

WYBRANE ZWIĄZKI ORGANICZNE
(BTEX, WWA) W OSADACH DENNYCH
ANTROPOGENICZNEGO ZBIORNIKA WODNEGO
DZIERŻNO DUŻE (WOJ. ŚLĄSKIE)

MACIEJ KOSTECKI, MARIANNA CZAPLIKA, ANNA WĘGLARZ

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska — Polska Akademia Nauk, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

Keywords: bottom sediments, PAHs, anthropopresion, dam-reservoirs.

ORGANIC COMPOUNDS (BTEXs, PAHs)
IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF DAM-RESERVOIR
DZIERŻNO DUŻE (UPPER SILESIA)

Determined concentrations of BTEX and PAHs in bottom sediments of strong polluted dam-reservoir Dzierżno Duże (Western Part of Upper Silesian Region in South of Poland) are presented. Hydrocarbons (PAH) concentrations have not grown since 1979. The effect of adaptation process of microbiological groups to PAH degradation over the long period of pollution in the anthropogenic ecosystem is presented. Organic pollutants are deposited in the bottom of the Kłodnica river estuary. Total PAHs concentration in bottom sediments was estimated about 30 mg/kg dry weight near the Kłodnica estuary and it gradually decreases. In the distance of 700 m from first part of the water reservoir, PAH concentration is lower than 80% of the concentration, which was determined in the first sampling points of the estuary. In the present ecosystem the hydrocarbons are the element of strong environmental contamination.

Streszczenie

Określono zawartość BTEX i WWA w osadach dennych zbiornika Dzierżno Duże, zasilanego wodą zanieczyszczoną rzeki Kłodnicy. Stwierdzono, że od poprzednich badań z roku 1979 stężenie WWA w osadach nie zwiększyło się. Ogólna zawartość szesnastu oznaczanych w osadach dennych WWA wynosiła 30 mg/kg s.m. w pobliżu ujścia rzeki zasilającej zbiornik, a następnie bardzo silnie zmniejszała się, dochodząc w odległości około 3500 m od ujścia rzeki do 5% stężenia początkowego. Węglowodory wnoszone przez rzekę Kłodnicę do zbiornika wraz z zawieszoną osiadają na dnie zbiornika głównie w strefie bezpośredniego oddziaływania rzeki, tj. w odległości około 700 m od ujścia rzeki. Na tym odcinku osiada około 80% wnoszonych ładunków węglowodorów. W wyniku wieloletniej adaptacji w strefie tej doszło prawdopodobnie do wykształcenia grup drobnoustrojów intensywnie rozkładających zanieczyszczenia organiczne, w tym także WWA z wydzieleniem dużych ilości biogazu.

WPROWADZENIE

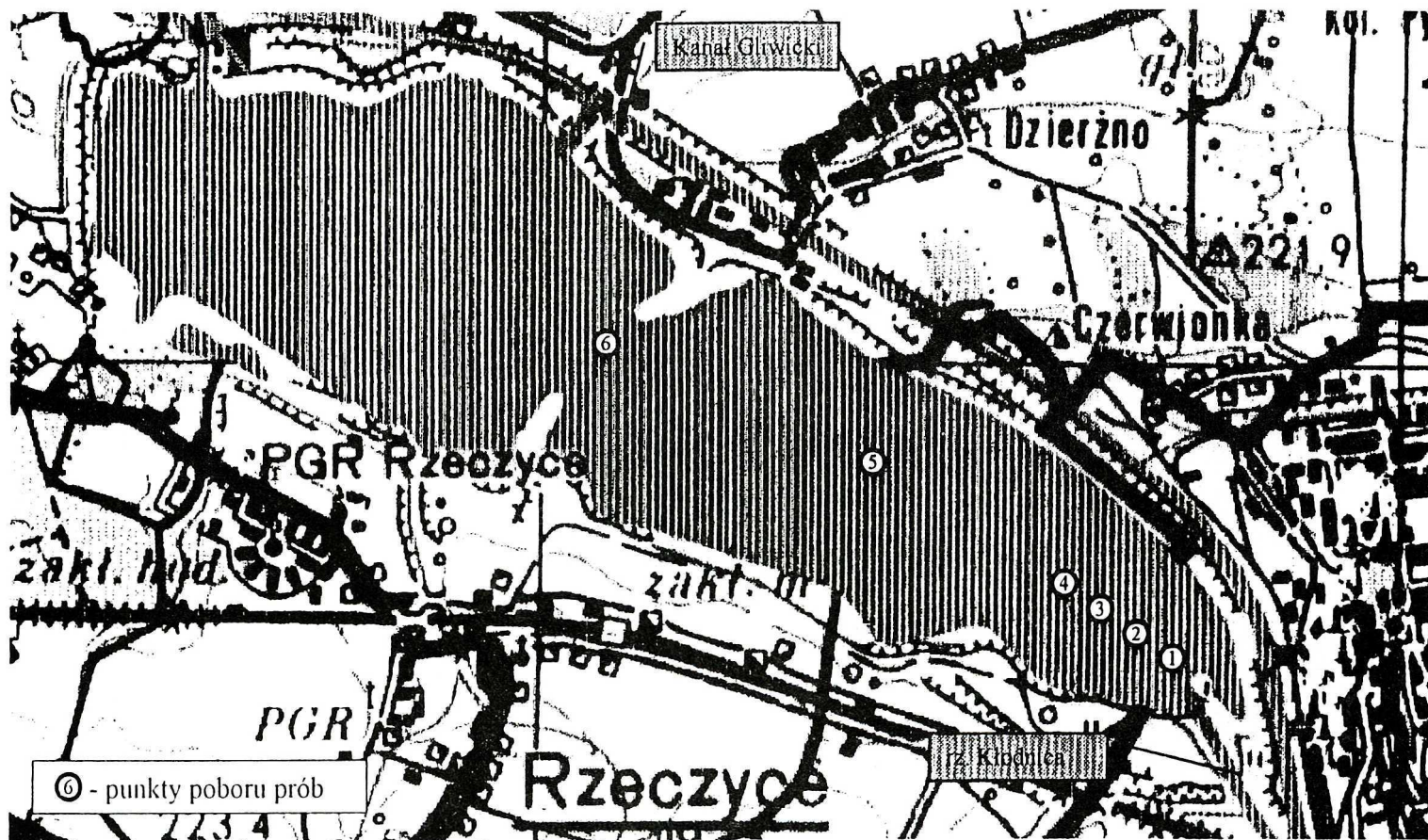
Zanieczyszczenie środowiska wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi ma charakter powszechny [6, 8, 9]. Zbiorniki antropogeniczne stanowiące charakterystyczny dla regionów przemysłowych typ ekosystemów wodnych w wielu przypadkach funkcjonują jako oczyszczalnie rzeczne, do których wprowadzane są m.in. alifatyczne oraz aromatyczne węglowodory, ograniczając możliwości biotyczne oraz możliwości wykorzystywania zasobów wodnych tych zbiorników [3, 4, 6].

Zbiornik Dzierżno Duże to największy (650 ha) i najgłębszy (ok. 20 m) zbiornik w zachodniej części Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, tworzący wraz ze zbiornikami Dzierżno Małe (110 ha) i Pławniowice (225 ha) kompleks o łącznej powierzchni około 10 km², mogący zgromadzić łącznie prawie 150 mln m³ wody. Zbiornik powstał w 1964 r. Zasilany jest wodą rzeki Kłodnicy, a ze względu na wysoki stan jej zanieczyszczenia ściekami komunalnymi i przemysłowymi pełni rolę oczyszczalni rzecznej [3, 8]. Powierzchnia zlewni zbiornika w profilu ujścia Kłodnicy do wyrobiska popiaskowego wynosi 539 km². Stanowi to około 80% GOP, najbardziej uprzemysłowionego regionu Polski (Rys. 1).

Przy normalnej rzędnej piętrzenia 200,5 m n.p.m. powierzchnia zbiornika wynosi około 620 ha, przy maksymalnej rzędnej piętrzenia 203,5 – około 650 ha. Objętość całkowita wynosi około 95,2 mln m³. Linia brzegowa zbiornika jest słabo rozwinięta. Długość osi zbiornika wynosi około 7,0 km, maksymalna szerokość około 1,5 km, szerokość średnia około 1 km. Zbiornik podzielony jest na dwa płosa, wschodnie i zachodnie. Maksymalna głębokość zbiornika na obu płosach wynosi, przy rzędnej piętrzenia 203,5 m, około 20 m. Na temat stopnia zanieczyszczenia zbiornika Dzierżno Duże panuje wiele stereotypowych opinii, z reguły nie opartych na wynikach badań. Przy braku naturalnych jezior na terenie województwa śląskiego, zbiorniki poprzemysłowe (antropogeniczne) są ich substytutami, spełniając liczne funkcje, m.in. retencyjną, rekreacyjną i przyrodotwórczą. Dlatego tak ważne jest znaczenie dla Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.

W latach 1997–1999 prowadzono badania limnologiczne omawianego zbiornika. Badania te dostarczyły wielu informacji na temat stopnia zeutrofizowania oraz skażenia zbiornika, a także danych o przebiegu procesów samooczyszczania w zbiornikach antropogenicznych [3, 8, 9].

Substancje organiczne, takie jak: benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny (BTEX) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), dostają się do ekosystemów wodnych głównie ze ściekami przemysłowymi oraz spływami tzw. ścieków opadowych z dróg, a także jako zanieczyszczenie powietrza wraz z opadem pyłów [4–7]. Związki te są trudno rozpuszczalne w wodzie. Wykazują natomiast silne powinowactwo do zawiesiny o charakterze organicznym, wraz z którą – po zaadsorbowaniu się na jej powierzchni – opadają na dno i wchodzi w skład osadów dennych. Jako związki w niektórych przypad-



Rys. 1. Zbiornik Dzierżno Duże – stanowiska poboru prób osadów dennych w celu określenia zawartości substancji organicznych
Location of sampling points

kach mutagenne i kancerogenne po przedostaniu się do środowiska – zanim ulegną rozkładowi – mogą oddziaływać szkodliwie zwłaszcza na wyższe organizmy żywe [2, 4, 9].

Przedstawione poniżej wyniki badań zawartości lotnych węglowodorów aromatycznych (BTEX) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) stanowią przyczynek do badań nad zawartością tych związków w osadach dennych jako elementu skażenia oraz nad ich rolą jako czynnika zagrażającego funkcjonowaniu i użytkowaniu zbiorników antropogenicznych Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.

METODYKA BADAŃ

Zawartość węglowodorów oznaczono w próbkach osadów dennych pobranych z 6 stanowisk usytuowanych wzdłuż osi zbiornika – od ujścia doń rzeki Kłodnicy do „głęбочka” pierwszego plosa zbiornika. Próby osadów pobrano czerpaczem rurowym. Pobierano powierzchniową, 10-cm warstwę osadów. Wyznaczone stanowiska poboru prób oznaczone numerami od 1 do 6 znajdowały się odpowiednio w odległościach 50, 100, 250, 500, 1000 i 3500 m od ujścia rzeki Kłodnicy do zbiornika.

Ponadto pobrano próbę zawiesiny wnoszonej do zbiornika przez rzekę Kłodnicę w ilości umożliwiającej oznaczenie i określenie zawartości BTEX i WWA w tej zawieszynie, a także w nanosie alochtonicznym z brzegów rzeki w pobliżu jej ujścia do zbiornika. W celu uzyskania informacji o stopniu zanieczyszczenia materiału naniesionego wzdłuż brzegów rzeki, wykonano oznaczenia węglowodorów w tym materiale.

Oznaczenia zawartości benzenu i jego homologów oraz WWA prowadzono w próbkach bezpośrednio po ich pobraniu. próbki osadów nie były wstępnie suszone, a ich ekspozycję na promieniowanie słoneczne ograniczono do niezbędnego minimum.

Oznaczenie benzenu i jego homologów prowadzono w następujący sposób. Uśrednioną próbkę osadów poddano ekstrakcji dwusiarczkiem węgla i po odwodnieniu bezwodnym siarczanem sodu uzyskany ekstrakt poddano analizie ilościowej metodą chromatografii gazowej.

W celu oznaczenia zawartości WWA uśrednione próbki poddano ekstrakcji di-chlorkiem metylenu. Ekstrakcję prowadzono w polu ultradźwiękowym. Z uzyskanego ekstraktu po odwodnieniu odparowano rozpuszczalnik. Materiał organiczny oczyszczono metodą ekstrakcji do fazy stałej. W wydzielonej frakcji grupującej węglowodory aromatyczne oznaczono zawartość 16 WWA według EPA.

Analizy obu grup węglowodorów wykonano metodą chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu gazowego firmy Varian model 3400, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną DB-5.

Przedstawione wyniki stanowią wartości określone dla uśrednionej próbki materiału, pobranego w równych ilościach w trzech miejscach wzdłuż brzegu

nurtu rzeki przy jej ujściu do zbiornika. Należy zaznaczyć, że pobrane próby stanowiły – co było widać w czasie ich pobierania – w głównej mierze pył węglowy z domieszką gleby i innych zawiesin. Oznaczenie wykonano jednorazowo, w celu zorientowania się w poziomie zanieczyszczenia tych elementów ekosystemu. Szczegółowe badania nad charakterem i składem zawiesiny oraz nanosu alochtonicznego będą przedmiotem dalszych badań.

Lotne węglowodory (BTEX) oznaczano metodą chromatografii gazowej po uprzedniej ekstrakcji naważek dwusiarczkiem węgla. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oznaczano również metodą chromatografii gazowej po ekstrakcji wysuszonych naważek di-chloroetylenem [4, 6–9]. Wyniki podano w mg/kg s.m. osadu.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 przedstawiono stężenia BTEX w osadach dennych zbiornika. W przypadku lotnych węglowodorów aromatycznych (BTEX) ich całkowita zawartość wzrasta w osadach dennych na odcinku około 700 m od ujścia rzeki Kłodnicy wzdłuż osi zbiornika. Następnie wyraźnie się obniża w profilu osi do

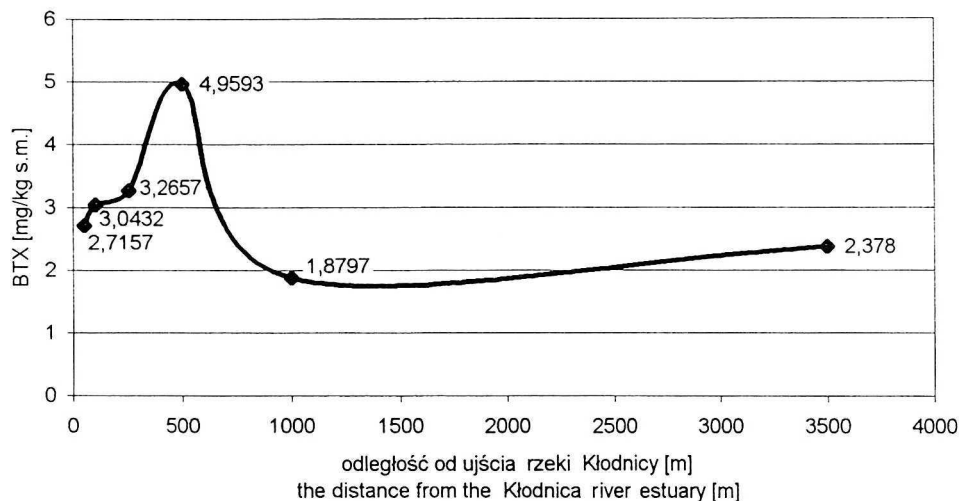
Tabela 1. Stężenia lotnych węglowodorów aromatycznych w osadach dennych zbiornika Dzierżno Duże (1999)

Concentration of BTEX in bottom sediments Dzierżno Duże reservoir (1999)

Point	Lotne węglowodory aromatyczne [mg/kg s.m.] BTEX [mg/kg s.m.]					
	Benzen	Toluen	Etylobenzen	m,p-xylen	o-xylen	Suma
1	0,7198	1,5126	0,1314	0,1739	0,1780	2,7157
2	0,4972	2,3922	n.w.	0,1538	n.w.	3,0432
3	1,3607	1,6738	n.w.	0,2312	n.w.	3,2657
4	1,7695	2,9606	n.w.	0,2292	n.w.	4,9593
5	0,6461	1,0255	n.w.	0,2081	n.w.	1,8797
6	1,6516	0,4590	n.w.	0,2674	n.w.	2,3780

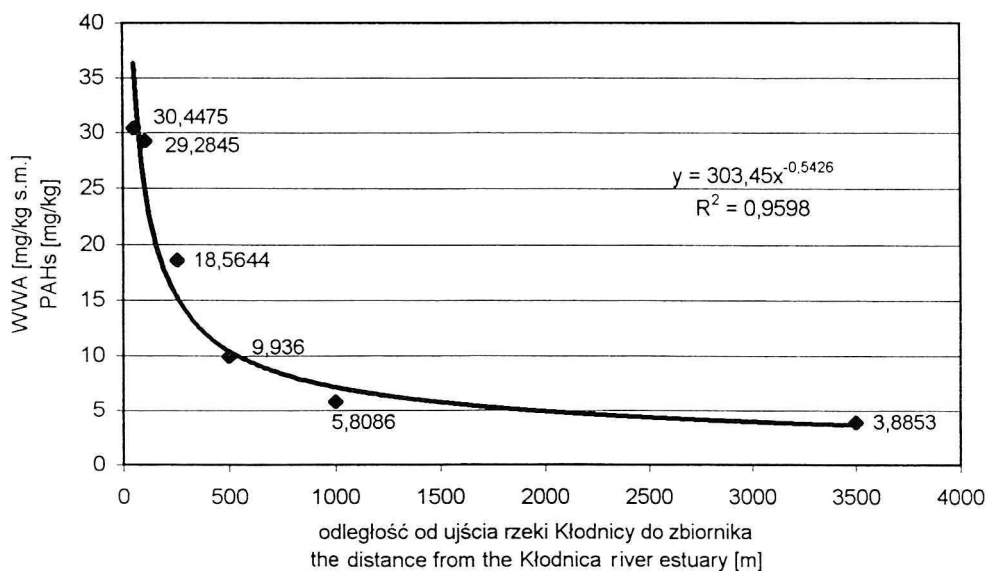
„głęboczka” na pierwszym plosie zbiornika (Rys. 2). Pewna tendencja wzrostowa daje się zauważyć w przypadku zmian stężenia benzenu, wzrasta ono z 0,7198 mg/kg s.m. w strefie przyujściowej do 1,6516 na „głęboczku”, w odległości około 3 km od stanowiska pierwszego. Stężenie toluenu w badanych próbkach wzrastało od 1,5126 na stanowisku 1 do 2,6738 mg/kg s.m. na stanowisku 3. Na dalszych stanowiskach jego stężenie obniżyło się do 0,4590 mg/kg s.m. Dla m,p-ksylenu obserwowano dającą się zauważyć tendencję wzrostową w badanym profilu. Stężenie tego związku wzrastało od 0,1739 do 0,2674 mg/kg s.m.

W przypadku oznaczonych węglowodorów wielopierścieniowych (WWA) obserwowano wyraźną tendencję spadkową ich stężeń w miarę oddalania się od ujścia rzeki zasilającej zbiornik (Rys. 3). Wynika to, jak należy sądzić,



Rys. 2. Ogólne stężenie lotnych węglowodorów aromatycznych w osadach dennych zbiornika Dzierżno Duże – 1999 r.

Total concentration of BTEX in the bottom sediments



Rys. 3. Ogólne stężenie WWA [mg/kg s.m.] w osadach dennych zbiornika Dzierżno Duże – 1999 r.

Total concentration of PAHs in bottom sediments

z sorbowania się tych substancji na cząsteczkach zawiesiny sedimentującej najintensywniej na odcinku pierwszego kilometra osi zbiornika.

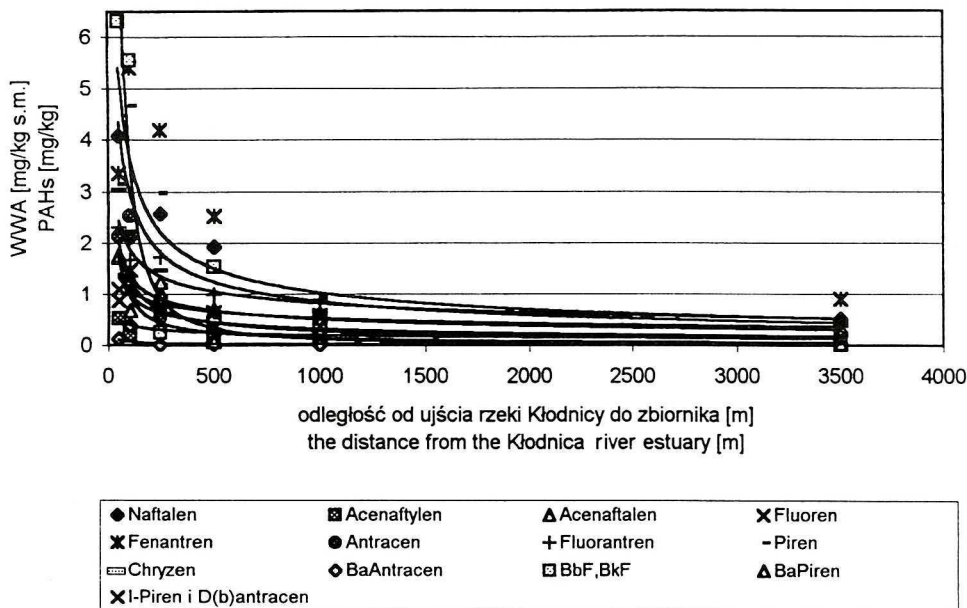
W tabelach 2 i 3 przedstawiono zawartość WWA w osadach dennych zbiornika. Przebieg zmian stężeń na poszczególnych stanowiskach profilu podłużnego przedstawiono na rysunku 4. Ogólna zawartość oznaczonych węglowodorów

Tabela 2. Stężenia WWA w osadach dennych zbiornika Dzierżno Duże (1999)
 Concentration of PAHs in the bottom sediments of Dzierżno Duże reservoir (1999)

Pkt	Naftalen	Acenafty- len	Acenafta- len	Fluoren	Fenantren	Antracen	Fluoran- ten	Piren	Chryzen	BaA	BbF, BkF	BaPiren	Indenopiren, Dibenzoantracen	Suma
1	4,0822	0,5222	1,7188	0,8677	3,3589	2,1285	2,3077	3,1451	3,0287	0,1211	6,3189	1,7531	1,0946	30,4475
2	2,1137	0,2143	1,2989	1,4737	5,3969	2,5296	1,6693	4,6628	2,2248	0,3878	5,5552	0,6709	1,0876	29,2845
3	2,5703	0,7884	1,0277	1,0701	4,1862	0,5318	1,7179	2,9735	1,4552	0,0080	0,2440	1,2292	0,7621	18,5644
4	1,9192	0,1820	0,6823	0,6323	2,5210	0,2027	0,9902	0,5330	0,2990	0,0262	1,5330	0,0747	0,3404	9,936
5	0,6036	0,1903	0,4668	0,5521	0,2011	0,1906	0,8900	0,9324	0,6649	0,0075	0,2683	0,2623	0,5787	5,8086
6	0,5118	0,1173	0,3003	0,2991	0,8972	0,2298	0,4676	0,4915	0,3689	0,0336	0,0071	0,0411	0,1200	3,8853
Średn.	1,9668	0,3357	0,9158	1,2060	2,7602	0,9688	1,3404	2,1230	1,3402	0,0973	2,3210	0,6718	0,6639	16,3210

Tab. 3. Udziały (%) poszczególnych WWA w ich ogólnej ilości na poszczególnych stanowiskach
 Participation of PAHs (%) of the total contents in the sampling points

Pkt	Naftalen	Acenafty- len	Acenafta- len	Fluoren	Fenantren	Antracen	Fluoran- ten	Piren	Chryzen	BaA	BbF, BkF	BaPiren	Indenopiren, Dibenzoantracen	Suma
1	13,4	1,76	5,64	2,85	11,03	6,99	7,58	10,33	9,94	0,54	20,85	5,75	3,59	100%
2	7,21	1,73	5,43	5,03	18,29	3,81	6,7	15,92	7,6	1,32	18,96	4,29	3,71	100%
3	13,84	4,24	5,53	5,76	22,5	2,86	9,25	16,0	7,83	0,14	1,31	6,62	4,12	100%
4	19,31	1,83	6,86	6,36	25,37	2,04	9,96	5,36	3,0	0,26	15,42	0,81	3,42	100%
5	10,4	3,27	8,03	9,5	3,59	3,28	15,32	16,0	11,4	0,13	4,61	4,51	9,96	100%
6	13,17	3,01	7,73	7,7	23,0	7,71	12,0	12,65	9,5	0,86	0,18	1,05	3,08	100%
Średn.	12,74	2,64	6,53	6,2	17,25	4,44	10,13	12,61	8,21	0,54	10,22	3,83	4,64	100%



Rys. 4. Koncentracje WWA w osadach dennych zbiornika Dzierżno Duże – 1999 r.
Concentrations of PAHs in bottom sediments in Dzierżno Duże reservoir

była najwyższa w strefie stożka napływowego rzeki Kłodnicy i wynosiła (stanowisko 1) 30,4475 mg/kg s.m. Na stanowisku 2, oddalonym od pierwszego o 50 m, stężenie WWA nadal było wysokie i wynosiło 29,2845 mg/kg s.m. Kolejne stanowisko, oddalone od ujścia rzeki o 250 m, cechowało stężenie wyraźnie niższe, tj. 18,5644 mg/kg s.m. Osady dennie na stanowisku nr 5 (500 m od ujścia rzeki) zawierały 9,936 mg/kg.

W odległości około 1000 m od ujścia rzeki Kłodnicy aż do „głęboczka” na pierwszym plosie zbiornika, tj. do punktu nr 6 położonego w odległości 3500 m od ujścia rzeki, stężenie WWA wynosiło odpowiednio 5,8086 i 3,8853 mg/kg s.m. Widać więc wyraźne zmniejszanie się stężeń zanieczyszczeń w miarę oddalania się od ujścia rzeki doprowadzającej te zanieczyszczenia do zbiornika.

W celu stwierdzenia, który z analizowanych węglowodorów wielopierścieniowych ma największy udział w ogólnej ilości oznaczanych WWA, a tym samym w zanieczyszczaniu badanego ekosystemu, obliczono wartości średnie stężeń i udziałów procentowych poszczególnych substancji w całym badanym profilu. Jak wynika z tabel 2 i 3, najwyższe średnie stężenia wystąpiły w przypadku fenantrenu – 2,7602 mg/kg s.m., sumy benzo(b)fluorantrenu i benzo(k)fluorantrenu – 2,3210 mg/kg s.m., pirenu – 2,1230 mg/kg s.m., i naftalenu – 1,9668 mg/kg s.m. Z kolei najniższe wartości średnich stężeń stwierdzono dla benzo(a)antracenu – 0,0973 mg/kg s.m., acenaftyleny – 0,3357 mg/kg s.m., sumy indeno(1,2,3-cd)pirenu i dibenzo(a,h)antracenu – 0,6637 mg/kg s.m. oraz benzo(a)pirenu – 0,6718 mg/kg s.m.

Stężenia lotnych oraz wielopierścieniowych węglowodorów w nanosie alochtonicznym przedstawiono w tabelach 4 i 5. W nanosie alochtonicznym spośród węglowodorów lotnych dominował wyraźnie toluen, którego stężenie wynosiło 4,7213 mg/kg s.m., następnie benzen – 1,2444 mg/kg s.m. Z węglowodorów wielopierścieniowych najwyższe stężenie stwierdzono w przypadku sumy benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fluorantenu – 2,3129 mg/kg s.m. oraz fluorantenu – 0,6474 mg/kg s.m. i pirenu – 0,4021 mg/kg s.m.

Tabela 4. Zawartość lotnych węglowodorów aromatycznych w nanosie alochtonicznym

Contents of BTEX in allochtonic matter

	Benzen	Toluen	Etylobenzen	m,p-Ksilen	O-Ksilen
[mg/kg s.m.]	1,2444	4,7213	n.w.	0,3163	0,5443

W celu wstępnego rozpoznania roli zawiesiny w zanieczyszczaniu zbiornika wykonano oznaczenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w zawieszynie. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 6. Jak widać, zawieszina wnoszona do zbiornika przez rzekę Kłodnicę zawiera znaczne ilości WWA. Są to wartości zgodne ze spotykanymi w literaturze [1, 2], wskazujące na antropogeniczny charakter zanieczyszczeń.

Zawartość BTEX w suchej masie osadów dennych jest bardzo zróżnicowana. Waha się od 1,8797 mg/kg s.m. (pkt 6) do 4,9595 mg/kg s.m. (pkt 4). Na szczególną uwagę zasługuje wysoki udział w oznaczanych BTEX benzenu i toluenu. Należy również dodać, że stężenie m- i p-ksylenów pozostaje w próbkach na tym samym poziomie, niezależnie od miejsca pobrania. Udział benzenu i toluenu jest natomiast zróżnicowany – w próbkach, w których dominującym składnikiem lotnym jest benzen, toluen występuje w znacznie mniejszych ilościach.

Zawartość WWA w osadach dennych zmienia się w zależności od miejsca pobrania próbki (Tab. 7). Najwyższym udziałem WWA charakteryzowały się osady pobrane przy ujściu rzeki Kłodnicy, najniższym natomiast osady z przyzaporowej części zbiornika.

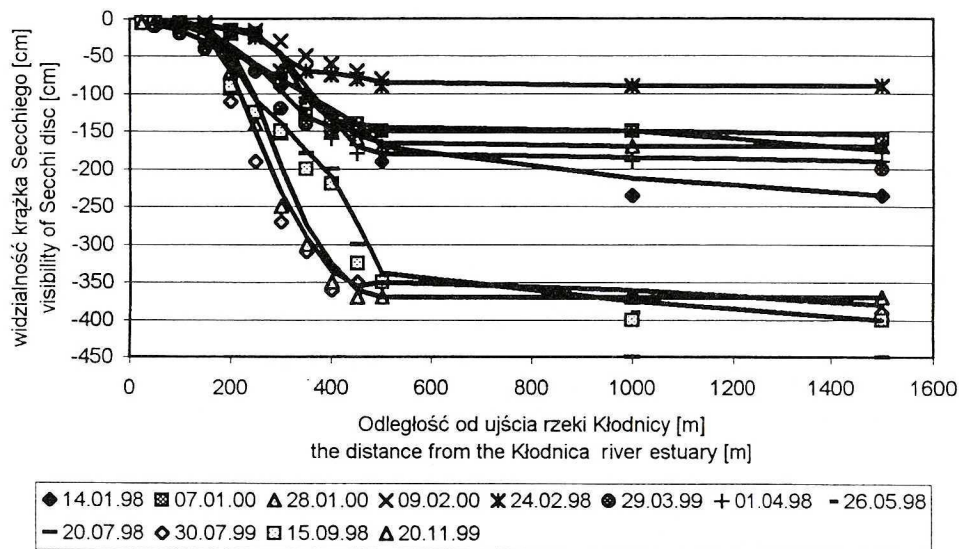
Jak wykazały wielokrotne pobory prób i wykonane analizy, rzeka Kłodnica wnosi do zbiornika duże ładunki zawiesiny, co uwidaczniają m.in. pomiary przezroczystości wody (Rys. 5). Zawieszina, osadzając się w zbiorniku, na odcinku pierwszych kilkuset metrów tworzy specyficznie zanieczyszczone osady denne. Średnia wartość stężenia zawiesiny dla okresu przeprowadzonych badań (1997–1999) wyniosło 223 mg/dm³ [3, 8]. Rzeka Kłodnica niosąca duże ładunki zawiesiny, z chwilą ujścia do zbiornika zwalnia swój bieg. Zmienność wielkości przepływu oraz wahań poziomu wody w zbiorniku powodują, że w strefie będącej pod bezpośrednim oddziaływaniem rzeki Kłodnicy, na rozległych płycznach osadza się zawieszina, tworząc naniesienia w postaci narastających wzdłuż brzegów zbiornika warstw. Szczególnie w czasie wysokich stanów wody w zbiorniku woda rzeki rozlewa się szeroko, a zawieszina osiada wzdłuż brzegów rzeki w postaci naniesień alochtonicznych.

Tabela 5. Zawartość WWA w warstwie nanosu alochtonicznego
Contents of PAHs in allochthonic matter

	Naftalen	Acenafty- len	Acenafta- len	Fluoren	Fenantren	Antracen	Fluoran- ten	Piren	Chryzen	B(a)A	B(b)F i B(k)F	B(a)Piren	Indenopiren, D(b)A	Suma
mg/kg s.m.	0,3398	0,2681	0,3296	0,2389	0,0121	0,3473	0,6474	0,4021	0,0871	0,0143	2,3129	0,2339	0,0239	5,2576
%	6,46	5,09	6,2	4,54	0,23	6,60	12,31	7,64	1,65	0,27	43,99	4,44	0,45	100

Tabela 6. Zawartość WWA w zawieszynie wnoszonej do zbiornika Dzierżno Duże z wodą rzeki Kłodnicy
Contents of PAHs in suspended solids in Kłodnica river

WWA	Naftalen	Acenafty- len	Acenafta- len	Fluoren	Fenantren	Antracen	Fluoran- ten	Piren	Chryzen	B(a)An- tracen	B(b)F i B(k)F	B(a)Piren	Indenopiren, Dibenzoantracen	Suma
mg/kg s.m.	0,3971	0,5846	0,5816	0,1789	0,0712	0,2816	1,3302	11,050	11,360	n.w.	13,860	2,4499	0,1715	42,315
%	0,93	1,38	1,37	0,42	0,168	0,66	3,14	26,1	26,8	0	32,75	5,78	0,4	100



Rys. 5. Zmiany widzialności krążka Secchiego w profilu podłużnym zbiornika Dzierżno Duże [cm]
The changes of visibility of Secchi-disc [cm]

Na uwagę zasługuje fakt, iż materiał pobrany ze złożeń nanosów alochtonicznych użyty do oznaczeń leżał nad brzegiem zbiornika od wielu lat. Wystawiony był na działanie wiatru, promieni słonecznych, a co za tym idzie, dość wysokich temperatur. Mimo to stwierdzono występowanie lotnych węglowodorów, a wielkości stężeń wskazują na ich podwyższone koncentracje. Jednocześnie całkowita zawartość WWA w nanosie alochtonicznym jest zdecydowanie mniejsza (około 5 mg/kg s.m. – Tab. 6) niż w osadach dennych na 1 i 2 stanowisku (około 30 mg/kg s.m.). Może to wynikać z chemicznego i fizycznego charakteru nanosu, który w przeważającej części stanowią duże cząstki mineralne (pył węglowy, piasek). Stężenia WWA w warstwie nanosu wskazują na ich antropogeniczne pochodzenie [4, 5]. Porównując te stężenia z wartościami stwierdzonymi w zawieszynie i osadach dennych, można zauważyć, że substancje te ulegają z biegiem czasu rozkładowi, niemniej brzegi zbiornika w osuszalnej strefie nanoszenia zanieczyszczone są w znacznym stopniu węglowodorami wielopierścieniowymi.

Uzyskane wyniki wskazują, że węglowodory wprowadzane są do zbiornika Dzierżno Duże głównie w postaci zaadsorbowanej na cząsteczkach zawieszin i w miarę ich osiadania przechodzą do osadów dennych. Związki te mogą być uwalniane z odsłanianych (nagrzewanych i przewietrzanych) powierzchni dna do powietrza (BTEX) oraz ulegać procesom rozkładu fotochemicznego (WWA) [10, 11].

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki pozwalają dokonać porównania zawartości WWA w odniesieniu do wyników badań z roku 1979 wykonanych na zbiorniku Dzierżno Duże [9]. Już dwadzieścia lat temu suma stężeń oznaczonych 10 WWA w osadach dennych na wlocie do zbiornika wynosiła 30,721 mg/kg s.m. Stężenie tych substancji na wylocie ze zbiornika wynosiło 9,442 mg/kg s.m. Jest to zatem rząd wielkości stężeń odpowiadający stwierdzonemu w roku 1999.

W tabeli 7 dokonano porównania wielkości stężeń niektórych WWA sprzed lat dwudziestu z wynikami uzyskanymi w roku 1999. Charakterystyczne jest, że koncentracja tych związków w osadach dennych nie zmieniła się w sposób istotny, a przede wszystkim nie uległa zwiększeniu. W roku 1979 najwyższe stężenia wystąpiły w przypadku antracenu, pirenu i fluorantenu, natomiast w roku 1999 najwyższe stężenia stwierdzono w przypadku fenantrenu, pirenu i naftalenu. Stężenie benzo(a)pirenu, uważanego na najbardziej kancerogenny związek, utrzymywało się na tym samym poziomie.

Tabela 7. Stężenia WWA w osadach dennych zbiornika Dzierżno Duże w latach 1979 i 1999
Contents of PAHs in bottom sediments – 1979 and 1999

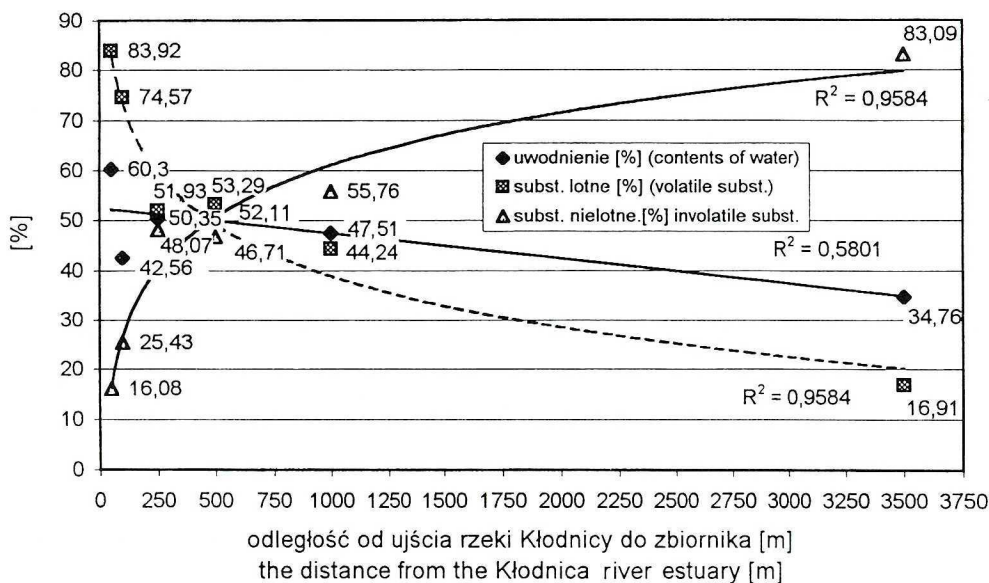
Wskaźnik Substance	Jednostki Units	1979 (dane archiwalne [6]) (archival data)		1999 (badania własne autorów) (Authors results)	
		Wlot do zbiornika Inflow	Wylot ze zbiornika Outflow	Wlot do zbiornika Inflow	Połowa długości zbiornika Half of reservoirs profile
Antracenen	mg/kg s.m.	6,390	0,828	2,128	0,968
Piren	mg/kg s.m.	5,863	3,646	3,145	0,491
Fluoranten	mg/kg s.m.	5,523	2,328	2,307	0,467
Chryzen	mg/kg s.m.	2,190	0,260	3,028	0,368
B(a)Antracenen	mg/kg s.m.	1,672	0,247	0,121	0,033
B(a)Piren	mg/kg s.m.	1,750	0,340	1,753	0,041

Stwierdzona tendencja spadkowa zawartości WWA w osadach dennych w miarę oddalania się od ujścia rzeki Kłodnicy do zbiornika wskazuje na związek z wielkością ładunku wprowadzanej rzeką zawiesiny i jej właściwościami fizycznymi. Ze względu na znaczną mętność wody powodującą jej małą przezroczystość (Rys. 5) uważany za istotny w usuwaniu WWA proces fotoutleniania [9, 10] może mieć w warunkach górnej, płytkiej części badanego zbiornika znaczenie ograniczone.

Stwierdzone w osadach dennych zbiornika Dzierżno Duże stężenia odpowiadają ilościom określanym jako charakterystyczne dla gleb silnie skażonych antropogenicznie [5]. Dotyczy to zwłaszcza strefy zbiornika w pobliżu ujścia rzeki Kłodnicy, gdzie najwyższe normy dopuszczalne dla gleb skażonych an-

tropogenicznie (10 mg/kg s.m.) przekroczone są ponad 3-krotnie [5, 6]. Jakkolwiek osady dennie nie są glebą, jednakże zważywszy na ich rolę w funkcjonowaniu ekosystemu wodnego, stosowanie powyższych kryteriów nie wydaje się być nadużyciem.

Zmiany stężeń WWA w osadach dennych wzdłuż osi zbiornika pozostają w korelacji ze zmianami stężeń substancji lotnych zawartych w osadach (Rys 6). W przypadku badanego zbiornika jako części lotne, oprócz materii organicznej, oznaczane (spalane) są także pyły węglowe, na których zostają zaadsorbowane węglowodory. Zmniejszanie się ilości drobnych frakcji węgla w osadach w miarę oddalania się od ujścia rzeki Kłodnicy jest skutkiem procesu sedymentacji.



Rys. 6. Uwodnienie [%] oraz zawartość substancji lotnych [%] i nielotnych [%] w osadach dennych wschodniego plosa zbiornika Dzierżno Duże

The contents of water, volatile- and involatile matter of the bottom sediments Dzierżno Duże dam-reservoir

Przeprowadzone badania wykazały obecność węglowodorów w osadach dennych badanego zbiornika w wysokich stężeniach, charakterystycznych dla ekosystemów wodnych znajdujących się pod wpływem zlewni o wysokim stopniu uprzemysłowienia. W przypadku badanego zbiornika stanowią one istotny element skażenia ekosystemu.

Zmiany stężeń poszczególnych węglowodorów wzdłuż osi zbiornika wskazują na intensywne procesy samooczyszczania, zwłaszcza proces sedymentacji oraz mikrobiologiczny rozkład substancji organicznych wykorzystywanych przez drobnoustroje jako źródło węgla. Można przypuszczać, że w zbiorniku wykształciła się – w wyniku wieloletniej adaptacji do warunków

środowiskowych – specyficzna flora bakteryjna rozkładająca węglowodory, w związku z czym na przestrzeni 20 lat nie zaobserwowano wzrostu stężenia tych substancji w osadach dennych, który musiałby nastąpić w przypadku ich kumulacji.

Badania, na podstawie których powstała niniejsza praca, zostały sfinansowane ze środków Śląskiego Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Katowicach.

LITERATURA

- [1] Bachmann G., K. Terytze, F. Rucka, C.G. Bannick: *NATO ASI series Precautionary values for the protection of soil; Derivation and recommendation for some heavy metals, PCB, and PAH*, Mat. Of Training Course "Technological and Economic Aspects on Soil Bio/Phyto Remediation", Plovdiv, Bułgaria, 5–17 October, 1997.
- [2] Borneff J. H. Kunte: *Carcinogenic substances in water and soil. XVI. Evidence of PAH in water samples through direct extraction*, Arch. Hyg. Bakt., **148**, 585–597 (1964).
- [3] Kostecki M., J. Kyzioł, B. Zych: *Metale ciężkie w osadach dennych antropogenicznego zbiornika wodnego Dzierżno Duże (woj. Śląskie)*, Arch. Ochr. Środ. 1999 (w druku).
- [4] Maliszewska B.: *Zawartość WWA w glebach użytkowanych rolniczo na terenie woj. lubelskiego*, Roczniki Gleboznawcze, t. 48, 1/2, 95.
- [5] Maliszewska-Kordybach B., H. Terelak, B. Smreczek: *Wpływ przemysłu, komunikacji i urbanizacji na zawartość WWA w glebach z terenu gruntów ornych w Polsce. Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania*, Bibl. Monit. Środ., Warszawa 1998, s. 233.
- [6] Smreczek B., B. Maliszewska-Kordybach: *Rozkład i oddziaływanie ekotoksykologiczne WWA w glebie zanieczyszczonej przez niektóre metale ciężkie. Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania*, Bibl. Monit. Środ., Warszawa 1998, s. 235.
- [7] Kot A., J. Namieśnik: *Nowe techniki pobierania i przygotowania próbek stałych (gleb) i ciekłych (wody) do analizy chromatograficznej. Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania*, Bibl. Monit. Środ., Warszawa 1997, s. 35.
- [8] Kostecki M., E. Kowalski, A. Domurad, J. Kozłowski, J. Kyzioł: *Badania limnologiczne zbiornika Dzierżno Duże – ocena stopnia skażenia wody i osadów dennych w aspekcie procesów samooczyszczania*, Praca IPIŚ – PAN w Zabrze (Nr wew. C2-812/98) (nie publ.) 1998.
- [9] *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku przyrodniczym*, Prace IKŚ, PWN, Warszawa 1988.
- [10] Waters W.W.: *The thermal decomposition of some meso-substituted antracene photo-oxides*, J. Chem. Soc., 4340–4346 (1970).
- [11] Wasserman H.H., J.R. Scheffer: *Singled oxygen reactions from photoperoxides*, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 3073–3075 (1967).

Wpłynęło: 23 września 1999, zaakceptowano do druku: 4 maja 2000.