

| | | |
|---|--|------------------------|
|  | <p>Faza inwentaryzacji projektu GEF w Polsce</p> <p>MATERIAŁY ROBOCZE DO SPORZĄDZENIA PROFILU TZO W POLSCE</p> <p><i>(do ograniczonego korzystania)</i></p> | <p>GF/POL/INV/R.22</p> |
|---|--|------------------------|

***ANTROPOGENICZNE SUBSTANCJE ORGANICZNE:
POCHODZENIE, ROZMIESZCZENIE I ODDZIAŁYWANIE
W OSADACH WODNYCH ZBIORNIKA WŁOCŁAWSKIEGO***

**INSTYTUT METEOROLOGII I GOSPODARKI WODNEJ
ODDZIAŁ MORSKI
ZAKŁAD OCHRONY WÓD PRZYMORZA**



WYKONAWCY:

Elżbieta Niemirycz – odpowiedzialny wykonawca

Joanna Gozdek

Anna Kaczmarczyk

Hanna Tyszkiewicz

GDAŃSK, maj 2003

Niniejszy raport nie był redagowany. Został odtworzony w takiej postaci, w jakiej został przekazany do Instytutu Ochrony Środowiska przez Autora (Autorów)

SPIS TREŚCI

| | |
|---|----|
| 1. WSTĘP..... | 4 |
| 2. ZBIORNIK WŁOCŁAWSKI..... | 5 |
| 3. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH ZAWIĄZKÓW..... | 7 |
| 3.1 Dioksyiny i furany..... | 7 |
| 3.2 Koplarnarne Polichlorowane Difenyle..... | 8 |
| 4. MATERIAŁY I METODY BADAŃ..... | 10 |
| 4.1. Obszar badań..... | 10 |
| 4.2. Parametry objęte badaniami..... | 10 |
| 4.3. Przygotowanie próbek do analizy..... | 11 |
| 4.4. Analiza chromatograficzna..... | 12 |
| 5. WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ..... | 13 |
| 5.1. Wyniki aktualnych badań..... | 13 |
| 5.2. Wyniki badań Zbiornika Włocławskiego przeprowadzonych przez Państwowy Instytut Geologiczny (PIG)..... | 14 |
| 6. WNIOSKI..... | 17 |
| 7. LITERATURA..... | 18 |
| 8. SPIS TABEL..... | 19 |

1. WSTĘP

W ramach projektu GF/POL/01/004, którego zadaniem jest wdrożenie w Polsce zasad Konwencji Sztokholmskiej o ochronie środowiska naturalnego przed szczególnie szkodliwymi trwałymi związkami organicznymi (TZO), w 2002 roku wykonano badania przyujściowych przekrojów Wisły i Odry, jako reprezentatywnych dla odpływu do Morza Bałtyckiego zanieczyszczeń z około 90% powierzchni kraju [1]. Dokonano oceny stanu zanieczyszczenia ekosystemów wodnych rzek w odcinkach przyujściowych 12 substancjami z listy Konwencji Sztokholmskiej (aldryna, dieldryna, endryna, chlordan, heptachlor, DDT, mirex, toksafen, heksachlorobenzen (HCH), polichlorowane bifenyleny (PCBs), dioksyny i furany).

Celem niniejszego raportu jest uzupełnienie wiedzy o zanieczyszczeniu środowiska wodnego szczególnie szkodliwymi substancjami organicznymi. Wiedza ta powinna ułatwić podejmowanie odpowiednich działań w celu ograniczenia ich niezamierzonych uwolnień do środowiska wodnego.

W bieżącym roku przeprowadzono dodatkowe badania, polegające na określeniu stanu zanieczyszczenia przez TZO osadów dennych Zbiornika Włocławskiego. Zbiornik ten jest jedynym zbiornikiem spiętrzonym na Wiśle od ujścia Przemszy i Soły, dlatego część zanieczyszczeń trafiających do Wisły z uprzemysłowionego Górnego Śląska, aglomeracji warszawskiej i Płocka oraz odprowadzanych do dopływów Wisły zostaje zatrzymana w tym zbiorniku (około 170 tys. km² powierzchni zlewni, stanowiące 45% obszaru kraju) [2].

Do badań wytypowano trzy grupy związków z listy Konwencji Sztokholmskiej:

- Ø **dioksyny i furany** – zanieczyszczenia będące prawie wyłącznie wynikiem działalności człowieka, a przede wszystkim spalania odpadów, wytopu i przetwórstwa metali, produkcji opartej na związkach chloru.
- Ø **koplanarne polichlorowane bifenyleny** – najbardziej toksyczne z 209 izomerów i kongenerów PCBs, używane w przemyśle, sklasyfikowane jako odpady niebezpieczne.

2. ZBIORNIK WŁOCLAWSKI

Zbiornik Włocławski powstał w 1970 roku w wyniku przegrodzenia Wisły na 675 km biegu rzeki. Wybudowany został jako pierwszy i dotychczas jedyny z projektowanej Kaskady Dolnej Wisły, na którą miało się składać w sumie 6 dużych zbiorników retencyjnych [3]. Pełni on funkcje energetyczne, retencyjne i rekreacyjne. Jest to największy pod względem powierzchni (7040 ha) i drugi co do objętości (408 mln m³) zbiornik w Polsce. Jednakże zbiornik systematycznie ulega zamulaniu, co w konsekwencji wiąże się z utratą możliwości retencyjnych po dłuższym czasie jego użytkowania [4, 5]. Zbiornik Włocławski to typowo nizinny, wąski a długi zbiornik (57 km) o mało urozmaiconych brzegach. Jego szerokość waha się od 500 do 2500 m. Średnia głębokość zbiornika wynosi 5,5 m a maksymalna 15 m. Rozlewiska stanowią tylko ok. 14% powierzchni zbiornika i rozmieszczone są wzdłuż niskiego, lewego brzegu, w środkowej i dolnej jego części. Prawy brzeg na odcinku Włocławek - Płock jest wysoko wyniesiony ponad poziom zbiornika (30 - 40 m). Lewy brzeg jest zupełnie odmiennie uformowany. Na całej długości zbiornika tereny leżące przy nim znajdują się w depresji w stosunku do zwierciadła wody lub wyniesione są na wysokość zaledwie kilku metrów i stanowią tzw. niski teras zalewowy. Zapory boczne o łącznej długości 18 km, zbudowane są w celu skoncentrowania zbiornika na szerokości terasy zalewowej i ochrony przed podtopieniem 6 tys. ha terenów rolniczych leżących wzdłuż lewego brzegu.

Zbiornik oprócz Wisły zasilany jest przez szereg małych cieków: Skrwę Lewą i Skrwę Prawą, Brzeźnicę, Chełmiczankę, Zuzankę, Święty Strumień, Kamieniczkę i Rudę [6].

Głównym źródłem zanieczyszczeń Zbiornika Włocławskiego są ścieki socjalno-bytowe i przemysłowe (głównie z Polskiego Koncernu Naftowego „Orlen”) z Płocka [7]. W związku z tym, iż Zbiornik Włocławski jest jedynym zbiornikiem spiętrzonym na Wiśle od ujścia Przemszy i Soły, część zanieczyszczeń trafiających do Wisły zostaje zatrzymana dopiero w tym zbiorniku.

Rok 2001 kończył trzyletni cykl badawczy stanu jakości wód Zbiornika Włocławskiego prowadzony przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Bydgoszczy. Próby pobierane były cztery razy w roku w czterech przekrojach pomiarowych zlokalizowanych:

- na granicy cofki (ok. 618 km rzeki),
- poniżej Płocka (ok. 642 km),
- w najszerszej części zbiornika – Dobrzyń n/Wisłą (ok. 655 km),
- przed zaporą (ok. 674 km).

Klasyfikacja jakości wód zbiornika pod względem badanych wskaźników przedstawiona jest w Tabeli 1.

Tabela 1. Klasyfikacja jakości wód zbiornika w czterech przekrojach pomiarowych [6]

| cecha badana | granica cofki (618 km) | Płock (642 km) | Dobrzyń n/Wisłą (655 km) | Włocławek - przed zaporą (674 km) |
|------------------|---------------------------|----------------|-----------------------------|---|
| | klasa czystości wód | | | |
| BZT5 | I/II | I/II | I | I |
| zawiesina ogólna | III | II | I | I |
| azot | I | I | I | I |
| fosfor | III | III | II | II |
| miano coli | II | I | II | III |
| chlorofil | poza klasowe | poza klasowe | II | II |
| fenole | I/II | II | II | I/II |

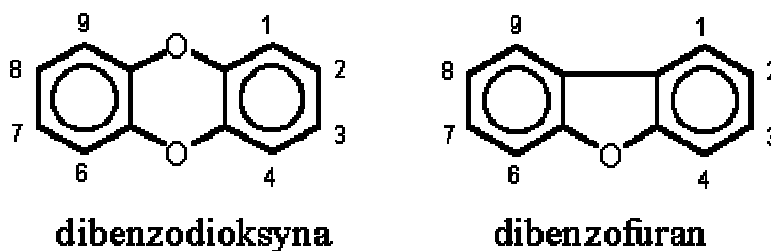
Brak jest dotychczas jednolitej metodyki badania i oceny jakości wód zbiorników zaporowych. Do oceny jakości wód Zbiornika Włocławskiego, ze względu na jego typowo rzeczny charakter, wykorzystano normatywy zawarte w Rozporządzeniu Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 roku w sprawie klasyfikacji wód i warunków jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi (Dz. U. Nr 116, poz. 503), które stosowane są do klasyfikacji rzek. Za wskaźniki weryfikujące uznano zanieczyszczenia o charakterze toksycznym (metale ciężkie, pestycydy, fenol, benzo(a)piren). W ciągu trzech lat badań nie stwierdzono istotnych różnic w stanie jakości wód. Najlepszymi właściwościami charakteryzowały się wody przy zaporze, a najmniej korzystne wyniki odnotowano na granicy cofki.

Wśród czynników wywierających istotny wpływ na funkcjonowanie zbiorników zaporowych, zwłaszcza nizinnych, wymienić należy procesy przyczyniające się do ich zamulenia tj. erozję, abrazję oraz sedymentację materii mineralnej i organicznej, będącej wynikiem spowolnienia prądu wody. Pomiar wykazały, że w zbiorniku osadza się całe rumowisko wleczone oraz około 70% rumowiska unoszonego przez rzekę. W osadach Zbiornika Włocławskiego przebadano przede wszystkim charakterystyczne zanieczyszczenia dla tego zbiornika - metale ciężkie i substancje ropopochodne. Stężenia wszystkich badanych metali w 2001 roku tj. cynku, miedzi, niklu, ołowiu i kadmu były na poziomie I/II klasy. W stosunku do lat poprzednich nieznacznie obniżyło się stężenie kadmu [6].

3. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH ZWIĄZKÓW

3.1 Dioksyny i furany

Dioksynami nazywa się grupę chloroorganicznych, aromatycznych związków chemicznych, których cząsteczki wykazują wyjątkowo dużą stabilność termiczną i odporność chemiczną na utlenianie oraz procesy degradacji biologicznej. Pełna nazwa tych związków to polichlorowane dibenzoparadioksyny (PCDDs). Bardzo podobne budową chemiczną i właściwościami toksycznymi są polichlorowane dibenzofurany (PCDFs). Znanych jest 210 izomerów dioksyn, w tym 75 izomerów PCDDs i 135 izomerów PCDFs. Rysunek 1 przedstawia budowę chemiczną dibenzo-p-dioksyn i dibenzo-p-furanów [8].



Rysunek 1. Wzory strukturalne polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów [7]

Właściwości

Dioksyny są ciałami stałymi o temperaturze topnienia poniżej 100 °C do 330 °C (OCDD). Trudno rozpuszczają się w wodzie (np. TCDD 2-3 µg/l), natomiast dobrze w ciekłych węglowodorach chlorowanych i innych rozpuszczalnikach organicznych oraz przede wszystkim w tłuszczach (w związku z czym w organizmach żywych gromadzą się w tkankach tłuszczowych). Skutkiem takiej właściwości jest ich bioakumulacja w cyklu troficznym [9, 10].

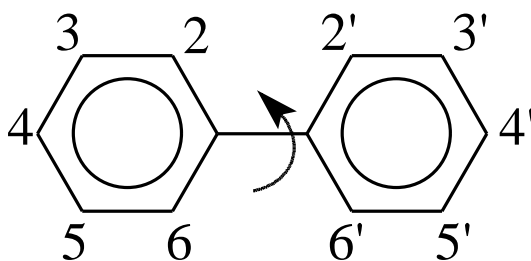
Dioksyny są bardzo odporne na działanie różnych czynników fizyko-chemicznych (wytrzymują np. temperaturę do ok. 1000 °C), mało odporne są natomiast na działanie promieniowania ultrafioletowego i czynniki elektryczne - zwłaszcza prądy niskiej częstotliwości. Przypuszcza się, że mogą ulegać rozkładowi pod wpływem pewnych mikroorganizmów, ale z drugiej strony mogą także powstawać na drodze reakcji enzymatycznych. Wszystko to powoduje, że dioksyny cechują się długimi okresami półrozpadu i to zarówno w organizmach żywych (w gryzoniach rzędu tygodni, małpach - miesiące, w człowieku - od 7 do 30 lat) jak i w przyrodzie nieożywionej (w glebie - od 10 do 30 lat, a w zależności od głębokości zalegania - nawet do 100 lat) [10].

Źródła zanieczyszczeń

Głównym źródłem powstawania PCDDs i PCDFs są procesy technologiczne (spalarnie odpadów komunalnych, przemysłowych i szpitalnych; zakłady chemiczne wytwarzające i przetwarzające związki chemiczne zawierające chlor; zakłady papiernicze, w których do bielienia papieru stosowany jest chlor lub związki chloroorganiczne; huty żelaza i metali kolorowych; przetwórnictwo surowców wtórnych, instalacje energetyczne i silniki samochodowe). Niewielkie ilości tych związków powstają w procesach naturalnych (wybuchy wulkanów, pożary lasów, łąk i stepów) [9, 10].

3.2 Koplanarne Polichlorowane Difenyle

Polichlorowane difenyle (PCBs) to związki o różnej liczbie atomów chloru i ich rozmieszczeniu w cząsteczce bifenyłu. Teoretycznie może istnieć 209 izomerów i kongenerów PCBs. Miejsce podstawienia i liczba atomów chloru w cząsteczce chlorodifenyłu decyduje o właściwościach chemicznych i fizycznych określonego kongeneru, jego zachowaniu się w środowisku i toksyczności. Wiązanie węgiel - węgiel, łączące pierścienie fenyłowe sprawia, że mogą one rotować względem siebie (Rysunek 2). W dwóch skrajnych przypadkach jeden z pierścieni może ustawić się względem drugiego pod kątem prostym, albo oba pierścienie mogą znaleźć się niemal w jednej płaszczyźnie. Te płaskie chlorodifenyle nazywane są **koplanarnymi**. Non-orto chloropodstawione, tj. według IUPAC Nr 77, 126 i 169 są najsilniej toksycznymi i biochemicznie aktywnymi spośród wszystkich kongenerów PCBs.



Rysunek 2. Wzór strukturalny i numeracja atomów węgla w cząsteczce difenyłu

Właściwości

Polichlorowane difenyle są syntetycznymi cieczami bezbarwnymi, bladożółtymi lub ciemnobrązowymi o łagodnym zapachu węglowodorów. Dzięki rozpuszczalności w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych, olejach i tłuszczach, trwałości w wysokich temperaturach, wysokiej stałej dielektrycznej oraz odporności na działanie kwasów i zasad PCBs znalazły szerokie

zastosowanie w przemyśle (w transformatorach i dużych kondensatorach, jako wymienniki ciepła i ciecze hydrauliczne) [11, 12].

PCBs należą do związków chemicznych praktycznie nieulegających biodegradacji. Drogą łańcuchów troficznych mogą kumulować się w organizmach ludzkich, wywołując uszkodzenia wątroby, nerek i śledziony. Stwierdzono również, że polichlorowane difenyle mają poważny wpływ na zapis genetyczny w komórkach człowieka i działanie kancerogenne. Zagrożenie jakie stanowią PCBs dla organizmów żywych związane jest z toksycznością niektórych związków z tej grupy oraz możliwością ich kumulacji w tkance tłuszczowej (właściwości lipofilowe) [13].

Źródła występowania

PCBs przenikają do środowiska w wyniku parowania, wycieków, podczas spopielenia, usuwania ścieków przemysłowych oraz składowania odpadów. Oszacowano, że w ten sposób przedostawało się do środowiska około 80% rocznej produkcji tych związków [14]. Pary PCBs po przejściu do atmosfery są adsorbowane na cząstkach pyłu zawieszonego.

PCBs występujące w glebie pochodzą głównie z opadu aerozoli stałych obecnych w powietrzu, przy czym opad ten jest wyraźnie większy na obszarach wielkomiejskich niż na wiejskich. Małe ilości tych związków pochodzą ze ścieków oraz z wymywania zakopanych w ziemi nieczystości i odpadów przemysłowych. Doświadczalnie wykazano, że PCBs o wyższym stopniu chlorowania nie są wymywane z gleby, podczas gdy PCBs o niższym stopniu chlorowania są wymywane powoli, zwłaszcza z gleb gliniastych. Ocenia się, że okres półtrwania tych związków w glebie wynosi około 5 lat. Natomiast do wody PCBs przedostają się głównie w miejscach odprowadzania ścieków przemysłowych i komunalnych do rzek, jezior i wód przybrzeżnych. Oczyszczanie ścieków usuwa jedynie PCBs zaadsorbowane na cząstkach stałych zawieszonych w wodzie. Frakcja rozpuszczona nie jest usuwana i przechodzi do różnych zbiorników wodnych. Innym źródłem zanieczyszczenia wód, zwłaszcza morskich, są wycieki i nieczystości odprowadzane ze statków [13].

4. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

4.1. Obszar badań

Próbki osadów pobrano w trzech przekrojach Zbiornika Włocławskiego (Tab. 2).

Tabela 2. Opis punktów badawczych

| Miejscowość | Km biegu Wisły | Opis punktu | Sposób pobierania osadu |
|-------------|----------------|---------------------------|---|
| Brwilno | 641 | lewy brzeg | sonda - rdzeń o średnicy 10 cm i długości 10 cm |
| Włocławek | 674,5 | przed zaporą (lewy brzeg) | czepak – warstwa powierzchniowa |
| Włocławek | 675,5 | za zaporą (lewy brzeg) | czepak – warstwa powierzchniowa |

Do badań na zawartość dioksyn, furanów i koplanarnych PCBs wytypowano osad o najwyższej zawartości części organicznych (Tab. 4) pobrany w przekroju Brwilno. Zgodnie z danymi literaturowymi istnieje bowiem dodatnia korelacja pomiędzy zawartością materii organicznej w osadach a stężeniem TZO.

4.2. Parametry objęte badaniami

1. Parametry ogólne:
 - potencjał redoks,
 - wilgotność,
 - części organiczne,
 - części mineralne,
2. dioksyny i furany,
3. koplanarne polichlorowane difenyle.

4.3. Przygotowanie próbek do analizy

Analizę dioksyn, furanów i koplanarnych PCBs w osadach przeprowadzono zgodnie z metodyką stosowaną w Norwegian Air Institute Research (NILU) w Norwegii [15] w specjalnie przystosowanym do oznaczania tego typu substancji klimatyzowanym laboratorium.

Próbkę osadu zliofilizowano, przesiano przez sito 2 mm i zmielono w młynku kulowym. Do naważki zhomogenizowanego osadu dodano wzorce wewnętrzne (znakowane C13 izomery PCDD, PCCF, koplanarnych PCBs) i poddano ekstrakcji toluenem w aparacie Soxhleta przez 16 godzin. Do ekstraktu dodano 10 µl nonanu i zateżono, zmieniając rozpuszczalnik na heptan. Z zateżonego ekstraktu usunięto siarkę elementarną za pomocą proszku miedziowego. Ekstrakt wprowadzono na kolumnę wypełnioną: środkiem suszącym (Na_2SO_4), żelem krzemionkowym, żelem krzemionkowym modyfikowanym wodorotlenkiem potasu oraz ponownie środkiem suszącym. Następnie kolumnę przemywano mieszaniną cykloheksanu i dichlorometanu (1:1), kierując eluat na kolumnę wypełnioną węglem aktywnym, uprzednio przemytą toluenem i metanolem. Kolumnę węglową przemyto mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu (1:1) oraz mieszaniną dichlorometanu, metanolu, benzenu (75:20:2). Następnie z kolumny węglowej w przeciwnym kierunku wmywano anality toluenem. Do oczyszczonego ekstraktu toluenowego dodano nonanu jako stabilizatora, całość zateżono zmieniając rozpuszczalnik na heptan. Zateżony ekstrakt ponownie oczyszczano w kolumnkach wypełnionych środkiem suszącym i tlenkiem glinu oraz środkiem suszącym i żelem krzemionkowym zmodyfikowanym kwasem siarkowym. Anality eluowano 2% i 50% mieszaniną dichlorometanu w heptanie. Uzyskane dwie frakcje zateżono do objętości około 50 µl dodając nonanu jako stabilizatora. Tak przygotowany ekstrakt analizowano na zawartość dioksyn, furanów i koplanarnych polichlorowanych bifenyli.

4.4. Analiza chromatograficzna

Analizę wykonano stosując chromatograf gazowy HP 6890 z detektorem masowym HP 5973 MSD. Rozdział toksycznych związków organicznych prowadzono w kolumnie o średniopolarnej fazie stacjonarnej (faza 5 % dietylo – 95 % dimetylopolisiloksanowa), dozując 3 µl przygotowanych ekstraktów. Warunki przeprowadzonych analiz przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Warunki analizy oznaczanych związków w próbkach osadów pobranych ze Zbiornika Włocławskiego w maju 2003 roku

| Parametry | PCBs koplarnarne | Dioksyne i furany |
|-------------------------------------|--|--|
| Kolumna | DB 5 MS 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm | DB 5 MS 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm |
| Gaz nośny | hel - 0,9 ml/min | hel - 0,9 ml/min |
| Temperatura dozownika: | 310 °C | 310 °C |
| Temperatura początkowa pieca | 60 °C | 60 °C |
| Program temperatury | 15 °C/min do 150 °C, 3,5 °C/min do 300 °C, 300 °C (10 min) | 15 °C/min do 180 °C, 2 °C/min do 300 °C, 300 °C (15 min) |
| Temperatura źródła jonów | 230 °C | 230 °C |
| Temperatura kwadrupola | 150 °C | 150 °C |
| Tryb pracy detektora | tryb SIM (selected ion monitoring) | tryb SIM (selected ion monitoring) |

5. WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

5.1. Wyniki aktualnych badań

Parametry ogólne charakteryzujące osady zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wartości parametrów ogólnych charakteryzujące osady Zbiornik Włocławskiego w maju 2003 roku.

| Badane parametry | Jednostka | Brwilno lewy brzeg | Włocławek przed zaporą (lewy brzeg) | Włocławek za zaporą (lewy brzeg) |
|-------------------|-----------|--------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| potencjał redoks | [mV] | -191 | -117 | -140 |
| wilgotność | [%] | 20,0 | 20,8 | 24,4 |
| części organiczne | [%] | 0,9 | 0,5 | 0,6 |
| części mineralne | [%] | 99,1 | 99,5 | 99,4 |

Najwyższą zawartość części organicznych zanotowano w osadzie pobranym z przekroju Brwilno. Dane literaturowe potwierdzają zazwyczaj dodatnią korelację materii organicznej z zawartością TZO w osadach. W związku z czym osad pobrany z okolic Brwilna wytypowano do badań na zawartość PCDDs/PCDFs i koplarnie PCBs. Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Zawartość koplarnych PCBs i PCDDs/PCDFs w osadach Zbiornika Włocławskiego oraz w przekrojach przyujściowych Wisły i Odry

| Badane związki | Zbiornik Włocławski | | Przekrój przyujściowy Wisły* | | Przekrój przyujściowy Odry* | |
|-------------------------------------|---------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|
| | pg/g s.m. | pg - TEQ/g s.m. | pg/g s.m. | pg - TEQ/g s.m. | pg/g s.m. | pg - TEQ/g s.m. |
| Suma PCB | 164,0 | 5,31 | 47,0 | 3,05 | 771,0 | 1,70 |
| Suma PCDD | 1154,76 | 4,48 | 136,3 | 3,35 | 835,5 | 1,03 |
| Suma PCDF | 77,41 | 0,66 | 46,84 | 1,07 | 1,75 | 0,11 |
| Suma PCDD/F | 1232,17 | 5,14 | 183,14 | 4,43 | 837,25 | 1,14 |
| Suma badanych związków organicznych | 1396,17 | 10,45 | 230,14 | 7,47 | 1608,0 | 2,84 |

* dane z Raportu R4 projektu GF/POL/01/004 [1]

Zawartość 3 koplanarnych PCBs (nr 77, 126, 169) w osadzie pobranym ze Zbiornika Włocławskiego wahała się od 13,6 pg/g s.m. (0,01 pg TEQ/g s.m.) do 108,2 pg/g s.m. (1,08 pg TEQ/g s.m.) (Tab. 5). Najniższą wartość zanotowano w przypadku najmniej toksycznego kongeneru 77, oraz w przypadku silnie toksycznego kongeneru PCB 126, natomiast wysoką zawartość dla PCB 169. W trakcie badań trwających w roku 2002 w ramach projektu GF/POL/01/004 stwierdzono zawartość 3 koplanarnych PCBs w osadach Wisły na poziomie 47 pg/g s.m (3,05 pg TEQ/g s.m.), natomiast w osadach Odry – 771,0 pg/g s.m.(1,03 pg TEQ/g s.m.) [1]. Porównując wartości TEQ koplanarnych PCBs można stwierdzić, iż osady pobrane ze Zbiornika Włocławskiego odznaczały się wyższą toksycznością, niż osady pochodzące z przekrojów przyujściowych Wisły czy Odry.

Zawartość dioksyn i furanów w osadach Zbiornika Włocławskiego mieściła się w zakresie od 0,11 do 1053 pg/g s.m (Tab.5). Stężenie najbardziej toksycznej dioksyny (2,3,7,8 – TCDD) wynosiło 0,11 pg/g s.m. W osadach pobranych z przekrojów przyujściowych Wisły i Odry zawartość PCDD/Fs była na poziomie od 0,09 pg/g s.m. do 786 pg/g s.m. [1]. Porównując wartości TEQ tych związków stwierdzono, podobnie jak w przypadku koplanarnych PCBs, wyższą toksyczność osadu pobranego ze Zbiornika Włocławskiego niż osadów pochodzących z przekrojów przyujściowych Wisły czy Odry.

5.2. Wyniki badań Zbiornika Włocławskiego przeprowadzonych przez Państwowy Instytut Geologiczny (PIG)

Szczegółowe badania zawartości PCBs, pestycydów w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego zostały przeprowadzone w 2000 roku przez Państwowy Instytut Geologiczny. W osadach tych nie badano jednak dioksyn, furanów oraz koplanarnych polichlorowanych difenyli. Próbki osadów pobierano wzdłuż sześciu przekrojów przecinających poprzecznie zbiornik: 1 – Rybnica – Urszulewo, w odległości 0,365 km od zapory, 2 - Tulibówko – Modzerewo – 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 – 30,265 km od zapory. Wyniki przeprowadzonych badań zawarte są w Tabelach 6-7.

Tabela 6. Parametry statystyczne zawartości pestycydów chloroorganicznych w osadach zbiornika wrocławskiego [ng/g s.m.], [2]

| Pestycyd | Typ osadu | Zawartość minimalna | Zawartość maksymalna | Średnia | Średnia geometryczna | Mediana |
|----------------------------|----------------|---------------------|----------------------|---------|----------------------|---------|
| Heptachlor | muł | < 0,3 | 7,330 | 2,795 | 1,609 | 3,070 |
| | piasek | < 0,3 | 1,060 | 0,490 | 0,439 | 0,480 |
| | piasek pylasty | 0,36 | 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 | 0,36 | 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 | 0,03 | 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 | 0,44 | 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 | 24,040 | 8,731 | 3,207 | 8,990 |
| | piasek | 0,12 | 5,320 | 1,263 | 0,814 | 0,670 |
| | piasek pylasty | 0,55 | 3,870 | 1,882 | 1,578 | 1,625 |

Tabela 7. Parametry statystyczne zawartości PCBs w osadach zbiornika wrocławskiego [ng/g s.m.], [2]

| Kongener PCB wg IUPAC | 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=2); piasek (n=24); piasek pylasty (n=5)

Suma oznaczanych pestycydów chloroorganicznych dochodziła do 63,5 ng/g s.m. w mułach i do 10,8 ng/g s.m. w piaskach (Tab. 6). Spośród zbadanych pestycydów w największych ilościach odnotowano DDE, aldehyd eldryny i heptachlor. Zawartości DDT i jego metabolitów (do 24 ng/g s.m.) były zbliżone do stwierdzonych w osadach zanieczyszczonego jeziora Orta we Włoszech i wyższe niż zanotowane w osadach Wielkich Jezior w USA. Maksymalne wartości aldryny, endryny i DDT przekraczały zawartości dopuszczalne dla obszarów chronionych (2,5 ng/g s.m.), zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku (Dz. U. z 4 października 2002 roku).

Zawartość 7 kongenerów PCBs (nr 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) w osadach zbiornika wahała się w zakresie od zawartości mniejszych niż 0,07 ng/g s.m. do 28,53 ng/g s.m. (Tab. 7). Przekraczały one poziomy dopuszczalne dla osadów obszarów chronionych, t j. 20 ng/g s.m. Notowane poziomy PCBs w osadach Zbiornika Włocławskiego były zbliżone do zawartości tych zanieczyszczeń w osadach wodnych rejonów uprzemysłowionych, np. jezioro Orta we Włoszech, czy jeziora Michigan w USA i znacznie niższe niż w osadach Sekwany (300 ng/g) [2].

6. WNIOSKI

- W ramach kontynuacji badań stanu zanieczyszczenia środowiska wodnego substancjami szkodliwymi z listy Konwencji Sztokholmskiej określono zawartość dioksyn, furanów i koplanarnych PCBs w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego. Wykryto obecność większości kongenerów dioksyn, furanów oraz PCBs wytypowanych przez WHO, jako najbardziej toksyczne. Wśród analizowanych związków stwierdzono występowanie najbardziej toksycznej dioksyny - 2,3,7,8 – TCCD, uznanej przez IARC (International Agency for Research on Cancer) za kancerogen grupy I.
- Poziom toksyczności analizowanych osadów dennych Zbiornika Włocławskiego, określony wielkością TEQ jest wyższy niż osadów przekrojów przyujściowych Wisły i Odry.
- Do chwili obecnej nie opracowano rozporządzeń prawnych, w zakresie dopuszczalnych zawartości dioksyn, furanów i koplanarnych PCBs w środowisku wodnym.
- Maksymalne zawartości aldryny, endryny i DDT, stwierdzone w osadach Zbiornika Włocławskiego w ramach badań przeprowadzonych przez PIG, przekraczały dopuszczalne wartości tych związków dla terenów chronionych według prawodawstwa polskiego.
- Jednorazowe badania wykazały stosunkowo wysoką wartość TEQ osadów dennych Zbiornika Włocławskiego. Stwierdza się konieczność kontynuowania rozpoczętych badań w tym zakresie.
- Zawartość substancji objętych Konwencją Sztokholmską w osadach Zbiornika Włocławskiego (ng/g s.m.) według dotychczasowych badań przedstawia się następująco:

| Badane związki | | Zawartość (ng/g s.m.) |
|--|----------------------------------|--------------------------|
| Aldryna | dane PIG [2] | 0,322* |
| Dieldryna | | 0,042* |
| Endryna | | 0,543* |
| Heptachlor | | 2,795* |
| DDT | | 1,692* |
| PCBs (28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) | | 1,258* |
| Koplanarne PCBs | badania w ramach projektu GEF | 0,164 |
| Dioksyne | | 1,154 |
| Furany | | 0,077 |

* wartości średnie

7. LITERATURA

1. Niemirycz E., Kaczmarczyk A., Rodziewicz M., Sapota G., Sapota M., Heybowicz E., Bogacka T., Taylor R., Ocena stanu jakości przyujściowych przekrojów rzek Wisły i Odry w odniesieniu do trwałych zanieczyszczeń organicznych objętych Konwencją Sztokholmską 2001, Gdańsk 2002
2. Bojakowska I., Sokołowska G., Strzelecki R., Trwałe zanieczyszczenia organiczne – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle i pestycydy chlororganiczne – w osadach zbiornika wrocławskiego, Przegląd Geologiczny, 2000, 48, 9, s. 837 – 843
3. Kaskada Dolnej Wisły, <http://www.klubgaja.pl/h/kaskada.html>
4. Włocławski zbiornik wodny, <http://wiem.onet.pl/wiem/0120a6.html>
5. Zamulanie zbiorników retencyjnych, <http://wiem.onet.pl/wiem/003228.html>
6. Raport o stanie środowiska województwa kujawsko-pomorskiego w 2001 roku, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2002
7. Jakość i zagrożenia wód powierzchniowych w województwie mazowieckim, WIOŚ Warszawa 2002
8. Grochowalski A., Dioksyne cz. I – szkodliwe działanie, źródła powstawania, Analityka, Nr 1, 2001, s. 13 – 17
9. Grochowalski A., Dioksyne cz. II – źródła, drogi skażenia, Analityka, Nr 2, 2001, s4 – 10
10. Dioksyne, Ocena zagrożeń środowiska naturalnego oraz metody ich wykrywania, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994
11. Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls. U.S. Department of Health and Human Services. February 20, 1996
12. Environmental Protection Agency. Drinking water criteria document for polychlorinated biphenyls (PCBs). U.S. EPA, Cincinnati, OH, USA, 1990
13. Kryteria zdrowotne środowiska. 2. Polichlorowane bifenyle i terafenyle, PZWL, Warszawa 1985
14. Nisbet I.C.T., Sarofim A.F.: Rates and routes of transport of PCBs in the environment. Environ. Health Perspect., 1972, 1, 21-38
15. Smith L. M., Stalling D. L., Johnson J. L., Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples, Analytical Chemistry, 1984, 56, s. 1830 – 1842

8. SPIS TABEL

Tabela 1. Klasyfikacja jakości wód zbiornika w czterech przekrojach pomiarowych

Tabela 2. Opis punktów badawczych

Tabela 3. Warunki analizy oznaczanych związków w próbkach osadów pobranych ze
Zbiornika Włocławskiego w maju 2003 roku

Tabela 4. Średnie wartości parametrów ogólnych charakteryzujące osady Zbiornik
Włocławskiego w maju 2003 roku

Tabela 5. Zawartość koplanarnych PCBs i PCDDs/PCDFs w osadach Zbiornika
Włocławskiego oraz przekrojów przyujściowych Wisły i Odry

Tabela 6. Parametry statystyczne zawartości pestycydów chloroorganicznych w osadach
zbiornika włocławskiego [ng/g s.m.]

Tabela 7. Parametry statystyczne zawartości PCBs w osadach zbiornika włocławskiego
[ng/g s.m.]