifenili w osadach zbiornika wrocławskiego (ppb)

Kongener PCB	Typ osadu	Zawartość minimalna	Zawartość maksymalna	Średnia	Średnia geometryczna	Mediana
PCB 28	muł	<0,01	9,640	2,951	0,488	2,580
	piasek	<0,01	0,810	0,074	0,012	0,005
	piasek pylasty	<0,01	2,110	0,548	0,044	0,038
PCB 52	muł	<0,01	2,790	0,945	0,190	0,920
	piasek	<0,01	0,110	0,017	0,008	0,005
	piasek pylasty	<0,01	0,590	0,151	0,016	0,005
PCB 101	muł	<0,01	4,400	1,233	0,222	1,000
	piasek	<0,01	0,170	0,024	0,011	0,005
	piasek pylasty	<0,01	0,290	0,084	0,028	0,020
PCB 118	muł	<0,01	2,430	0,762	0,165	0,760
	piasek	<0,01	0,210	0,018	0,008	0,005
	piasek pylasty	<0,01	0,260	0,069	0,013	0,005
PCB 153	muł	<0,01	0,320	0,030	0,007	0,005
	piasek	<0,01	0,020	0,007	0,006	0,005
	piasek pylasty	<0,01	0,080	0,024	0,010	0,005
PCB 138	muł	<0,01	3,910	0,854	0,169	0,890
	piasek	<0,01	0,080	0,012	0,007	0,005
	piasek pylasty	<0,01	0,005	0,005	0,005	0,005
PCB 180	muł	<0,01	9,440	2,032	0,377	1,540
	piasek	<0,01	0,310	0,047	0,016	0,005
	piasek pylasty	<0,01	0,410	0,106	0,015	0,005

muł (n = 21); piasek (n = 24); piasek pylasty (n = 5)

Oznaczenia zawartości pestycydów chloroorganicznych w osadach wykonano z ekstraktów uzyskanych po ekstrakcji heksanem. W próbkach oznaczono zawartość następujących pestycydów: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, heptachloru, aldryny, epoksydu heptachloru, dieldryny, p,p'-DDE., p,p'-DDD, p,p'-DDT, endryny i aldehydu endryny. Oznaczenia wykonano przy zastosowaniu chromatografu gazowego z detektorem wychwytu elektronów GC-ECD. Limit detekcji dla aldehydu endryny wynosił 0,01 ppb, dla epoksydu heptachloru, dieldryny, p,p'-DDE i p,p'-DDD — 0,02 ppb, dla Aldryny — 0,04 ppb, dla β -HCH i Endryny — 0,10 ppb, dla p,p'-DDT — 0,20 ppb, a dla α -HCH, β -HCH i γ -HCH — 0,25 ppb.

Wyniki badań chemicznych osadów zbiornika wrocławskiego

Polichlorowane bifenyle. Wyniki oznaczeń kongenerów PCBs zawarte są w tab. 1, a zmiany w ich zawartości w osadach zbiornika w poszczególnych przekrojach na ryc. 1. Zawartość siedmiu zbadanych kongenerów PCBs: PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180 w osadach zbiornika wrocławskiego mieścił się w zakresie od zawartości mniejszej niż 0,07 ppb do 28,53 ppb, a średnia geometryczna ich zawartość w mułach wynosi 8,1 ppb, podczas gdy w niżej leżących piaskach jest o dwa rzędy wielkości mniejsza — 0,09 ppb (tab. 1). Największe

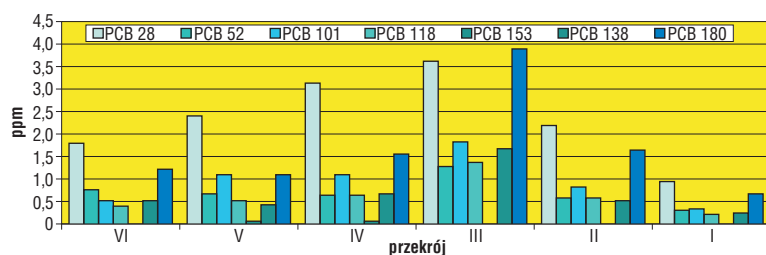
Tab. 2. Parametry statystyczne pestycydów chloroorganicznych w osadach zbiornika wrocławskiego (ppb)

Pestycyd	Typ osadu	Zawartość minimalna	Zawartość maksymalna	Średnia	Średnia geometryczna	Mediana
α -HCH	muł	<0,25	1,840	0,639	0,419	0,450
	piasek	<0,25	0,760	0,329	0,248	0,130
	piasek pylasty	<0,25	0,130	0,130	0,130	0,130
β -HCH	muł	<0,10	2,880	0,988	0,522	0,840
	piasek	<0,10	1,330	0,520	0,430	0,500
	piasek pylasty	<0,10	0,800	0,333	0,258	0,240
γ -HCH	muł	<0,25	2,760	1,237	1,011	1,190
	piasek	0,340	1,640	0,974	0,924	0,970
	piasek pylasty	0,650	0,940	0,780	0,771	0,765
δ -HCH	muł	<0,25	1,460	0,241	0,162	0,130
	piasek	<0,25	1,560	0,474	0,287	0,130
	piasek pylasty	<0,25	1,930	0,580	0,320	0,130
Suma HCH	muł	0,65	7,68	3,104	2,459	2,23
	piasek	0,8	3,99	2,258	2,059	2,12
	piasek pylasty	0,96	3,8	2,104	1,793	2,335
Heptachlor	muł	<0,30	7,330	2,795	1,609	3,070
	piasek	<0,30	1,060	0,490	0,439	0,480
	piasek pylasty	0,360	2,540	1,085	0,565	0,720
Epoksyd Heptachloru	muł	<0,02	3,830	1,353	0,369	1,340
	piasek	<0,02	0,380	0,068	0,037	0,050
	piasek pylasty	<0,02	0,860	0,223	0,010	0,010
Aldryna	muł	<0,04	2,860	0,322	0,048	0,020
	piasek	<0,04	0,510	0,082	0,036	0,020
	piasek pylasty	<0,04	0,020	0,020	0,020	0,020
Dieldryna	muł	<0,02	0,250	0,042	0,017	0,010
	piasek	<0,02	0,150	0,031	0,017	0,010
	piasek pylasty	<0,02	0,010	0,010	0,010	0,010
Endryna	muł	<0,25	2,130	0,543	0,199	0,050
	piasek	<0,25	0,050	0,050	0,050	0,050
	piasek pylasty	<0,25	0,300	0,113	0,050	0,050
Aldehyd Endryny	muł	<0,01	18,550	3,310	0,257	0,170
	piasek	<0,01	2,390	0,401	0,119	0,140
	piasek pylasty	0,030	1,210	0,425	0,246	0,230
p,p'-DDT	muł	<0,2	9,760	1,692	0,405	0,100
	piasek	<0,2	4,550	0,602	0,303	0,330
	piasek pylasty	<0,2	1,060	0,493	0,422	0,405
p,p'-DDE	muł	<0,02	19,740	7,029	2,102	7,250
	piasek	<0,02	3,610	0,668	0,378	0,320
	piasek pylasty	0,440	3,760	1,415	0,599	0,730
p,p'-DDD	muł	<0,02	0,010	0,010	0,010	0,010
	piasek	<0,02	0,060	0,012	0,011	0,010
	piasek pylasty	<0,02	0,010	0,010	0,010	0,010
Suma DDT	muł	0,12	24,04	8,731	3,207	8,99
	piasek	0,12	5,32	1,263	0,814	0,67
	piasek pylasty	0,55	3,87	1,882	1,578	1,625

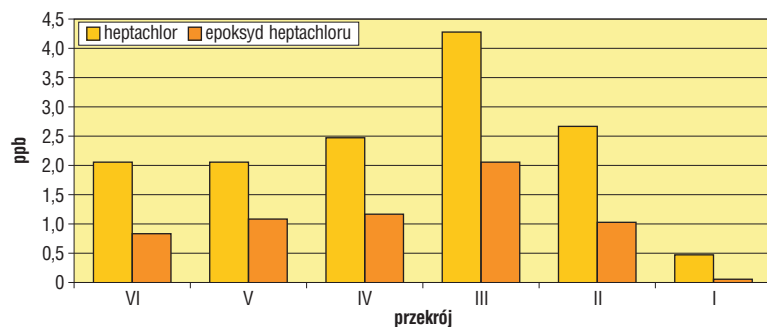
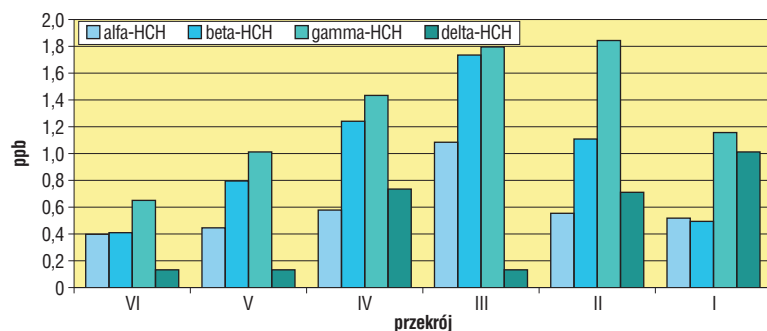
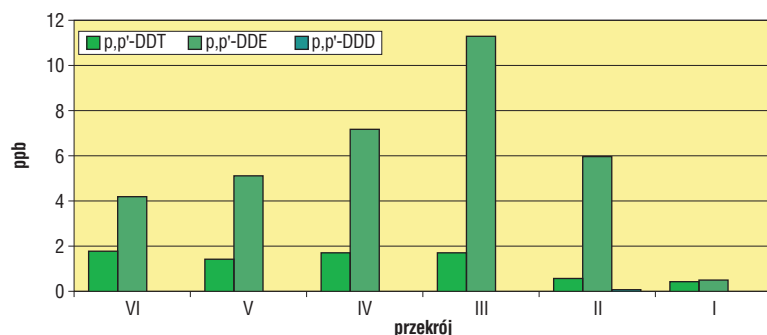
muł (n = 21); piasek (n = 24); piasek pylasty (n = 5)

Tab. 3. Parametry statystyczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach zbiornika włocławskiego (ppm)

Składnik	Typ osadu	Zawartość minimalna	Zawartość maksymalna	Średnia	Średnia geometryczna	Mediana
Acenaftalen (Ace)	muł	<0,001	0,043	0,012	0,005	0,009
	Piasek	<0,001	0,007	0,001	0,001	<0,001
	piasek pylasty	<0,001	0,006	0,003	0,001	0,002
Acenaften (Acf)	muł	<0,001	0,030	0,011	0,005	0,012
	piasek	<0,001	0,007	0,001	0,001	<0,001
	piasek pylasty	<0,001	0,010	0,003	0,001	0,001
Fluorene (Fl)	muł	<0,001	0,059	0,025	0,012	0,031
	piasek	<0,001	0,015	0,002	0,002	0,002
	piasek pylasty	0,001	0,019	0,007	0,004	0,003
Fenantren (Fen)	muł	0,004	0,245	0,097	0,055	0,100
	piasek	0,002	0,056	0,010	0,006	0,005
	piasek pylasty	0,003	0,100	0,035	0,017	0,019
Antracene (Ant)	muł	<0,001	0,129	0,031	0,012	0,038
	piasek	<0,001	0,017	0,002	0,001	<0,001
	piasek pylasty	<0,001	0,026	0,008	0,002	0,003
Fluoranten (Flu)	muł	<0,001	0,592	0,215	0,078	0,275
	piasek	<0,001	0,130	0,016	0,007	0,007
	piasek pylasty	0,001	0,178	0,057	0,017	0,025
Piren (Pir)	muł	<0,001	0,631	0,217	0,069	0,244
	piasek	<0,001	0,134	0,015	0,005	0,006
	piasek pylasty	<0,001	0,151	0,048	0,012	0,020
Benzo[a]antracene (BaA)	muł	<0,002	0,217	0,088	0,034	0,111
	piasek	<0,002	0,067	0,008	0,003	0,003
	piasek pylasty	<0,002	0,071	0,026	0,010	0,015
Chryzen (Ch)	muł	<0,002	0,343	0,139	0,050	0,154
	piasek	<0,002	0,110	0,012	0,004	0,005
	piasek pylasty	<0,002	0,092	0,033	0,012	0,019
Benzo[b]fluoranten (BbF)	muł	<0,003	0,403	0,161	0,062	0,159
	piasek	<0,003	0,137	0,014	0,006	0,006
	piasek pylasty	<0,003	0,091	0,036	0,016	0,026
Benzo[k]fluoranten (BkF)	muł	<0,003	0,274	0,112	0,045	0,118
	piasek	<0,003	0,104	0,010	0,005	0,004
	piasek pylasty	<0,003	0,076	0,028	0,013	0,017
Benzo[e]piren (BeP)	muł	<0,003	0,264	0,102	0,042	0,101
	piasek	<0,003	0,088	0,009	0,005	0,004
	piasek pylasty	<0,003	0,058	0,023	0,012	0,017
Benzo[a]piren (BaP)	muł	<0,003	0,299	0,118	0,047	0,130
	piasek pylasty	<0,003	0,082	0,032	0,014	0,023
	piasek	<0,003	0,096	0,010	0,005	0,004
Perylen (Per)	muł	0,005	0,154	0,063	0,046	0,053
	piasek	<0,003	0,075	0,011	0,005	0,003
	piasek pylasty	0,003	0,067	0,032	0,020	0,028
Indeno[1,2,3-cd]piren (IndP)	muł	<0,005	0,325	0,127	0,051	0,116
	piasek	<0,005	0,105	0,011	0,006	<0,005
	piasek pylasty	<0,005	0,071	0,027	0,012	0,017
Dibenzo[ah]antracene (DahA)	muł	<0,005	0,043	0,018	0,011	0,018
	piasek	<0,005	0,015	<0,005	<0,005	<0,005
	piasek pylasty	<0,005	0,012	0,006	0,005	0,005
Benzo[ghi]perylene (Bper)	muł	<0,005	0,363	0,135	0,055	0,121
	piasek	<0,005	0,112	0,012	0,006	0,005
	piasek pylasty	0,005	0,074	0,028	0,015	0,017
SUMA A	muł	0,006	0,432	0,176	0,091	0,200
	piasek	<0,005	0,102	0,017	0,011	0,009
	piasek pylasty	0,006	0,161	0,056	0,027	0,028
SUMA B	muł	<0,006	1,780	0,658	0,235	0,800
	piasek	<0,006	0,441	0,051	0,020	0,022
	piasek pylasty	<0,006	0,492	0,163	0,052	0,078
SUMA C1	muł	<0,024	1,649	0,655	0,272	0,633
	piasek	<0,024	0,561	0,061	0,033	0,026
	piasek pylasty	<0,024	0,382	0,148	0,076	0,097
SUMA C2	muł	<0,030	2,067	0,836	0,394	0,816
	piasek	<0,030	0,714	0,083	0,044	0,033
	piasek pylasty	<0,030	0,500	0,212	0,126	0,163
SUMA EPA (WWA ₁₅)	muł	<0,035	3,861	1,489	0,621	1,751
	piasek	<0,035	1,104	0,128	0,066	0,055
	piasek pylasty	<0,035	1,035	0,366	0,163	0,202
SUMA (WWA ₁₇)	muł	<0,040	4,279	1,670	0,752	1,934
	piasek	<0,040	1,257	0,150	0,077	0,065
	piasek pylasty	<0,040	1,153	0,430	0,214	0,268



Ryc. 1. Średnia zawartość polichlorowanych bifenyli w mułach zbiornika wrocławskiego



Ryc. 2. Średnia zawartość pestycydów chloroorganicznych w mułach zbiornika wrocławskiego

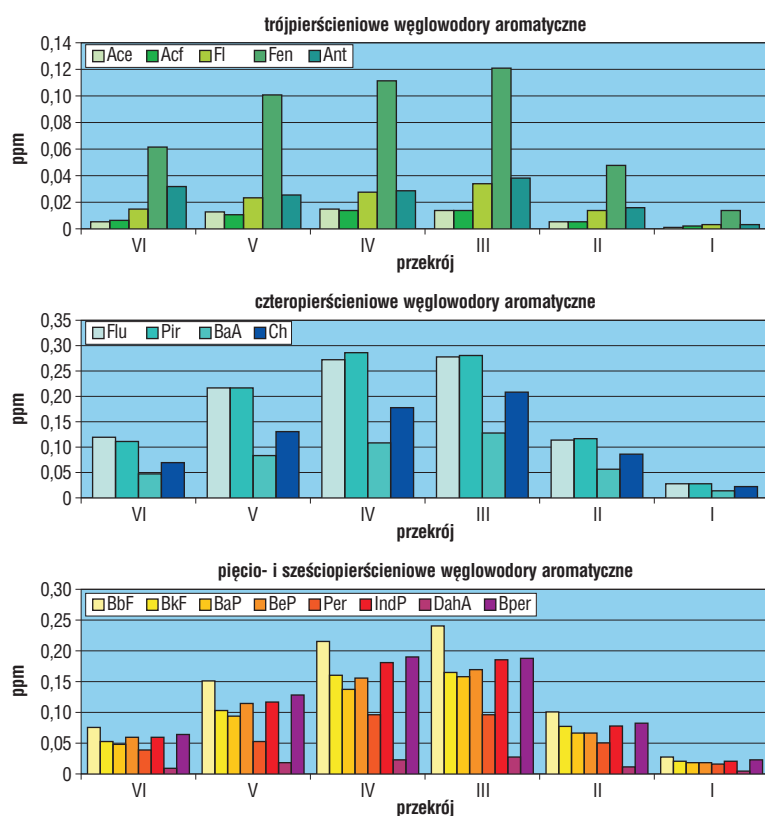
Objaśnienia do tab. 3

← Suma A — suma 3-pierścieniowych WWA (acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen); Suma B — suma 4-pierścieniowych WWA (fluoranten, piren, benzo(a)antracen); Suma C — suma 5- i 6-pierścieniowych WWA (benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, dibenzo[ah]antracen, benzo[ghi]perylene); Suma C1- suma 5- i 6-pierścieniowych WWA (benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[e]piren, benzo[a]piren), perylen, indeno[1,2,3-cd]piren, dibenzo[ah]antracen, benzo[ghi]perylene); SUMA EPA (WWA₁₅) = Suma A + Suma B + Suma C; SUMA (WWA₁₇) = Suma A + Suma B + Suma C1; muł (n=21); piasek (n=24); piasek pylasty (n=5)

zawartości PCBs są obserwowane w przekroju III i IV (Wistka Królewska–Gołyszewo i Dobięgniewo–Dobrzyń). Spośród oznaczonych kongenerów PCBs w największych ilościach były obecne trichlorobifenyl PCB28 i heptachlorobifenyl PCB180, a w najmniejszych — hexachlorobifenyl PCB153. Obecność tych związków w osadach zbiornika jest związana nie tylko z ich transportem w atmosferze i depozycją wraz z opadami atmosferycznymi, ale także z uruchamianiem ich do środowiska wskutek oczyszczania przepracowanych olejów (w tym transformatorowych). Stwierdzona zawartość polichlorowanych bifenyli w osadach zbiornika wrocławskiego jest niewielka, w porównaniu do zawartości tych związków w osadach Sekwany — 300 ppb lub w osadach jeziora Järnsjön w Szwecji. Przed remediacją osady tego jeziora charakteryzowały się zawartością PCB rzędu kilku ppm, po usunięciu zanieczyszczonych osadów zawartość PCBs obniżyła się do kilkudziesięciu ppb (Gulbring & in., 1998; Bremie & in., 1998). Stężenie PCBs w osadach zbiornika wrocławskiego jest zbliżone do obserwowanych w osadach wodnych rejonów uprzemysłowionych, np. w jeziorze Orta we Włoszech czy jeziora Michigan w USA (Guzzella, 1997; Ramamoorthy & Ramamoorthy, 1997).

Pestycydy chloroorganiczne. Zawartość zbadanych pestycydów chloroorganicznych w osadach zbiornika wrocławskiego przedstawiono w tab. 2. Zawartość oznaczonych pestycydów w mułach zbiornika dochodzi do 63,5 ppb, a w piaskach do 10,8 ppb. Ich obecność wskazuje na zanieczyszczenie osadów zbiornika tymi syntetycznymi związkami. Spośród zbadanych pestycydów chloroorganicznych w największych ilościach obecne były DDE, aldehyd eldryny i heptachlor w mułach pobranych w przekroju II–V (ryc. 2). Zawartości DDT i jego metabolitów (do 24 ppb) oraz stereozomerów HCH (do prawie 8 ppb) w osadach zbiornika wrocławskiego są zbliżone do zakresu stężeń tych związków w osadach zanieczyszczonego jeziora Orta we Włoszech oraz osadów deltowych Mississippi i są to zawartości wyższe niż obserwowane w osadach Wielkich Jezior w USA (Guzzella, 1997; Ramamoorthy & Ramamoorthy, 1997).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Całkowita zawartość oznaczonych 17 związków z grupy WWA w osadach zbiornika wrocławskiego mieści się w zakresie od <0,040 ppm do 4,279 ppm; średnia zawartość sumy oznaczonych w mułach poliarrenów wynosi 1,670 ppm, średnia geometryczna — 0,752 ppm, a mediana — 1,934, podczas gdy dla piasków występujących w ich podłożu parametry są znacznie niższe i wynoszą odpowiednio 0,150 ppm, 0,077 ppm, 0,065 ppm. Dla porównania średnia geometryczna zawartość badanych węglowodórów w osadach jezior Polski wynosi 1,61 ppm, a w osadach rzek — 0,90 ppm, a różnice te spowodowane są składem materiału wyjściowego, z którego powstają osady rzeczne i jeziorne. Jednak jest to zawartość wyższa od obserwowanych w niezanieczysz-



Ryc. 3. Średnie zawartości wielopięściennych węglowodorów aromatycznych w mułach zbiornika wrocławskiego

czonych glebach i torfach <200 ppb (Kordybach-Maliszewska & Terelak, 1996, Bojakowska & Sokołowska, 1998, Bojakowska i in., 2000). Z grupy trójpięściennych węglowodorów aromatycznych, stosunkowo mało trwałych w środowisku, nie wykazujących właściwości rakotwórczych, w osadach zbiornika oznaczono zawartości acenafentenu, acenafentylenu, fluorenu, fenantrenu i antracenu. Maksymalna sumaryczna zawartość tych węglowodorów w mułach dochodzi do 0,432 ppm; średnia geometryczna ich zawartość wynosi w mułach 0,091 ppm, a w piaskach 0,011 ppm. W większych ilościach występuje fenantren, którego średnia geometryczna zawartość w mułach wynosi 0,055 ppm (tab. 3). Spośród czteropięściennych węglowodorów, z których większość w ujemny sposób oddziałuje na organizmy zwierzęce, oznaczono zawartość fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu i chryzenu. W zbadanych próbkach osadów w największych ilościach (do 0,592 ppm) występuje fluorantenu; jego średnia geometryczna zawartość w mułach wynosi 0,078 ppm. Średnia geometryczna zawartość sumy zbadanych czteropięściennych węglowodorów aromatycznych w mułach wynosi 0,235 ppm, zaś w niżej leżących piaskach 0,020 ppm. Z pięcio- i sześciopięściennych węglowodorów aromatycznych, których większość jest uważana za potencjalnie rakotwórcze określono zawartość benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, benzo(e)pirenu, perylenu, indeno(1,2,3-c,d)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(ghi)peryleny. Sumaryczna zawartość tych węglowodorów w nagromadzonych w zbiorniku wrocławskim mułach sporadycznie przekracza 2 ppm, a ich średnia wynosi w zbadanych mułach 0,836 ppm. Najwyższą zawartość WWA stwierdzono w osadach pobranych w przekroju trzecim — Karolewo-Rokicie, znajdującym się 23,3 km od

zapory oraz w przekroju trzecim — Wistka Królewska-Gołyszewo, zlokalizowanym — 6,9 km od zapory (ryc. 3).

Reasumując, w zbadanych osadach zbiornika wrocławskiego stwierdzono podwyższoną zawartość szkodliwych składników organicznych—wielopięściennych węglowodorów aromatycznych, polichlorowanych bifenyli i pestycydów chloroorganicznych, w porównaniu do wartości ich tła geochemicznego. Polichlorowane bifenyle występują w osadach zbiornika w stężeniach niższych niż dopuszczalna zawartość w osadach, które według przepisów obowiązujących, np. w USA i Niemczech mogłyby być dowolnie zagospodarowane w środowisku lądowym. Jednak zawartość γ -HCH — lindanu (powyżej 0,6 ppb) jest według przepisów niemieckich (HABAK-WSV, 1999) zbyt wysoka, uniemożliwiająca dowolne zagospodarowanie wydobytych osadów w środowisku lądowym. Zawartość ta jest jednak znacznie niższa od zawartości przyjmowanych za dopuszczalne dla gleb w USA. Przy pozostawieniu osadów na dnie zbiornika należy mieć na uwadze możliwość do bioakumulacji związków chloroorganicznych. Zawartość sumy niepodstawionych poliarenów — WWA₁₅ (EPA) — w mułach zbiornika wrocławskiego jest niższa niż, według przepisów obowiązujących w Niemczech, koncentracje dopuszczalne w osadach, które można dowolnie zagospodarować w środowisku, po ich wydobyciu ze zbiorników i rzek.

Szacunkowo obliczono, że w drobnoziarnistych osadach wodnych zbiornika wrocławskiego znajduje 51 t wielopięściennych węglowodorów aromatycznych, 1,5 t pestycydów chloroorganicznych, 0,55 tony polichlorowanych bifenyli. Ilość szkodliwych substancji organicznych zawartych w osadach zakumulowanych w zbiorniku obliczono przyjmując, że ilość znajdujących się w zbiorniku osadów wynosi 90 mln t i uwzględniając ich gęstość właściwą oraz średnią geometryczną sumarycznej zawartości zbadanych grup związków organicznych w mułach zbiornika.

Wnioski

1. W osadach zbiornika wrocławskiego stwierdzono obecność syntetycznych związków organicznych — pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli oraz wielopięściennych węglowodorów węglowodorów aromatycznych w ilościach wyraźnie podwyższonych w stosunku do ich tła geochemicznego.

2. Zawartość polichlorowanych bifenyli w osadach zbiornika wrocławskiego mieści się w zakresie zawartości od mniejszych niż 0,07 ppb do 28,53 ppb. Ich zawartość w osadach nie przekracza zawartości dopuszczalnej i mogą być one dowolnie zagospodarowywane w środowisku.

3. Muły nagromadzone w zbiorniku zawierają do 63,5 ppb pestycydów chloroorganicznych. Spośród zbadanych pestycydów w największych ilościach obecne są DDE, aldehyd eldryny i heptachlor. Średnia zawartość γ -HCH w osadach — powyżej 0,6 ppb jest zbyt wysoka i po wydobyciu ze zbiornika wymagają one odpowiedniej utylizacji.

4. Zawartość sumy niepodstawionych poliarenów — WWA₁₅ (EPA) — w mułach zbiornika wrocławskiego, śred-

nio 1,483, jest zbliżona do zawartości obserwowanych w jeziorach Polski i jest niższa niż koncentracje dopuszczalne w osadach usuwanych z rzek i portów, które można zagospodarowywać łądowo lub relokować w wodach powierzchniowych.

Literatura

- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1998a — Tło geochemiczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach leśnych. *Prz. Geol.*, 46: 1083–1085.
- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1998b — Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski w latach 1996–1997. Biblioteka Monitoringu Środowiska.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. & SZTUCZYŃSKA A. 2000 — Wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w różnego rodzaju torfach. *Prz. Geol.*, 48: 300–304.
- BRADLEY L., MAGEE B. & ALLEN S. 1994 — Background levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and selected metals in New England urban soils. *J. Soil Contamin.*, 4: 1–13.
- BREMIE G., OKLA L. & LARSSON P. 1998 — PCB in water and sediment of a lake after remediation of contaminated sediment. *Ambio*, 27: 398.
- CAPACCIONI B., MARTINI M. & MANGANI F. 1995 — Light hydrocarbons in hydrothermal and magmatic fumaroles: hints of catalytic and thermal reactions. *Bull. Volcanol.*, 56: 593–600.
- EISENBERG J., BENNETT D. & MCKONE T. 1998 — Chemical dynamics of persistent organic pollutants: a sensitivity analysis relating soil concentration levels to atmospheric emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 115–123.
- EVANS K.M., GILL R.A. & ROBOTHAM P.W. 1990 — The source, composition and flux of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the River Derwent, Derbyshire, U.K., *Water, Air, and Soil Pollution*, 51: 1–12.
- GUZZELLA L. 1997 — PCBs and organochlorine pesticides in Lake Orta (Northern Italy) sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 99: 245–254.
- GULLBRING P., HAMMAR T., HELGG A., TROEDSSON B., HANSSON K. & HANSSON F. 1998 — Remediation of PCB-contaminated sediments in lake Järnsjön: investigations, considerations and remedial action. *Ambio*, 27: 374–384.
- HOWSAM M. & JONES K. 1998 — Sources of PAHs in the environment. [In:] PAHs and related compounds. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg: 137–174.
- NAMIEŚNIK J. & JAŚKOWSKI J. 1995 — Zarys ekotoksykologii. EKO Pharma. Gdańsk.
- MACKAY D., WAN-YING SHIU & KUO-CHING M.A. 1997 — Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. *Pesticide Chemicals*. vol. 5. Lewis Publ.
- MCGRODDY S. & FARRINGTON J. 1995 — Sediment Porewater Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Three Cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1542–1550.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B. & TERELAK H. 1996 — Evaluation of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from rural region of Poland (Lublin Ptrovince). II Inter. Sym. Exhb. Environmental Contamination in Central and Eastern Europe. Warsaw, 1996: 81–83.
- MIRONI M. 1997 — Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w odpadach i innych elementach środowiska. IGO Katowice: 48.
- OFFENBERG J. & BAKER J. 1997 — Polychlorinated biphenyls in Chicago precipitation: enhanced wet deposition in near-shore lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1534–1538.
- OLLIVON D., GARBON B. & CHESTERIKOFF A. 1995 — Analysis of distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the river Seine (France). *Water, Air, and Soil Pollution*, 81: 135–152.
- RAMAMOORTHY S. & RAMAMOORTHY S. 1997 — Chlorinated organic compounds in the Environment. Lewis Publ.: 370.
- SCHMELLING D., POSTER D., CHAYCHIAN M., NETA P., SILVERMAN J. & AL.-SHEIKHLY M. 1998 — Degradation of polychlorinated biphenyls induced by ionizing radiation in aqueous micellar solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 270–275.