

Sabina Książek

Katarzyna Maj

Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza

Ewa J. Lipińska

Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. Stanisława Pigonia w Krośnie

Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Rzeszowie

Piotr Koszelnik

Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza

WYSTĘPOWANIE WWA I PCB W OSADACH DENNYCH RZEKI SAN

Streszczenie

Osady denne stanowią jeden z elementów środowiska wodnego. Ich skład zależy zarówno od czynników naturalnych, jak i antropogenicznych. Jest bardzo dobrym wskaźnikiem stanu jakościowego wód powierzchniowych, ponieważ zgromadzone w osadach zanieczyszczenia występują zazwyczaj w większych ilościach niż w wodzie. W osadach dennych kumuluje się większość zanieczyszczeń, w tym trwałe substancje organiczne i metale ciężkie.

Celem pracy była analiza wielkości i dynamiki zanieczyszczenia osadów dennych rzeki San wybranymi antropogenicznymi związkami organicznymi w latach 1998–2013. W pracy przedstawiono dane dotyczące stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i związków chloroorganicznych (PCB) w wybranych punktach pomiarowych wzdłuż górnego biegu rzeki San.

Słowa kluczowe: WWA, PCB, osady denne, rzeka San

OCCURRENCE OF PAHs AND PCBs IN BOTTOM SEDIMENTS IN THE SAN RIVER

Summary

Bottom sediments constitute one of the components of the aquatic environment. Their composition depends on both factors, natural and anthropogenic. There is a very good indicator of the quality of surface water because the accumulated in sediment pollutants are usually present in larger quantities than in water. The bottom sediments accumulate most pollutions including persistent organic compounds and heavy metals.

The aim of the research was to analyze the size and dynamics of pollutants of bottom sediments of the San river using chosen anthropogenic organic compounds in years 1998–2013. The paper presents data of the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine compounds (PCBs) at selected measuring points along the upper course of the river.

Keywords: PAHs, PCBs, bottom sediments, the San river

1. Wprowadzenie

W efekcie postępującej urbanizacji, intensywnej eksploatacji dóbr naturalnych, produkcji przemysłowej, intensyfikacji rolnictwa, do środowiska naturalnego dostaje się szereg substancji chemicznych, w tym trwale zanieczyszczenia organiczne (TZO). TZO charakteryzuje zdolność do kumulacji oraz wysoka toksyczność. Związki te stanowią długoterminowe zagrożenie dla środowiska i człowieka. Ich obecność w środowisku, nawet w małych stężeniach, może sprzyjać bioakumulacji w tkankach ludzi i zwierząt [4].

Osady dennie są istotnym elementem środowiska wodnego. Stanowią dla organizmów roślinnych i zwierzęcych, bogate w substancje pokarmowe siedlisko. Składają się z cząstek mineralnych, organicznych i wody. Skład chemiczny osadów zależy od wielu czynników. Na obszarach nieuprzemysłowionych zależy przede wszystkim od czynników naturalnych, natomiast na terenach uprzemysłowionych głównie od wpływów antropogenicznych. Znaczna część docierających do wód powierzchniowych związków organicznych o niskiej rozpuszczalności i trudno ulegających degradacji, zatrzymywana jest w osadach. Zanieczyszczenie osadów dennych jest jednym z priorytetowych problemów środowiskowych ze względu na ich potencjalnie toksyczne oddziaływanie na środowisko biologiczne, w tym na zdrowie człowieka [2].

Problem ten został poruszony w Konwencji Sztokholmskiej, która zobowiązała kraje ratyfikujące, w tym Polskę, do ograniczenia zagrożenia, jakie stanowią TZO, m.in. poprzez kontrolę ich produkcji, użycia i emisji, oraz określenie stopnia skażenia środowiska i narażenia populacji ludzkiej na ich niekorzystne działanie [10].

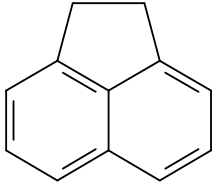
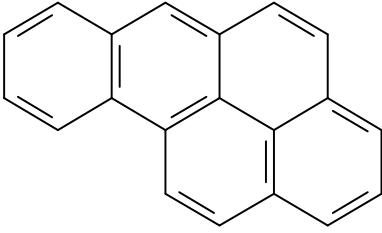
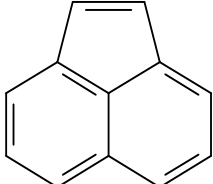
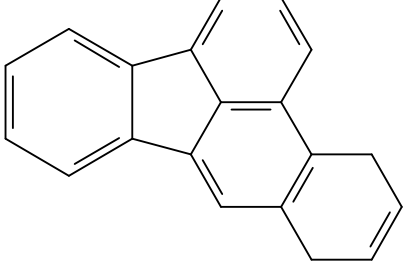
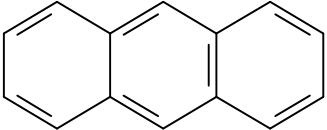
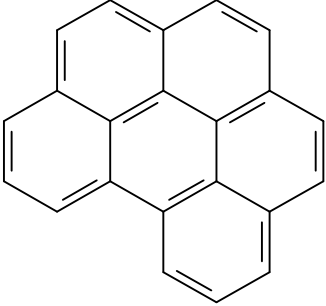
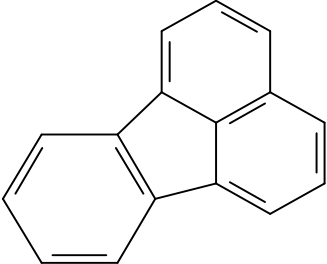
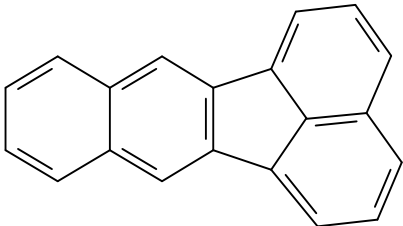
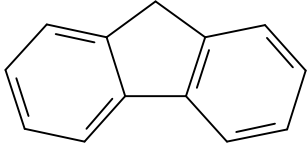
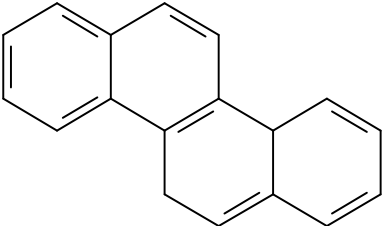
Celem opracowania jest ocena jakości osadów dennych rzeki San na podstawie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i polichlorowanych bifenyli, należących do TZO.

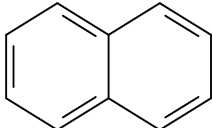
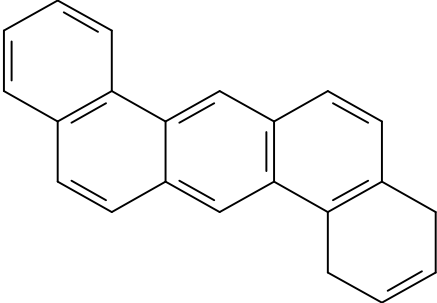
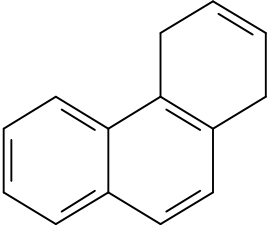
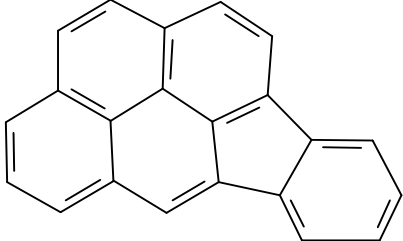
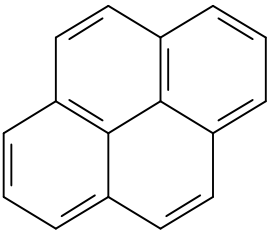
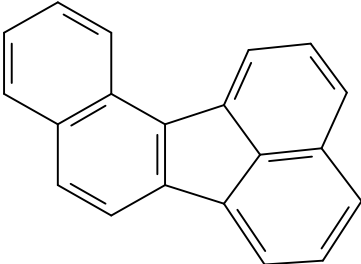
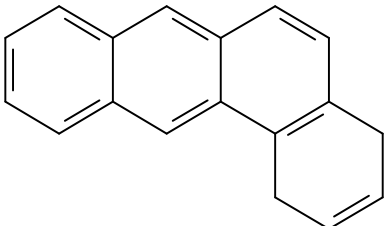
2. Trwale związki organiczne

2.1. WWA - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) (ang. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* - PAHs) to grupa związków organicznych zawierających od 2 do nawet kilkunastu pierścieni benzenowych [8]. Znanych jest wiele związków chemicznych z tej grupy, ale najczęściej oznacza się 17 z nich (tab. 1). Wynika to z ich toksyczności i niekorzystnego wpływu na zdrowie człowieka. WWA zaliczane są do trwałych zanieczyszczeń organicznych, charakteryzują się zdolnością do bioakumulacji oraz długim okresem półtrwania w środowisku [22].

Tab. 1. Najczęściej oznaczane WWA

 <p>Acenaften</p>	 <p>Benzo[a]piren</p>
 <p>Acenaftylen</p>	 <p>Benzo[b]fluoranten</p>
 <p>Antracen</p>	 <p>Benzo[g,h,i]perylene</p>
 <p>Fluoranten</p>	 <p>Benzo[k]fluoranten</p>
 <p>Fluoren</p>	 <p>Chryzen</p>

 <p>Naftalen</p>	 <p>Dibenzo[a,h]antracen</p>
 <p>Fenantren</p>	 <p>Indeno[1,2,3-cd]piren</p>
 <p>Piren</p>	 <p>Benzo[j]fluoranten</p>
 <p>Benzo[a]antracen</p>	

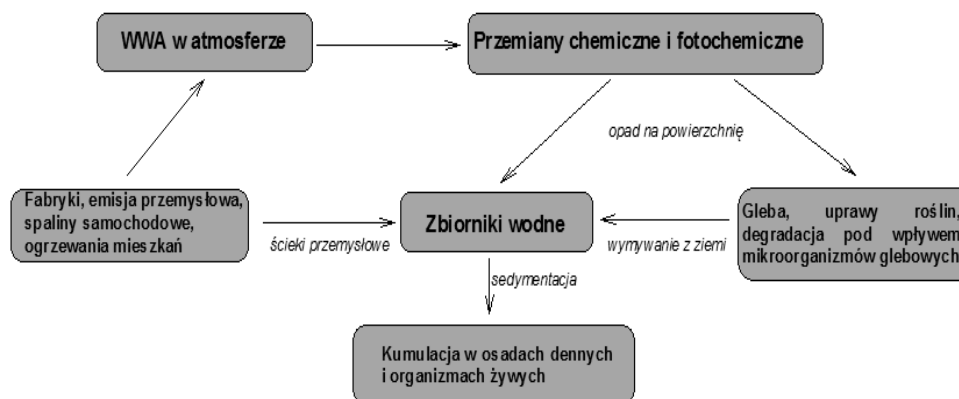
Źródło: P. Plaza-Bolaños, A. Garrido Frenich, J.L. Martínez Vidal, Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages, *Analytical methods and trends, J Chromatogr* 1217, 41, 2010, s. 6303–6326.

Pierwszym wyizolowanym WWA był benzo[a]piren, który w latach 1933–1973 uważany był za podstawowy wskaźnik określający zanieczyszczenie poszczególnych elementów środowiska. W 1973 r. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) przedstawiła wykaz 48 związków z grupy WWA, które oddziałują rakotwórczo na człowieka [11].

WWA w środowisku występują w formie mieszaniny, nigdy nie występują pojedynczo [21]. Są to ciała stałe o krystalicznej budowie, które w stanie czystym występują jako bezbarwne, żółte lub zielone kryształy. Mają niską lotność (głównie cięższe WWA) i słabą rozpuszczalność w wodzie (brak grup polarnych). Im większa jest ich masa cząsteczkowa, tym mniejsza rozpuszczalność węglowodorów. Przykładowo, rozpuszczalność naftalenu ($M=128$) w wodzie wynosi $37,2 \mu\text{g/l}$, benzo[a]antracenu ($M=228$) – $14 \mu\text{g/l}$, benzo[a]pirenu ($M=252$) – $3,8 \mu\text{g/l}$ natomiast perylenu ($M=252$) tylko $0,4 \mu\text{g/l}$ [23]. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wykazują silne powinowactwo do cząstek stałych (zawiesin, koloidów), zatem występują zazwyczaj w formie zaadsorbowanej [24].

Źródłem WWA mogą być zarówno procesy naturalne, jak i antropogeniczne (ryc. 1). Powstają one w wyniku wysokotemperaturowego spalania różnego rodzaju biolitów. Im wyższa jest temperatura spalania ($> 2000^\circ\text{C}$), tym mniej toksyczne są powstające WWA. Przykładem naturalnego tworzenia się WWA mogą być pożary lasów, łąk czy prerii oraz działalność wulkaniczna. Do czynników antropogenicznych zalicza się procesy przemysłowe, związane szczególnie ze spalaniem ropy naftowej i węgla, spaliny samochodowe, spalanie odpadów, ścieranie opon samochodowych oraz dym papierosowy [21].

Ryc. 1. Obieg WWA środowisku



Źródło: Opracowanie własne

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne to grupa związków chemicznych o stwierdzonych właściwościach kancerogennych i mutagennych. Badania WWA wykonane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem IARC wykazały, że 7 spośród nich: benzo[a]piren, benzo[a]antracen, dibenzo[a,h]antracen, chryzen, benzo[b]fluoranten, benzo[j]fluoranten, benzo[k]fluoranten, indeno[1,2,3-c,d]piren

działa kancerogennie na zwierzęta, wykazuje toksyczność układową, powodując uszkodzenie nadnerczy, układu chłonnego, krwiotwórczego i oddechowego [5]. W odniesieniu do benzo[a]pirenu ustalone zostały współczynniki kancerogenności poszczególnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Dla benzo[a]pirenu został przypisany współczynnik kancerogenności równy 1 (tab. 2). Z popularnych WWA jedynie dibenzo[a,h]antracen ma współczynnik kancerogenności równy 5, znacznie wyższy od benzo[a]pirenu. Pozostałe związki zaliczane do WWA posiadają współczynniki kancerogenności znacznie niższe od 1.

Tab. 2. Względne współczynniki kancerogenności poszczególnych WWA

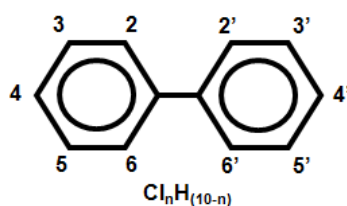
Związek chemiczny	Względny współczynnik kancerogenności
Dibenzo[a,h]antracen	5
Benzo[a]piren	1
Benzo[a]antracen	0,1
Benzo[b]fluoranten	0,1
Benzo[k]fluoranten	0,1
Indeno[1,2,3-c,d]piren	0,1
Antracen	0,01
Benzo[g,h,i]perylene	0,01
Chryzen	0,01

Źródło: I.C.T. Nisbet, P.K. LaGoy, *Toxic for polycyclic aromatic hydrocarbons, Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 16, 1992, s. 290–300.

2.2. PCB - polichlorowane bifenyly

Polichlorowane bifenyly (PCB) to grupa syntetycznych, aromatycznych, związków chemicznych, które nie są naturalnymi zanieczyszczeniami środowiska. PCB są trwałymi związkami lipofilnymi, niepalnymi, słabo rozpuszczającymi się w wodzie. Cząsteczka chlorobifenyly zbudowana jest z dwóch połączonych ze sobą pierścieni fenolowych, w których jeden lub wszystkie dziesięć atomów wodoru zostało podstawionych chlorem (ryc. 2). W zależności od ilości atomów chloru PCB mają postać od mało lepkiej cieczy, poprzez gęsty olej, do białych kryształów i twardej żywicy. Toksyczność PCB zależy od pozycji podstawienia atomów chloru w cząsteczce. Najbardziej toksyczne są oba ułożenia *para*, najmniej toksyczne są cząsteczki chloru w pozycji *orto* [3, 20].

Ryc. 2. Wzór ogólny PCB

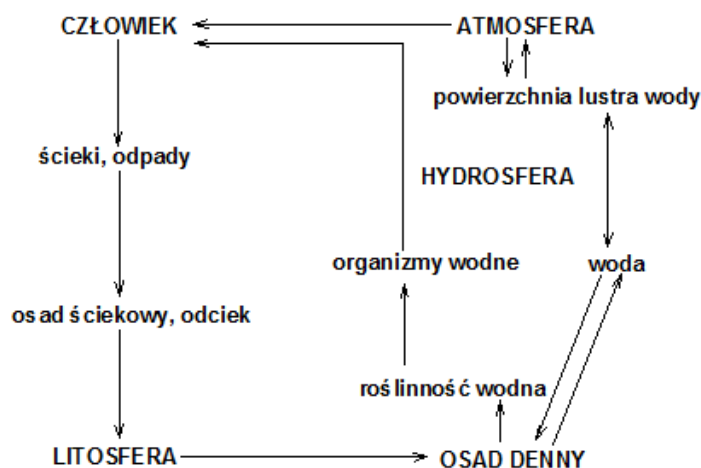


Źródło: A. Ficek, J. Czupioł, *PCB – szkodliwe ksenobiotyki w środowisku, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania*, R. 18, nr 5, 2013, s. 28–31.

PCB były szeroko wykorzystywane w przemyśle w latach 1930–1970, głównie przy produkcji farb i lakierów, jako płyny robocze w siłownikach hydraulicznych i wymiennikach ciepła, jako wypełniacze w środkach ochrony roślin, jako cieczy dielektryczne do kondensatorów i transformatorów wysokiego napięcia, jako plastyfikatory do tworzyw sztucznych, jako substancje do powlekania powierzchni, jako środki uniepalniające do impregnacji drewna oraz w produkcji papierów powielających. W Polsce były produkowane przez pewien czas produkty zawierające w swoim składzie PCB w zakładach w Ząbkowicach Śląskich oraz w Tarnowie, znaczne ilości preparatów zawierających te związki były importowane z zagranicy. W roku 1977 produkcja PCB została wstrzymana z powodu wykrycia ich negatywnych właściwości (rakotwórczych, toksycznych, immunosupresyjnych i tetragennych) oraz zdolności do bioakumulacji. Polichlorowane bifenyle zostały zaklasyfikowane jako substancje rakotwórcze przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) [7, 14].

Do środowiska naturalnego PCB uwalniane są w następstwie wycieków smarów z pojazdów i maszyn, z uszkodzonych wymienników ciepła i transformatorów. Źródłem PCB są również odcieki ze składowisk odpadów, na których zdeponowano odpady przemysłowe z produkcji tych związków. PCB emitowane są do środowiska również podczas spalania węgla w elektrowniach, odpadów szpitalnych, węgla kamiennego i drewna w sektorze mieszkaniowym i komunalnym (ryc. 3) [7].

Ryc. 3. Obieg PCB w przyrodzie



Źródło: Opracowanie własne

Państwowy Monitoring Środowiska (PMŚ) zakłada oznaczenie 7 kongenerów polichlorowanych bifenyli (PCB), tj.: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180, na podstawie których wyznacza się sumę wszystkich PCB (tab. 3) [25].

Tab. 3. Kongenery PCB badane w ramach PMŚ

Kongener	Nazwa
PCB 28	2,4,4' trichlorobifenyl
PCB 52	2,2',5,5' tetrachlorobifenyl
PCB 101	2,2',4,5,5' pentachlorobifenyl
PCB 118	2,3',4,4',5' pentachlorobifenyl
PCB 138	2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl
PCB 153	2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl

Źródło: <http://ekoinfonet.gios.gov.pl> (dostęp: 11.05.2015)

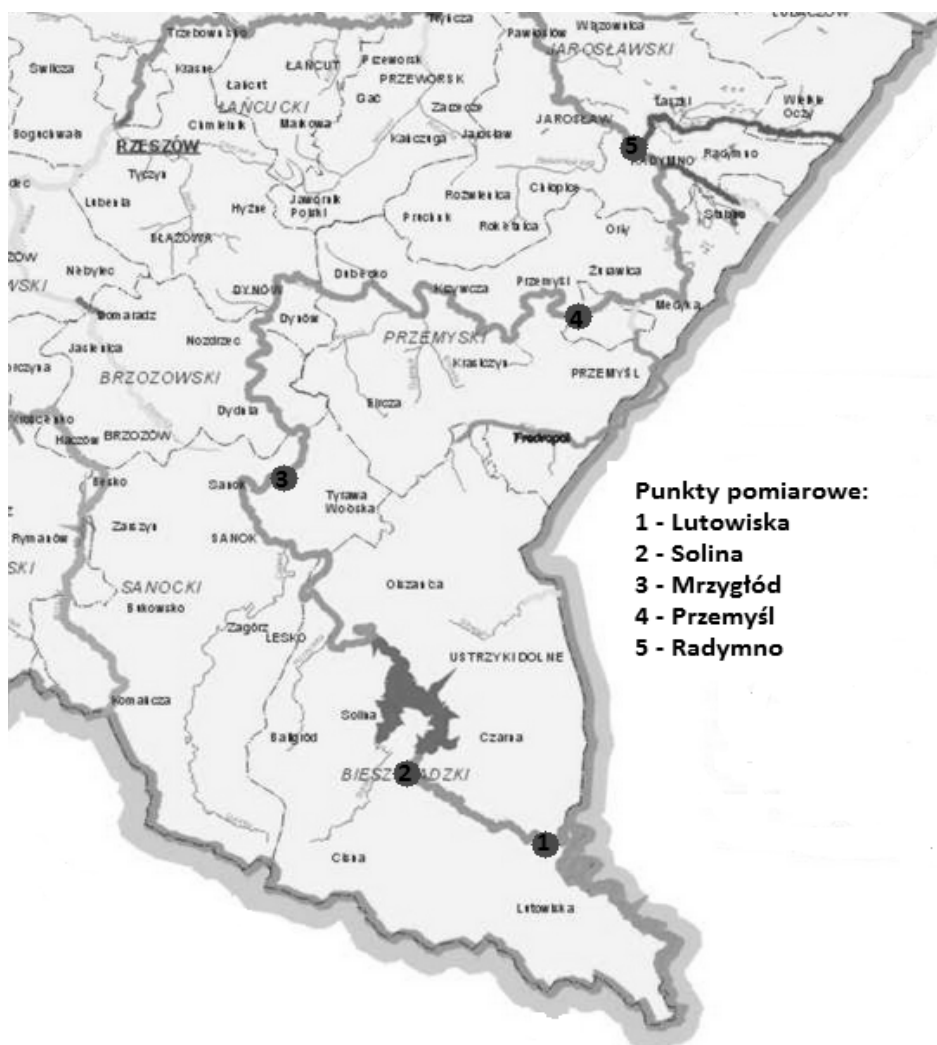
2.3. Metodyka badań

Miejscem poboru próbek do badania była rzeka San. Obszar, na którym zlokalizowane są punkty kontrolne, obejmuje górny bieg rzeki.

Rzeka San o długości prawie 458 km jest prawobrzeżnym dopływem Wisły, przepływa przez Bieszczady Zachodnie, Pogórze Dynowskie i Przemyskie oraz Kotlinę Sandomijską w województwie podkarpackim [26]. Swoje źródło ma na terenie Ukrainy, przez ok. 55 km stanowi granicę pomiędzy Polską i Ukrainą. Najdłuższym dopływem Sanu jest rzeka Wisłok. Powierzchnia dorzecza wynosi 16,9 tys. km². W obrębie zlewni rzeki San zlokalizowane są dwa zbiorniki zaporowe Solina i Myczkowce. Rzeka San zaopatruje w wodę miasta: Ustrzyki Dolne, Sanok, Przemyśl i Jarosław [19, 26].

Prezentowana analiza została wykonana na podstawie danych Inspekcji Ochrony Środowiska uzyskanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Próbki pobierano w Lutowiskach, Solinie, Mrzygłodzie (gm. Sanok), Przemyślu oraz w Radymnie (ryc. 4). W ramach PMŚ wykonywane są oznaczenia 17 WWA od 1998 r., zaś 7 kongenerów PCB od 2004 r.

Ryc. 4. Rozmieszczenie punktów pomiarowych



Źródło: <http://wios.rzeszow.pl> (dostęp: 11.05.2015)

3. Kryteria oceny jakości osadów dennych

W ciągu ostatnich kilkadziesiąt lat opracowano wiele metod oceny jakości osadów dennych. Początkowo metody te opierały się jedynie na znajomości zawartości wybranych substancji chemicznych w osadach. Później jednak podejście to zostało uzupełnione o aspekty biologiczne, których celem była identyfikacja obszarów szczególnie zanieczyszczonych oraz oszacowanie zagrożenia wynikającego z obecności toksycznych związków chemicznych [9].

W Polsce brak jest obowiązujących unormowań prawnych dotyczących oceny szkodliwości związków chemicznych w osadach dennych w stosunku do organizmów wodnych. Na potrzeby monitoringu osadów dennych stosowane są kryteria geochemiczne. Umożliwiają one ocenę stężeń zanieczyszczeń w osadach w odniesieniu do

wartości tła geochemicznego, czyli do zawartości substancji spotykanych w osadach niezanieczyszczonych w Polsce [17]. Standardy jakości osadów dennych określano również na podstawie porównania wyników z wartościami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. Rozporządzenie to jest jednak od 2013 r. nieaktualne. Za pomocą wymienionych kryteriów nie można jednak określić dopuszczalnych zawartości substancji chemicznych, które są bezpieczne dla organizmów żywych [18].

Dlatego też w artykule tym dla oceny jakości osadów dennych zastosowano dodatkowo inne kryteria, które zostały przyjęte jako obowiązujące w niektórych państwach i są stosowane w działaniach mających na celu zapobieganie zanieczyszczeniom i wyznaczaniu najbardziej zanieczyszczonych obszarów. Są to:

- ◆ PEL – ang. *Probable Effects Level* – zawartość pierwiastka lub związku chemicznego, powyżej której jego toksyczny wpływ na organizmy jest często obserwowany [1],
- ◆ PEC – ang. *Predicted Environmental Concentration* – przewidywane stężenie w środowisku wodnym [6],
- ◆ TEL – ang. *Threshold Effects Level* – zawartość pierwiastka lub związku chemicznego, powyżej której jego toksyczny wpływ na organizmy może być zaobserwowany [1],
- ◆ CBSQG – ang. *Consensus-Based Sediment Quality Guidelines* – podejście zintegrowane [12].

Kryteria dotyczące dopuszczalnych stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach dennych dotyczą pojedynczych substancji bądź ich sumy (tab. 4). Wartości te dla poszczególnych kryteriów znacznie różnią się, a w niektórych przypadkach brak jest danych progowych. Najmniejsze zawartości sumy WWA dopuszcza kryterium CBSQG, natomiast najwyższe PEC. Dla kryterium TEL i według Rozporządzenia Ministra Środowiska nie ma dopuszczalnych wartości stężeń Σ WWA.

Tab. 4. Wartości dopuszczalne WWA w środowisku

Dopuszczalne wartości [mg/kg]	RMŚ	PEL	PEC	TEL	CBSQG
Acenaften	-	0,089	-	0,00671	0,0032
Acenaftylen	-	0,128	-	0,00587	0,0059
Antracen	-	0,245	0,845	0,0469	0,0572
Fluoren	-	0,144	0,536	0,0212	0,0774
Fenantren	-	0,544	1,170	0,0867	0,204
Fluoranten	-	1,494	2,23	0,113	-
Benzo(a)antracen	1,5	0,385	1,05	0,0748	0,108
Chryzen	-	0,862	1,29	0,108	0,166
Piren	-	0,875	1,5120	0,153	0,195
Benzo(a)piren	1,0	0,782	1,45	0,032	0,150
Dibenzo(a,h)antracen	1,0	0,135	-	0,00622	0,033
Benzo(b)fluorantem	1,5	-	-	-	0,240

Dopuszczalne wartości [mg/kg]	RMŚ	PEL	PEC	TEL	CBSQG
Benzo(k)fluoranten	1,5	-	-	-	0,240
Benzo(g,h,i)perylene	1,0	-	-	-	0,170
Indeno(1,2,3-c,d)piren	1,0	-	-	-	0,200
ΣWWA	-	5,683	22,80	-	2,6189

„-” - brak danych

Źródło: Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, ANZECC interim sediment quality guidelines, 1997, ANZECC Report for the Environmental Research Institute of the Supervising Scientist, Sydney, Australia; D.D. Mac Donald, C.G. Ingersoll, T.A. Berger, Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems, Archives of Environmental Contamination and Toxicology 39(1), 2000, s. 20–31; Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 r. w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U z 2002 r. Nr 55, poz. 498).

Dopuszczalne wartości PCB w środowisku są różnie definiowane. Najwyższe wartości dopuszcza kryterium PEC, a najniższe TEL (tab. 5). RMŚ dopuszcza stężenie sumy PCB na poziomie 300 µg/kg.

Tab. 5. Wartości dopuszczalne PCBs w środowisku

Dopuszczalne wartości	RMŚ	PEL	PEC	TEL	CBSQG
Σ PCB [µg/kg]	300	189	676	20	60

Źródło: Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, ANZECC interim sediment quality guidelines, 1997; ANZECC Report for the Environmental Research Institute of the Supervising Scientist, Sydney, Australia; D.D. Mac Donald, C.G. Ingersoll, T.A. Berger, Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems, Archives of Environmental Contamination and Toxicology 39(1), 2000, s. 20–31; Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 r. w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U z 2002 r. Nr 55, poz. 498).

4. Analiza wyników

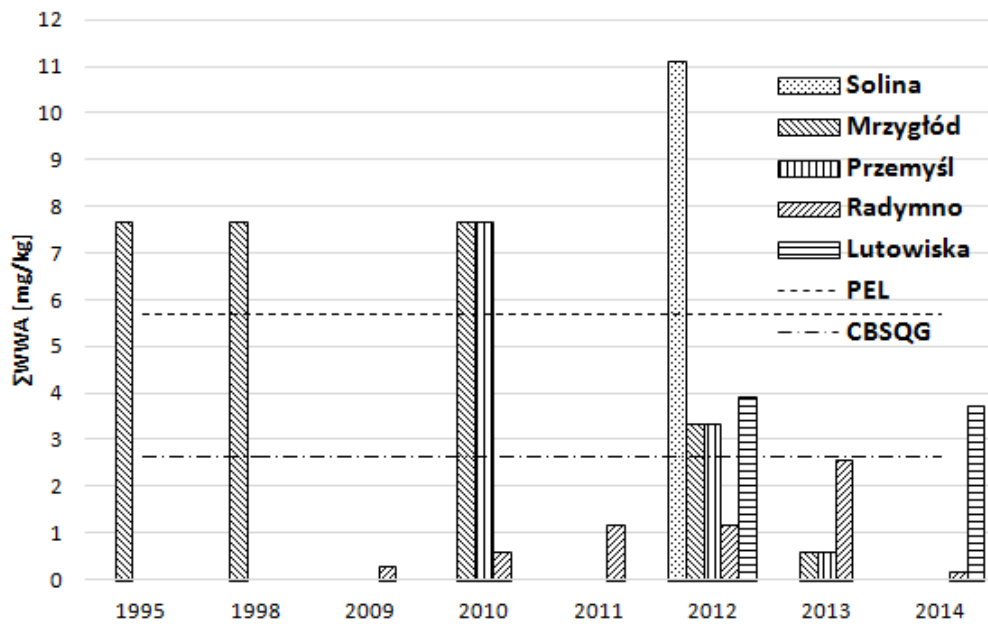
4.1. WWA

Badania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach dennych rzek i jezior zostały wprowadzone w 1993 r., ale dopiero od 1998 r. były to badania cykliczne. Wtedy też liczba oznaczanych WWA została rozszerzona. Z uwagi na to analizę zmian jakości osadów dennych rzeki San przeprowadzono na podstawie dostępnych, niesystematycznych danych [16].

Wyniki badań wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przeprowadzone w roku 1995, 1998 i w latach 2009–2014 wskazują, że zawartość sumy WWA w osadach dennych wahała się od <1 mg/kg do ponad 11 mg/kg (ryc. 5). Najmniejszą ilość ΣWWA zanotowano w Radymnie w 2014 r. Bardzo wysoka zawartość ΣWWA,

która wynosiła ponad 11 ppm i wskazywała na silne zanieczyszczenie związkami WWA, wystąpiła w Solinie w 2012 r. Wartość ta przekroczyła dopuszczalne stężenie dla kryterium PEL i CBSQG.

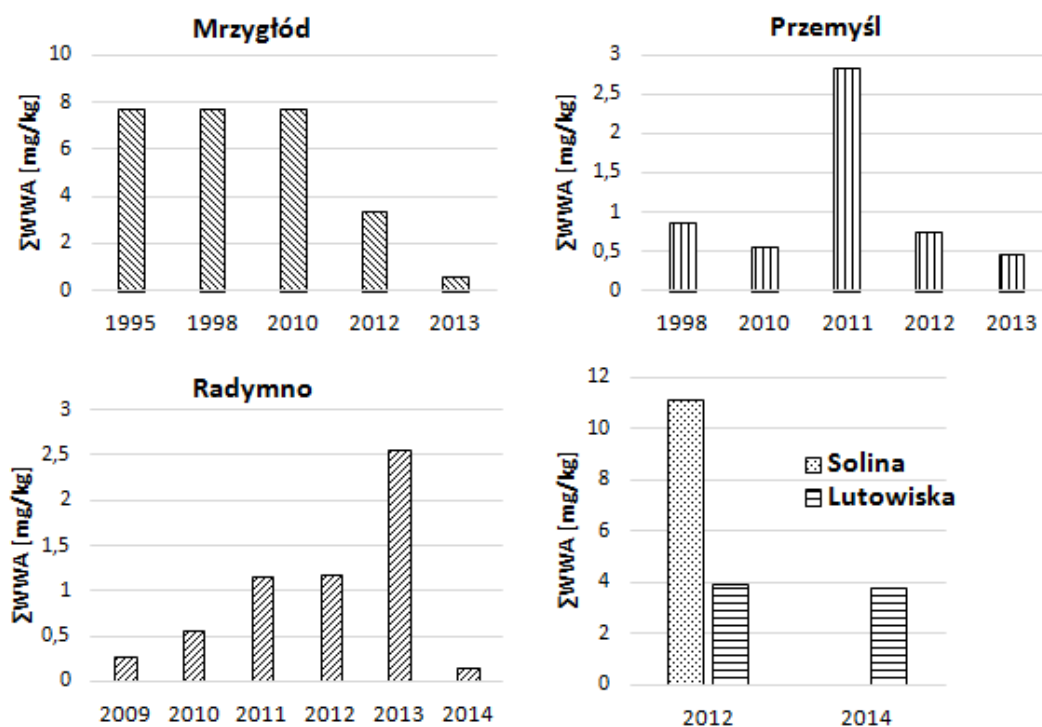
Ryc. 5. Wartości sumy WWA w osadach dennych rzeki San



Źródło: Opracowanie własne

Dodatkowo przeprowadzono analizę dynamiki zmian stężeń Σ WWA dla poszczególnych punktów kontrolnych, tj. w Mrzygłodzie, Przemyślu, Radymnie, Lutowiskach i Solinie (ryc. 6).

Ryc. 6. Wartość sumy WWA dla poszczególnych punktów pomiarowych



Źródło: Opracowanie własne

Podwyższone wartości stężeń, które wynosiły ponad 7 ppm i przekraczały wartości progowe w kryterium PEL i CBSQG, obserwowano do roku 2010 w Mrzygłodzie. W późniejszych latach wartość ta sukcesywnie malała. W Radymnie natomiast stężenie Σ WWA rosło od wartości <1 mg/kg w 2009 r. do >2,5 mg/kg w 2013 r. W 2014 r. zanotowano duży spadek zawartości sumy WWA. W osadach dennych rzeki San zlokalizowanych w Przemysłu zanotowano trzykrotny wzrost zawartości zanieczyszczeń WWA w 2011 r. Stężenie to jednak nieznacznie przekroczyło kryterium CBSQG, dodatkowo w kolejnych latach obniżyło się do poziomu poniżej 0,5 mg/kg. W Lutowiskach natomiast w roku 2012 i 2014 zanieczyszczenia były na porównywalnie tym samym poziomie.

4.2. PCB

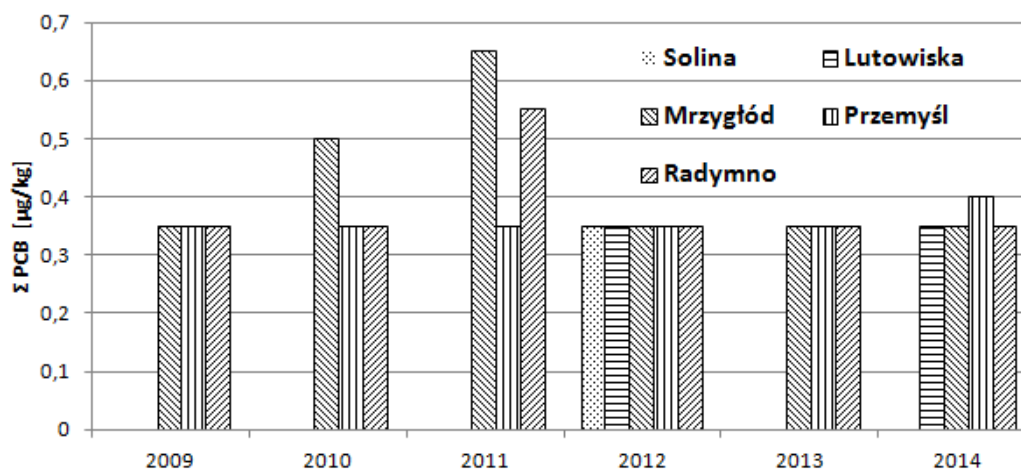
Analiza wykazała, że w żadnym punkcie kontrolnym zawartość Σ PCB nie przekroczyła żadnego z kryteriów. Związki PCB występowały w osadach dennych rzeki San w stężeniach bardzo niskich. Suma polichlorowanych bifenyli mieściła się w zakresie stężeń od 0,35 do 0,65 μ g/kg (tab. 6, ryc. 7). Najwyższą wartość 0,65 μ g/kg zaobserwowano w 2011 r. w Mrzygłodzie, rok wcześniej odnotowano tu stężenie 0,5 μ g/kg, w pozostałych latach suma PCB nie przekraczała 0,35 μ g/kg. Nieznacznie wyższe stężenia, w porównaniu do lat poprzednich, zaobserwowano w 2011 r. w Radymnie – 0,55 μ g/kg, zaś w 2014 r. w Przemysłu – 0,4 μ g/kg.

Tab. 6. Zestawienie wartości Σ PCB w latach 2009–2014 w poszczególnych miejscach pomiarowych

Punkt poboru	Σ PCB [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w poszczególnych latach					
	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Lutowiska	-	-	-	0,35	-	0,35
Solina	-	-	-	0,35	-	-
Mrzygłód	0,35	0,5	0,65	0,35	0,35	0,35
Przemysł	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,4
Radymno	0,35	0,35	0,55	0,35	0,35	0,35

Źródło: Opracowanie własne

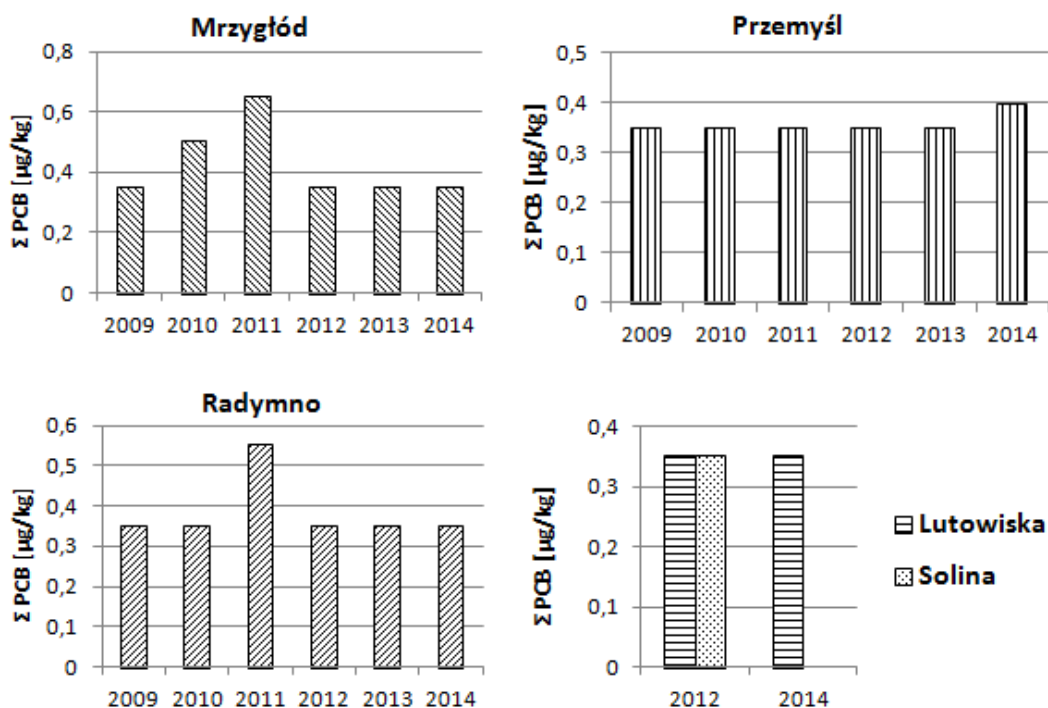
Ryc. 7. Wartości PCB w osadach dennych rzeki San w latach 2009–2014



Źródło: Opracowanie własne

Analizując 6 lat pomiarów dla danych punktów kontrolnych obserwuje się niewielkie zmiany stężeń zanieczyszczeń w czasie (ryc. 8). Nieznacznie podwyższone wartości zaobserwowano w 2011 r. w Mrzygłódzie oraz Radymnie, zaś w 2014 r. w Przemysłu. Pozostałe wartości były na podobnym poziomie. Nie odnotowano przekroczeń wartości dla poszczególnych kongenerów PCB.

Ryc. 8. Wartości PCB dla poszczególnych punktów pomiarowo-kontrolnych



Źródło: Opracowanie własne

5. Podsumowanie

Analiza wyników badań osadów dennych rzeki San prowadzonych w latach 1995–2014 wykazuje różny poziom zanieczyszczeń związkami organicznymi.

Dokonane badania pozwoliły zaobserwować, że w osadach dennych rzeki San występują podwyższone zawartości pojedynczych WWA, w tym szkodliwego benzo[a]pirenu. Sumy stężeń 17 badanych WWA mieściły się w przedziale od 0,154 do 11,087 mg/kg.

Związki PCB występowały w osadach dennych rzeki San w stężeniach bardzo niskich, ich suma mieściła się w zakresie od 0,35 do 0,65 µg/kg nie przekraczając wartości określonych w wymienionych wyżej normach i kryteriach. Nie zaobserwowano istotnej dynamiki zmian stężeń PCB.

Bibliografia

1. *Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, ANZECC interim sediment quality guidelines*, ANZECC Report for the Environmental Research Institute of the Supervising Scientist, Sydney 1997, Australia.
2. Bojakowska I., Gliwicz T., *Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyle w osadach rzek Polski*, Przegląd Geologiczny, 53 (8), 649, 2005, s. 649.
3. Bojakowska I., Sokołowska G., Strzelecki R., *Trwałe zanieczyszczenia organiczne – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle i pestycydy chloroorganiczne – w osadach zbiornika wrocławskiego*, Przegląd Geologiczny, vol. 48, nr 9, 2000, s. 837–843.
4. Czarnomski K., *Trwałe zanieczyszczenia organiczne w środowisku. Niska emisja, materiały informacyjne Instytutu Ochrony Środowiska*, Warszawa 2009, s. 4–14.
5. Czerczak S., *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. IMP*, Centrum Informacji Toksykologicznej, Łódź 1987.
6. Damalas C.A., Eleftherohorinos I.G., *Pesticide exposure, safety issues and risk assessment indicators*, Int. J. Res. Public Health, 8, 2011, s. 1402–1419.
7. Ficek A., Czupioł J., *PCB – szkodliwe ksenobiotyki w środowisku*, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, R. 18, nr 5, 2013, s. 28–31.
8. Jesionek M.L., Odzimek J., Zemela-Kłos A., *WWA w powietrzu miejskim*, [w:] Materiały Konferencji Naukowej, „Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa–Ustroń 2002, s. 212–215.
9. Kalinowski R., Załęska-Radziwiłł M., *Wyznaczanie standardów jakości osadów dennych na podstawie badań ekotoksykologicznych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 40, 2009, s. 549–560.
10. *Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych, sporządzona w Sztokholmie dnia 22 maja 2001 r.* (Dz.U. z 2009 r. Nr 14, poz. 76) Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: <http://chm.pops.int/> (dostęp: 11.05.2015).
11. Maliszewska-Kordybach B., Mardarowicz M., *Problemy zanieczyszczenia środowiska glebowego wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi i metody ich analizy*, [w:] *Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania*, PIOŚ, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 1994, s. 123–139.
12. Mac Donald D.D., Ingersoll C.G., Berger T.A., *Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 39(1), 2000, s. 20–31.
13. Nisbet I.C.T., LaGoy P.K., *Toxic for polycyclic aromatic hydrocarbons*, Reg. Toxicol. Pharmacol. 16, 1992, s. 290–300.
14. Piotrowski S., *Obecność polichlorowanych bifenyli (PCB) i pestycydów chloroorganicznych (OCP) w osadach dennych ujęcia Odry*, Przegląd Geologiczny, vol. 51, nr 10, 2003, s. 835–840.
15. Plaza-Bolaños P., Garrido Frenich A., Martínez Vidal J.L., *Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends*, J Chromatogr 1217, 41, 2010, s. 6303–6326.
16. *Raport. Stan środowiska w Polsce w latach 1996–2001*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2003, s. 133–140.
17. Rosińska A., Dąbrowska L., *PCB i metale ciężkie w wodzie i osadach dennych zbiornika Kozłowa Góra*, ARCHIVES OF ENVIRONMENTAL PROTECTION, vol. 37, no. 4, pp. 2011, s. 61–72.
18. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony* (Dz.U z 2002 r. Nr 55, poz. 498).

19. Satora S., Chmielowski K., Milijanović E., *Wykorzystanie wód rzeki San do zaopatrzenia w wodę do celów komunalnych wybranych aglomeracji miejskich*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, nr 6, 2009, s. 15–26.
20. Siebielska I., *Degradacja WWA i PCB w procesach biologicznej przeróbki wybranych odpadów biodegradowalnych*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2013, s. 39–42.
21. Smolik E., *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)*, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Sosnowiec 2001, s. 79–86.
22. Trojanowska M., Świetlik R., *Ocena ryzyka nowotworowego związanego z narażeniem inhalacyjnym na benzo(a)piren w wybranych miastach Polski*, Medycyna Środowiska, 16(2), 2013, s. 14–22.
23. Welling P., Kaandrop B., *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in edible vegetable oils by liquid chromatography and programmed fluorescence detection. Comparison off caffeine complexation and XAD - 2 chromatography sample clean-up*, Z Lebensm, Unters. Forsch, 183, 1986, s. 111–115.
24. Włodarczyk-Makuła M., Wiśniowska E., Janosz-Rajczyk M., *Oznaczanie WWA w surowych osadach ściekowych*, Mikroczyszczczenia w środowisku człowieka, M. Janosz-Rajczyk (red.), materiały konferencyjne, Częstochowa 2003.

Bibliografia uzupełniająca

25. <http://ekoinfonet.gios.gov.pl> (dostęp: 11.05.2015).
26. <http://encyklopedia.pwn.pl> (dostęp: 11.05.2015).
27. <http://wios.rzeszow.pl> (dostęp: 11.05.2015).