

Izabela BOJAKOWSKA
Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa

OCENA ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW WARTY I JEJ DOPLWÓW - MONITORING GEOCHEMICZNY

Streszczenie. Monitoringowe badania geochemiczne osadów wodnych w Polsce obejmują oznaczanie zawartości wybranych pierwiastków oraz trwałych zanieczyszczeń organicznych. Piętnastoletnie obserwacje w zlewni Warty wykazały występowanie podwyższonej zawartości metali ciężkich w osadach Warty na odcinku od Konina do ujścia rzeki do Odry i w górnym odcinku rzeki oraz w osadach niektórych dopływów Warty - w Nerze, Stradomce, środkowej Prośnie i Gwdzie. Średnia zawartość WWA w Osadach Warty i jej dopływów jest zbliżona do średniej zawartości WWA obliczonej dla rzek całej Polski. Najczęściej wykrywanymi związkami chloroorganicznych w osadach rzek był lindan oraz p,p'-DDD i p,p'-DDE.

ASSESSMENT OF POLLUTION OF THE WARTA RIVER AND ITS TRIBUTARY SEDIMENTS – GEOCHEMICAL MONITORING

Summary. The geochemical studies of water sediments in Poland include determinations of selected elements and persistent organic pollutants. Fifteenth years studies in the Warta river basin indicated the presence of increased contents of heavy metals in the Warta sediments at the river section from Konin to the connection with the Odra River and its upper-stream part and in sediments of the tributaries – the Ner river, the Stradomka river, the middle part of the Noteć river and the Prosna river. Mean concentration of PAHs in sediments of this area are similar to PAH contents observed in river sediments of whole Poland area. The most frequently detected chlorinated compounds were Lindane and p,p'-DDD and p,p'-DDE.

1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenie współczesnych osadów wodnych, ze względu na ich potencjalnie szkodliwe oddziaływanie na zasoby biologiczne i często, pośrednio, na zdrowie człowieka, stanowi jeden z ważniejszych problemów środowiskowych. W osadach powstających na dnie rzek jest zatrzymywana większość potencjalnie szkodliwych metali i związków organicznych

uruchomionych do środowiska w wyniku działalności człowieka. Część tych składników może ulegać ponownemu uruchomieniu do wody w efekcie procesów chemicznych i biochemicznych przebiegających w osadach, jak również mechanicznego poruszenia osadów na skutek naturalnych procesów albo podczas transportu, bądź bagrowania [3, 4]. Także podczas powodzi zanieczyszczone osady mogą być przemieszczane na gleby tarasów zalewowych lub transportowane w dół rzek i odkładane w innych miejscach, gdzie uprzednio nie stwierdzano zanieczyszczeń [1, 2, 5, 6].

Rzeka Warta, długość 808,2 km, bierze swój początek na Wyżynie Śląsko-Krakowskiej we wsi Kromołów i uchodzi pod Kostrzynem do Odry w 617,6 km jej biegu. Powierzchnia jej dorzecza wynosi 54 529 km² i stanowi 17,5% powierzchni kraju. Prawie cały obszar dorzecza Warty jest przykryty osadowymi utworami czwartorzędowymi oraz miejscami trzeciorzędowymi, które charakteryzują się niskimi zawartościami potencjalnie szkodliwych pierwiastków śladowych. Jedynie w południowej części zlewni, na Wyżynie Śląsko-Krakowskiej, lokalnie występują mezozoiczne skały, których część charakteryzuje się podwyższoną zawartością Ag, Cd, Zn i Pb, związaną z występującą w tych skałach mineralizacją kruszcową.

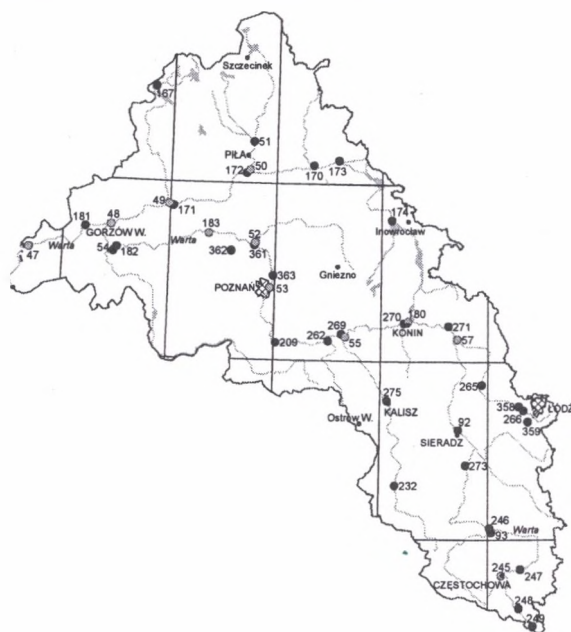
Zanieczyszczenie środowiska wód powierzchniowych w dorzeczu Warty związane jest przede wszystkim z odprowadzaniem ścieków komunalnych i przemysłowych z Poznania, Częstochowy, Gorzowa Wielkopolskiego, Konina, Śremu, Sieradza, Zawiercia, Myszkowa, leżących bezpośrednio nad Wartą oraz Piły, Wałcza i Szczecinka w zlewni Noteci oraz Łodzi i Pabianic w zlewni Neru i Kalisza w zlewni Prosnicy.

2. Zakres i metody badań

Badania osadów dennych rzek i jezior w Polsce, mające na celu kontrolowanie zawartości zanieczyszczeń chemicznych w osadach powstających współcześnie w rzekach i jeziorach, wykonywane są w ramach programu Państwowego Monitoringu Środowiska od 1990 roku. W zlewni Warty zlokalizowane są 43 punkty obserwacyjne, z których 18 usytuowanych jest na rzece Warcie, a pozostałe na rzekach znajdujących się w jej zlewni. Co roku do badań monitoringowych próbki osadów pobierane są w 11 punktach obserwacyjnych, a w pozostałych 32 punktach obserwacyjnych raz na trzy lata (rys. 1).

We wszystkich próbkach osadów rzecznych jest oznaczana zawartość 20 pierwiastków, a stężenie trwałych zanieczyszczeń organicznych (WWA, PCB i pestycydów

chloroorganicznych) określane jest jedynie w osadach pobieranych w 11 punktach opróbowywanych corocznie. Oznaczenia zawartości Ag, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr, V i Zn są wykonywane za pomocą spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem plazmowym ICP JY70 Plus Geoplasma firmy Jobin-Yvon, po kwasowym rozтворzeniu próbek. Oznaczenia kadmu wykonywane są metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), także z rozтворów uzyskanych po rozтворzeniu próbek osadów wodą królewską, zawartość rtęci oznaczana jest z próbki stałej metodą spektrometrii absorpcyjnej techniką zimnych par (CV-AAS), a zawartość węgla organicznego (TOC) - metodą kulometrycznego miareczkowania również z próbki.



Rys. 1. Mapa lokalizacji punktów opróbowania osadów rzecznych w zlewni Warty

Fig. 1. Localization of sampling points of river sediments in Warta river basin

Oznaczenia WWA (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)perylen), wykonywane są z ekstraktów dichlorometanowych przy użyciu chromatografu gazowego 6890N z detektorem spektrometrem mas GC-MSD 5973 firmy Agilent. Oznaczenia PCB (PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180) oraz pestycydów chloroorganicznych (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, Heptachloru, Aldryny, Epoksydu heptachloru, Endosulfanu I, Endosulfanu II, Dieldryny, p,p'-DDE., p,p'-DDD, p,p'-DDT, Endryny i Metoksychloru) wykonywane są z ekstraktów uzyskanych po ekstrakcji mieszaniną

heksan/aceton przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem wychwytu elektronów GC-ECD firmy Hewlett-Packard.

3. Wyniki i dyskusja

Kilkunastoletnie badania wykazały obecność podwyższonych zawartości większości badanych pierwiastków śladowych w osadach Warty i niektórych jej dopływów. Podwyższona zawartość **srebra** obserwowana jest w osadach Warty i Neru; średnia zawartość Ag w osadach Warty w Poznaniu wynosi 2,4 ppm, w Kole - 3,0 ppm i w Zawierciu - 2,9 ppm, a w osadach Neru w Konstytucyjnie Łódzkim - 4,1 ppm, w Mirosławicach - 2,7 ppm i w Poddębicach - 2,1 ppm. Zwiększona zawartość **arsenu** odnotowywana jest w osadach Stradomki w Częstochowie, które średnio zawierały 16 ppm As. Wysoką średnią zawartością **baru** charakteryzują się osady Stradomki (191 ppm), Neru w Konstytucyjnie Łódzkim (164 ppm) i Mirosławicach (166 ppm), Noteci w Ujściu (184 ppm) i Nakle (136 ppm), oraz w Warcie w Lgocie (136 ppm), Wronkach (104 ppm) i Kostrzynie (96 ppm). Duże zawartości **kadm**u odnotowywane są przede wszystkim w osadach Warty na odcinku od Poznania do Kostrzyna oraz w osadach odkładanych w górnym odcinku rzeki. Spośród dopływów Warty wysokie zawartości kadmu obserwowane są w osadach Neru i Stradomki. Średnia zawartość kadmu w osadach Neru wynosi w Mirosławicach 8,7 ppm, Dąbiu - 4,0 ppm i Konstytucyjnie Łódzkim - 3,1 ppm, a w Stradomce - 3,4 ppm. Podwyższone zawartości **kobaltu** stwierdzane są w osadach Warty w Koninie, które średnio zawierały 17 ppm, Stradomki (średnia zawartość - 16 ppm) i Dobrzyńki (średnia zawartość - 11 ppm). Zwiększone zawartości **chromu** w osadach Warty odnotowane są w Wąsoszu, Wronkach i Kole, w których średnie zawartości chromu wynoszą odpowiednio 68 ppm, 56 ppm i 56 ppm. Spośród dopływów Warty wysokie zawartości chromu odnotowywane były w osadach Neru; średnia zawartość Cr w osadach w Mirosławicach wynosi 337 ppm, Dąbiu - 115 ppm, Poddębicach - 117 ppm i Konstytucyjnie Łódzkim - 109 ppm. Średnie koncentracje **miedzi** wyższe od 100 ppm stwierdzono w osadach Warty w Koninie (184 ppm) oraz Neru w Mirosławicach (126 ppm). Podwyższone średnie zawartości tego pierwiastka obserwowane są także w osadach Warty w Zawierciu (59 ppm), Stradomki (58 ppm) oraz Dobrzyńki (60 ppm). W Warcie osady o podwyższonych zawartościach **rtęci** występują w górnym odcinku rzeki oraz poniżej Poznania; średnia zawartość rtęci w osadach rzeki w Poznaniu wynosi 0,43 ppm, a we Wronkach - 0,29 ppm. Spośród dopływów Warty wysokie zawartości rtęci odnotowywane są w osadach Neru, które

w Konstancynie Łódzkiej średnio zawierały 1,74 ppm Hg, Mirosławicach - 1,43 ppm i Dabiu - 0,63 ppm. Podwyższone zawartości rtęci obserwowane są także w osadach Stradomki (średnia zawartość 0,46 ppm). Najwyższymi zawartościami rtęci charakteryzują się osady odkładane w dopływie Neru, Dobrzyńce, w których średnia zawartość Hg w badanym okresie wynosiła 10,1 ppm. Podwyższone zawartości **niklu** obserwowane są w osadach Warty, poniżej ujścia Stradomki, w Porajowie (średnia zawartość - 26 ppm) oraz w Poznaniu (średnia zawartość - 25 ppm). Osady w górnym odcinku Warty wykazują wyższe zawartości niklu niż osady odkładane w środkowym i dolnym odcinku rzeki. Spośród dopływów Warty podwyższoną zawartością niklu charakteryzują się osady Neru w Mirosławicach, które średnio zawierały 37 ppm i 30 ppm. Wysokie stężenia **ołowiu** odnotowywane są w osadach Warty w jej górnym biegu w Lgocie oraz Zawierciu i Koninie, w których średnia zawartość Pb wynosi ponad 100 ppm. Z dopływów Warty podwyższone zawartości tego pierwiastka są obserwowane w osadach Neru w Mirosławicach, które średnio zawierały 104 ppm Pb, Noteci w Ujściu (średnia zawartość - 72 ppm) i Stradomki (średnia zawartość - 108 ppm). Podwyższone zawartości **strontu** odnotowano w próbkach osadów pobranych z Noteci, które średnio zawierały w Ujściu 96 ppm strontu, Nakle - 85 ppm i Pakości - 77 ppm. Wpłynięcie wód Noteci do Warty powoduje wzrost zawartości strontu w osadach Warty w Kostrzynie. Podwyższoną zawartość **wanadu** stwierdzono w osadach Warty w Koninie oraz Stradomki, które średnio zawierały 35 ppm i 20 ppm wanadu. W Warcie najwyższe zawartości **cynku** odnotowywane są w górnym odcinku rzeki w Lgocie (1503 ppm), Zawierciu (835 ppm), Mstowie (398 ppm), oraz w środkowym odcinku rzeki w Koninie (624 ppm) i Wronkach (208 ppm). Średnią zawartość cynku przekraczającą 200 ppm stwierdzono w osadach Neru w Konstancynie (354 ppm), Mirosławicach (711 ppm), Poddębicach (345 ppm) i Dębnie (284 ppm), a także Stradomki (1148 ppm), Prosnicy w Kaliszu (229 ppm), Dobrzyńki w Ksawerowie (290 ppm).

We wszystkich próbkach osadów, w których wykonano oznaczenia trwałych zanieczyszczeń organicznych, stwierdzono obecność chloroorganicznych pestycydów. Najczęściej wykrywanymi pestycydami w osadach w zlewni Warty, podobnie jak w osadach innych rzek Polski, były związki z grupy DDT oraz izomer γ -HCH (lindan). Najwyższe zawartości lindanu, wyższe od 1,38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (wartość *PEL*; McDonald 1994), stwierdzono w osadach Gwdy w Ujściu oraz Stradomki. Przekroczenie wartości *TEL* wynoszącej dla tego pestycydu - 0,94 $\mu\text{g}/\text{kg}$ stwierdzono w osadach Warty pobranych w Kostrzynie oraz Drawy w Krzyżu. Występowanie p,p'-DDT odnotowano w osadach Warty w Poznaniu, Neru w Dębnie, Gwdy w Ujściu i Wełny w Obornikach. Jednocześnie osady te charakteryzowały się

zawartością p,p'-DDT wyższą od wartości *PEL* (4,77 µg/kg). W osadach Gwdy zawartość p,p'-DDT jest dużo wyższa od zawartości metabolitów tego związku, co może wskazywać na niedawne zastosowanie tego związku w zlewni tej rzeki. Obecność metabolitów p,p'-DDE i p,p'-DDD odnotowano we wszystkich próbkach osadów, przy czym osady pobrane z Gwdy i Neru zawierały p,p'-DDE i p,p'-DDE w stężeniu powyżej wartości *TEL* wynoszących odpowiednio 1,42 µg/kg i 3,54 µg/kg. Z pozostałych pestycydów chloroorganicznych stwierdzono obecność niewielkich zawartości aldryny, epoksydu heptachloru i endryny w osadach Gwdy oraz występowanie endryny w osadach Neru. Obecność polichlorowanych bifenyli stwierdzono we wszystkich próbkach osadów pobranych z Warty oraz w osadach Neru i Gwdy. Osady Neru charakteryzują się zawartością PCB wyższą od 21,5 µg/kg (wartość *TEL*), powyżej której toksyczny wpływ na organizmy może być zaobserwowany.

Zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach rzek na obszarze zlewni Warty są zbliżone do obserwowanych na obszarze Polski. Najwyższe zawartości tych związków wykryto w osadach pobranych z Gwdy w Ujściu (4,81 ppm). Zawartość sumy 11 związków WWA, tj. acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, dla których wyznaczone są wartości *PEL* i *TEL*, w stężeniu przekraczającym wartość *PEL* (5,683 ppm) nie stwierdzono w żadnej lokalizacji, ale przekroczenie wartości *TEL* dla tych związków – 0,461 ppm – odnotowano w dwóch trzecich próbek.

4. Wnioski

Prowadzone od kilkunastu lat monitoringowe obserwacje w zlewni Warty wykazują utrzymywanie się wyraźnie podwyższonych zawartości Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb i Zn w osadach Warty na odcinku od Konina do ujścia rzeki do Odry oraz w górnym odcinku rzeki. Podwyższone zawartości tych pierwiastków w osadach mają charakter antropogeniczny i związane są z odprowadzaniem zarówno ścieków przemysłowych, jak i komunalnych z miast położonych nad rzeką, przede wszystkim Poznania, Konina i Częstochowy. Podwyższone zawartości srebra, kadmu, ołowiu i cynku odnotowywane w osadach górnej Warty mogą być związane nie tylko z odprowadzaniem ścieków z zakładów przemysłowych zlokalizowanych w Zawierciu i Myszkowie, ale także częściowo mogą mieć charakter naturalny i być związane z wychodniami triasowych dolomitów, miejscami okruszczonych siarczkami cynku i ołowiu. Podwyższone zawartości strontu w osadach Noteci przyczyniają się do wzrostu jego

zawartości w osadach Warty poniżej ujścia tej rzeki. Spośród badanych 11 dopływów podwyższone stężenia pierwiastków śladowych obserwowane są w osadach Neru, Stradomki, Noteci i Proсны. Wysokie zawartości Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn w osadach Neru spowodowane są odprowadzaniem ścieków z aglomeracji łódzkiej. Obecność wysokich zawartości Cd, Hg, Ni, Pb, Zn w osadach Stradomki spowodowana jest zrzutami ścieków z Częstochowy. Występowanie podwyższonych zawartości Cu, Pb i Zn w środkowym odcinku Noteci oraz Cu, Pb w środkowym odcinka Proсны jest także spowodowane odprowadzaniem ścieków z ośrodków miejsko-przemysłowych. Prowadzone od piętnastu lat obserwacje wskazują na obniżanie się zawartości niektórych szkodliwych pierwiastków w osadach Warty i w jej najbardziej zanieczyszczonych dopływach - Nerze i Stradomce.

Badania trwałych zanieczyszczeń organicznych wykazały występowanie chloroorganicznych pestycydów we wszystkich zbadanych próbkach osadów. Obecność związków z grupy DDT stwierdzono we wszystkich osadach, a obecność lindanu prawie we wszystkich próbkach. Najwyższe zawartości pestycydów chloroorganicznych odnotowane zostały w osadach pobranych z Gwdy w Ujściu i Neru w Dębciu. Obecność polichlorowanych bifenyli stwierdzono we wszystkich próbkach osadów pobranych z Warty oraz w osadach Neru i Gwdy. Średnie stężenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach rzek na obszarze zlewni Warty jest zbliżone do średniej zawartości WWA w osadach rzek Polski.

LITERATURA

1. Bojakowska I., Sokołowska G., Lewandowski P.: Metale ciężkie w glebach tarasów zalewowych Pisi. *Przeg. Geolog.*, 1996, vol. 44, no 1, s. 75-77.
2. Bojakowska I., Sokołowska G.: Heavy metals in the Bystrzyca river flood plain. *Geolog. Quart.* 1995, vol 40. no. 3, p. 467-480.
3. Bordas F., Bourg A.: Effect of solid/liquid ratio on the remobilization of Cu, Pb, Cd and Zn from polluted river sediment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, vol., p. 128:391-400.
4. Bourg A., Loch J. : Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In: *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments*. Springer. 1995, p. 87- 102.
5. Gabler H., Schneider J.: Assessment of heavy metal contamination of floodplain soils due to mining and mineral processing in the Harz Mountains, Germany. *Environmental Geology*, 2000, vol. 39, no 7, p. 774-781.
6. Weng H., Chen X.: Impact of polluted canal water on adjacent soil and groundwater systems. *Environmental Geology*, 2000, vol. 39, no 8, p. 945-950.