DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)070 2013;7(2)

Agnieszka BARAN[1] i Marek TARNAWSKI[2]

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH ORAZ TOKSYCZNOŚĆ OSADÓW DENNYCH ZBIORNIKA W ZESŁAWICACH[*]

THE CONTENT OF HEAVY METALS AND TOXICITY OF BOTTOM SEDIMENTS IN THE RESERVOIR ZESLAWICE

Abstrakt: Celem badań była ocena zawartości metali ciężkich oraz toksyczności osadów dennych zbiornika w Zesławicach (województwo małopolskie). Toksyczność osadów dennych badano z wykorzystaniem testu Phytotoxkit™. Badane osady denne charakteryzowały się niską toksyczności wobec roślin testowych. Rośliną, która najsilniej reagowała na substancje chemiczne zawarte w osadach dennych, było *Sorghum saccharatum*. Osady denne zaliczono do klasy II - osady miernie zanieczyszczone metalami ciężkim.

Słowa kluczowe: osady denne, toksyczność, Phytotoxkit™, metale ciężkie

Osady denne są integralną część środowiska wodnego. Pełnią ważną rolę w obiegu biogeochemicznym pierwiastków, są miejscem depozycji i chemicznych przemian wielu związków dostających się do wód oraz stanowią środowisko życia organizmów wodnych. Struktura osadów sprawia, że stanowią one naturalny geosorbent, w którym akukumulują się zanieczyszczenia wprowadzane do środowiska wodnego [1]. Pomiędzy tonią wodną a osadem ustala się stan równowagi, który w wyniku procesów naturalnych i antropogenicznych może ulegać zachwianiu i prowadzić do uwolnienia zdeponowanych wcześniej substancji chemicznych, co może ograniczać lub uniemożliwić wykorzystanie wody w gospodarce komunalnej, rolnictwie i przemyśle [2]. Skład chemiczny osadów gromadzących się w małych zbiornikach jest wypadkową działania wielu czynników. Wśród nich ważną rolę odgrywają: budowa litologiczna zlewni, rodzaj pokrywy glebowej i ukształtowanie terenu, warunki klimatyczne oraz wewnętrzne czynniki panujące w zbiorniku [3]. W obszarach zurbanizowanych skład chemiczny osadów zależy od różnych form antropopresji, są to: zrzuty ścieków przemysłowych i komunalnych, wycieki ze składowisk odpadów, zanieczyszczenia pyłowe i gazowe atmosfery. Osady, kumulując substancje dostające się do zbiornika, stanowią tym samym ważne źródło informacji o stopniu antropopresji środowiska wodnego.

Oprócz badania składu chemicznego osadów, użytecznym narzędziem, którego zastosowanie umożliwia pełniejszą ocenę zagrożenia wynikającego z obecności substancji chemicznych w osadach dennych, ich biodostępność i interakcji, są biotesty [4]. Wielu autorów podkreśla, że badania toksyczności stanowią dobre uzupełnienie badań chemicznych w procedurach oceny jakości osadów dennych i ryzyka środowiskowego wynikającego z obecności w nich substancji chemicznych [5].

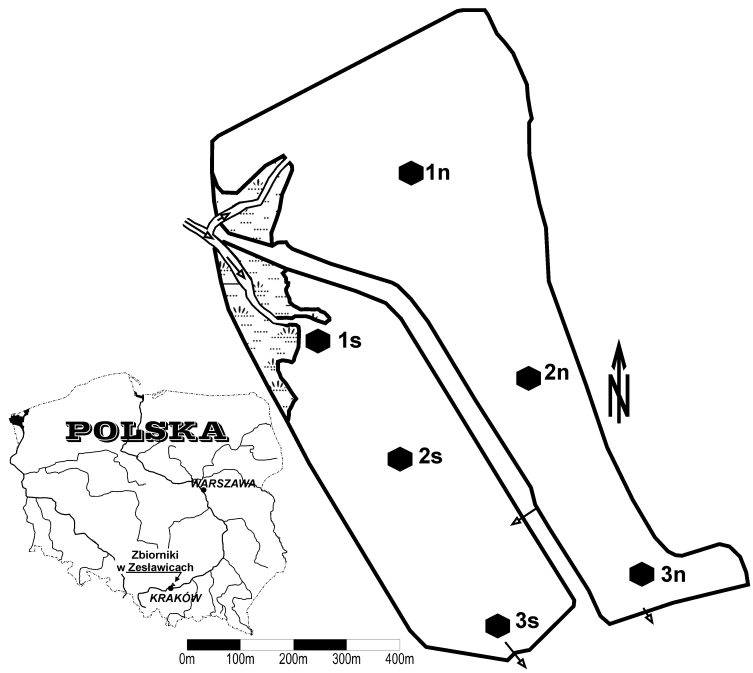
Celem badań była ocena zawartości metali ciężkich oraz toksyczności osadów dennych zbiornika w Zesławicach (województwo małopolskie).

[1] Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 43 41, email: Agnieszka.Baran@ur.krakow.pl
[2] Katedra Inżynierii Wodnej i Geotechniki, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, tel. 12 662 40 52, email: rmtarnaw@cyf-kr.edu.pl
[*] Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

Materiał i metodyka

Charakterystyka zbiornika i pobór próbek osadów

Zespół zbiorników retencyjnych zlokalizowany jest w miejscowości Zesławice na granicy z dzielnicą Nowa Huta miasta Krakowa (rys. 1). Płynąca z Wyżyny Miechowskiej i uchodząca do Wisły w Krakowie, rzeka Dłubnia została spiętrzona w latach 1964-66 wybudowaną zaporą ziemną. Powierzchnia zlewni rzeki Dłubni do zapory w Zesławicach, znajdującej się w 8,7 km biegu rzeki, wynosi 218,1 km^2. Zbiornik o powierzchni zalewu 9,50 ha i maksymalnej głębokość 3,5 m może zgromadzić 228 tys. m^3 wody.



Rys. 1. Miejsca poboru osadów dennych (1s, 2s, 3s - stary zbiornika, 1n, 2n, 3n - nowy zbiornik)
Fig. 1. Bottom sediments' sampling sites (1s, 2s, 3s - old reservoir, 1n, 2n, 3n - new reservoir)

W 1987 r. na lewym brzegu dobudowano dodatkowy „nowy" zbiornik, który podczas prowadzenia prac odmuleniowych w 1988 roku przejął częściowo funkcje zbiornika „starego". Zbiornik „stary" w trakcie 22-letniej eksploatacji został zamulony w ponad 61% [6]. Od zakończenia prac funkcjonują dwa zbiorniki, co wpływa na tempo zamulania, gdyż kolejne 21 lat pracy zbiornika spowodowało utratę pojemności o niespełna 43% [6]. Zbiornik „nowy" ma pojemność 198 tys. m^3 przy powierzchni zalewu 11,3 ha i średniej głębokości 1,7 m. Zasilanie zbiorników następuje z węzła wodnego - małego jazu zlokalizowanego w cofce zbiornika „starego", gdzie kanałem rurowym ujmowana jest woda do zbiornika „nowego". Zlewnia Dłubni jest zlewnią o przewadze użytkowania rolniczego z niewielką ilością zakładów rzemieślniczych. Funkcje zbiorników zostały

ograniczone, obecnie zbiorniki to obiekty wędkarskie i cenne ostoje dla ptactwa. Funkcja retencji przeciwpowodziowej jest znacznie ograniczona. Materiały dotyczące zbiorników w Zesławicach można odnaleźć w pracach: Madeyski i in. [7] Michalec, Tarnawski [8], Tarnawski, Słowik-Opoka [9], Tarnawski [3].

Próbki osadów dennych pobierano wg założonego arbitralnego schematu lokalizacji punktów poboru (rys. 1), bazując na wcześniejszych wynikach badań [2, 10, 11]. Próbki pobrane były za pomocą pobieraka Ekmana z 5 punktów wokół wyznaczonej lokalizacji poboru, próbki następnie wymieszano. Pobierano wierzchnią warstwę osadu od 0-0,15 m. Osad był transportowany do laboratorium w propylenowych pojemnikach, a następnie zamrożony. Pobrano po 3 próbki z każdego zbiornika, po 1 z poszczególnych charakterystycznych stref: wlotowej, środkowej i przyzaporowej.

Analizy chemiczne

W osadach dennych oznaczono całkowitą zawartość metali ciężkich (Zn, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni). W celu określenia całkowitej zawartości metali próbki osadów dennych roztwarzano w mieszaninach kwasów HNO_3 i $HClO_3$ (3 : 2). W uzyskanych przesączach zawartość metali oznaczano metodą ICP-OES z użyciem aparatu Optima 7300 DV firmy Perkin Elmer.

Toksyczność osadów dennych - Phytotoxkit™

Toksyczność osadów dennych badano z użyciem testu Phytotoxkit™. W teście tym do pomiaru toksyczności próbek wykorzystuje się trzy rośliny: *Sorghum saccharatum*, *Lepidium sativum* i *Sinapis alba*. Mierzonymi parametrami są kiełkowanie nasion roślin testowych oraz długość ich korzeni. Test przeprowadzono wg standardowej procedury podanej prze producenta [12]. Próbki osadów dennych umieszczono na płytkach testowych i następnie zwilżano je wodą destylowaną do maksymalnej pojemności wodnej. Napełnione płytki testowe osadami dennymi i odpowiednio nawilżone przykrywano papierowym filtrem i wysiano nasiona roślin testowych w ilości 10 sztuk na płytkę. Tak przygotowane płytki inkubowano w pozycji pionowej w temperaturze 25°C w ciemności przez 72 godz. Po tym czasie wykonano rejestrację obrazu z użyciem aparatu cyfrowego, a do pomiarów długości korzeni zastosowano program analizy obrazu Image Tools. Całość doświadczenia przeprowadzono w 3 powtórzeniach, dla każdej z badanej kombinacji (osad - roślina). Procentowe zahamowanie kiełkowania (*IG*) i wzrostu korzeni (*IR*) roślin testowych obliczono wg następującej formuły:

$$IG \text{ lub } IR = [(A - B)/A] \cdot 100$$

gdzie *A* to średnia dla kiełkowania nasion lub wzrostu korzeni w kontroli, natomiast *B* to średnia dla kiełkowania nasion lub wzrostu korzeni roślin w badanych osadach dennych.

Wyniki

Zawartość metali ciężkich w osadach dennych wahała się od 128,2 do 171,3 mg Zn; od 0,5 do 1,3 mg Cd; od 37,8 do 51,1 mg Pb; od 10,4 do 21,6 mg Ni, od 31,7 do 50 mg Cu oraz od 18,1 do 27,6 mg $Cr \cdot kg^{-1}$ s.m. (tab. 1).

Tabela 1

Zawartość metali ciężkich w osadach dennych

Table 1

Content of heavy metal in bottom sediment

Punkt Sampling sites		Zn	*SD**	Cd	*SD*	Pb	*SD*	Ni	*SD*	Cu	*SD*	Cr	*SD*
Zbiornik stary	1s	131,3	18,1	0,7	0,2	51,1	5,5	14,2	3,2	46,7	4,3	18,9	4,7
	2s	128,2	12,7	0,8	0,3	37,8	10,6	13,1	2,4	31,7	8,6	18,7	4,9
	3s	128,5	4,1	1,3	0,4	48,9	1,0	13,8	1,1	46,1	3,5	18,1	1,5
Zbiornik nowy	1n	137,1	10,1	0,5	0,2	50,3	6,7	10,4	7,5	39,2	1,5	19,5	2,2
	2n	140,3	913	1,2	0,3	48,9	5,5	16,6	3,3	46,1	8,6	21,9	4,9
	3n	171,3	11,1	1,1	0,2	56,4	6,8	21,6	1,9	50,0	4,7	27,6	2,8
V%		12	-	31	-	12	-	26	-	15	-	17	-

*SD - odchylenie standardowe/standard deviation

Największą zawartość Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, Cr w osadach dennych oznaczono w punkcie 3n, a Cd w punkcie 3s, najmniejszą w punktach 2s (Zn, Pb, Cu), 3s (Cr, Cd) oraz 1n (Ni). Osady denne pobrane ze zbiornika starego miały większą o 1 do 1,2 razy zawartość metali niż osady pobrane ze zbiornika nowego (tab. 1). Jedynie zawartość kadmu była na takim samym poziomie w obu zbiornikach.

W badaniach stwierdzono małe zróżnicowanie zawartości metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Zesłowice. Wyliczone współczynniki zmienności (*CV*) dla poszczególnych metali kształtowały się następująco: Zn - 12%, Cd - 31%, Pb - 12%, Cu - 15%, Ni - 26% oraz Cr - 17%. Niskie wartość współczynnika zmienności poniżej 50% mogą świadczyć o naturalnej zawartości metali ciężkich w osadach, natomiast wartości *CV* powyżej 50% wskazują na antropogeniczne ich źródło [13]. Według tego kryterium zawartość metali w osadach była generalnie na poziomie zawartości naturalnej. Ocenę zanieczyszczenia osadów dennych metalami ciężkimi oparto o geochemiczne klasy czystości osadów dennych opracowane przez Bojakowską [14]. Według tego kryterium, 100% pobranych próbek osadów zaliczono do klasy II, tj. osad miernie zanieczyszczony [14], szczególnie ze względu na zawartości miedzi, ołowiu oraz kadmu. Zawartość metali oceniono również przy wykorzystaniu Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony [15]. Zgodnie z tym kryterium, osady nie były zanieczyszone metalami ciężkimi.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki oceny toksyczności osadów dennych. Wpływ osadów dennych na reakcję organizmów testowych zależał zarówno od miejsca pobrania próbki, jak i badanej reakcji testowej. Zahamowanie kiełkowania nasion roślin testowych wyniosło od –6 do 21% (*Lepidium sativum*), od 0 do 12% (*Sinapis alba*), 0 do 17% (*Sorghum saccharatum*). Rośliną, u której zaobserwowano największą inhibicję kiełkowania, była *Sinapis alba*, a najmniejszą u *Lepidium sativum*. Kiełkowanie roślin testowych było w największym stopniu zahamowane w osadach dennych pobranych w punktach 2n i 3n oraz w punkcie 1s. Procentowe zahamowanie wzrostu korzeni roślin testowych wyniosło od –2 do 17% u *Lepidium sativum*, od –23 do 9% u *Sinapis alba* oraz 0 do 17% u *Sorghum saccharatum*. Największą inhibicję wzrostu korzeni wykazano dla

Sorghum saccharatum, a najmniejszą dla *Sinapis alba*. Wzrost korzeni roślin był w największy stopniu zahamowany w osadach pobranych w punkcie 1s oraz 1n.

Tabela 2

Toksyczność osadów dennych wobec roślin testowych

Table 2

Toxicity of bottom sediment for test plants

Punkt Sampling sites		Inhibicja kiełkowania [%] Germination inhibition [%]			Inhibicja wzrostu korzeni [%] Roots growth inhibition [%]		
		Ls[1]	Sa	Ss	Ls	Sa	Ss
Zbiornik stary	1s	–6	12	10	16	9	27
	2s	–7	3	3	–1	–22	–3
	3s	–5	10	0	2	–7	–13
Zbiornik nowy	1n	–6	3	0	17	4	11
	2n	21	10	7	–2	–13	–2
	3n	8	0	17	1	–23	–16

[1] Ls - *Lepidium sativum,* Sa - *Sinapis alba*, Ss - *Sorghum saccharatum*

W licznych badaniach stwierdzono, że procentowy efekt toksycznych $PE < 20\%$ świadczy o braku istotnego efektu toksycznego, próbka jest nietoksyczna, gdy procentowy efekt toksyczny mieści się pomiędzy $20\% \leq PE < 50\%$, uważa się próbkę za niskotoksyczną. Za toksyczne uznaje się próbki, których procentowy efekt toksyczny mieści w granicach $50\% \leq PE < 100\%$ [4, 16]. W badaniach wykazano, że większość badanych próbek osadów dennych (2s, 3s, 1n, 3n) była nietoksyczna. Dwie próbki osadów dennych (1s, 2n) były niskotoksyczne. Uzyskane wyniki można tłumaczyć tym, że na obszarze zlewni rzeki Dłubni brak jest dużych zakładów przemysłowych, istnieją tylko niewielkie zakłady rzemieślnicze, niestanowiące zagrożenia dla wód rzeki. Chemiczne i biologiczne zanieczyszczenia wody mogą być efektem nielegalnych zrzutów ścieków z gospodarstw lub spływających z pól uprawnych źle stosowanych nawozów sztucznych. Gromadzenie w zbiorniku zwłaszcza związków azotu i fosforu prowadzi do intensyfikacji zjawiska eutrofizacji zalewu [3, 11], co mogło wpłynąć na intensywny wzrost korzeni roślin w zastosowanym teście.

W badaniach wielu autorów wykazano przydatność testu Phytotoxkit™ w ocenie toksyczności osadów dennych [5, 17-21]. Oceniając czułość zastosowanych roślin w teście, stwierdzono, że najwięcej reakcji toksycznych odnotowano wobec *Sorghum saccharatum.* Otrzymane wyniki są zgodne z badaniami innych autorów, m.in. Czerniawska-Kusza i in. [17], Czerniawska-Kusza, Kusza [18], Mamindy-Pajany i in. [5]. W wielu badaniach wykazano, że wzrostu korzeni jest czulszym parametrem oceny toksyczności metali ciężkich, kompostów, osadów ściekowych niż kiełkowanie [22-24]. Przeprowadzone badania nie potwierdziły powyższej zależności, ponieważ osady denne w większym stopniu wpłynęły na inhibicję kiełkowania niż na inhibicję wzrostu korzeni wszystkich roślin testowych (tab. 2). W badaniach Trojanowskiej [19] stwierdzono wysoką toksyczność osadów dennych wyrażoną zarówno inhibicją kiełkowania, jak i inhibicją wzrostu korzeni roślin.

Podsumowując, w celu identyfikacji stopnia zanieczyszczenia osadów dennych istotne jest przeprowadzenie, obok analiz chemicznych, również oceny ekotoksyczności osadów

z zastosowaniem biotestów jako biosensorów zmian w ekosystemach wodnych. W niniejszych badaniach przyjęto za cel ocenę toksyczności osadów dennych przy pomocy biotestu Phytotoxkit™. Specyfika testu pomija niepraktyczne i pracochłonne czynności związane z kiełkującymi nasionami występujące w wielu oznaczeniach fitotoksyczności, jak również umożliwia bezpośredni pomiar długości korzeni i pędów w specjalnych pojemnikach testowych metodą analizy obrazu. Biotesty z wykorzystaniem szybko kiełkujących nasion wybranych gatunków roślin mogą stanowić wartościowe uzupełnienie, a nawet alternatywę dla klasycznych analiz instrumentalnych. Łatwość przeprowadzania testów typu „toxkit" oraz ich uniwersalność przemawiają za ich stosowaniem w badaniach środowiskowych.

Wnioski

1. Osady denne zaliczono do klasy II - osady miernie zanieczyszczone metalami ciężkim.
2. Badane osady denne charakteryzowały się niską toksyczności wobec roślin testowych.
3. Rośliną, która najsilniej reagowała na substancje chemiczne zawarte w osadach dennych, było *Sorghum saccharatum*.
4. Wykazano, że zastosowany biotest jest stosunkowo dobrą metodą do oceny toksyczności osadów dennych i może stanowić wartościowe uzupełnienie metod fizykochemicznych.

Podziękowania

Projekt realizowany w ramach dotacji celowej na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych, służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich UR finansowanych w trybie konkursowym w 2012 roku. Nr tematu 4117.

Literatura

[1] Förstner U, Salomons W. J Soil Sediment. 2010;10:1440-1452. DOI: 10.1007/s11368-010-0310-7.
[2] Jasiewicz C, Baran A. J Elementol. 2006;11(3):367-377.
[3] Tarnawski M. Inż Ekologiczna. 2012;31:119-128.
[4] Mankiewicz-Boczek J, Nałecz-Jawecki G, Drobniewska A, Kaza M, Sumorok B, Izydorczyk K, et al. Ecotoxicol Environ Saf. 2008;71:830-836. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2008.02.023.
[5] Mamindy-Pajany Y, Hamer B, Romeo M, Geret F, Galgani F, Durmisi E, et al. Chemosphere. 2011;44:1986-1994. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.005.
[6] Michalec B. Określenie żywotności małych zbiorników wodnych. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. 2012;3(4):119-129.
[7] Madeyski M, Tarnawski M, Jasiewicz C, Baran A. Arch Environ Prot. 2009;35(3):47-59.
[8] Michalec B, Tarnawski M. Arch Environ Protect. 2009;35(3):73-85.
[9] Tarnawski M, Słowik-Opoka E. Zesz Nauk AR w Krakowie, ser. Inż Środ. 2002;393:259-266.
[10] Michalec B. Tarnawski M. Environ Protect Eng. 2008;34(3):117-124.
[11] Tarnawski M. Environ Protect Nat Resour. 2009;38:372-379.
[12] Phytotoxkit™. Seed germination and early growth microbiotest with higher plants. Standard Operational Procedure. Nazareth, Belgium, MicroBioTest Inc, 2004;24.
[13] Han Y, Du P, Cao J, Posmentier ES. Sci Tot Environ. 2006;355:176-186. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.02.026
[14] Bojakowska I. Przegląd Geolog. 2001;49(3):213-219.
[15] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. DzU Nr 55, poz. 498.

[16] Persoone G, Marsalek B, Blinova I, Törökne A, Zarina D, Manusadzianas L, et al. Environ Toxicol. 2003;18(6):395-402. DOI: 10.1002/tox.10141.
[17] Czerniawska-Kusza I, Cieleszczuk T, Kusza G, Cicho A. Environ Toxicol. 2006;21:367-372. DOI 10.1002/tox.20189.
[18] Czerniawska-Kusza I, Kusza G. Environ Mont Assess. 2011;179:113-121. DOI: 10.1007/s10661-10-1722-y.
[19] Trojanowska A. Limnological Review. 2010;10(3-4):173-180. DOI: 10.2478/v10194-011-0020-6.
[20] Bedell J-P, Briant A, Delolme C, Perrodin Y. Chemosphere. 2003;50(3):393-402. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00600-8.
[21] Devesa-Rey R, Moldes AB, Diaz-Fierros F, Barral MT. Bull Environ Contam Toxicol. 2008;80:225-230. DOI 10.1007/s00128-007-9350-0.
[22] An YJ. Environ Pollut. 2004;127:21-26. DOI: 10.1016/S0269-7491(03)00263-X.
[23] Baran A. Pol J Environ Stud. 2013;22(1):77-83.
[24] Oleszczuk P. Waste Manage. 2008;28:1645-1653. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.06.016.

THE CONTENT OF HEAVY METALS AND TOXICITY OF BOTTOM SEDIMENTS IN THE RESERVOIR ZESLAWICE

[1] Department of Agricultural and Environmental Chemistry, [2] Department of Water Engineering and Geotechnics
University of Agriculture in Krakow, Kraków

Abstract: The aim of the study was estimate the content of heavy metals and toxicity of bottom sediments in the reservoir Zeslawice (Malopolska Region). Toxicity of sediments was studied using a test Phytotoxkit^{TM}. Bottom sediments were characterized by low toxicity or the test plants. Among the plant species, *S. saccharatum* appears as the most sensitive plant species. Bottom sediment samples was classified into class II, *ie* sediments moderately polluted by heavy metals.

Keywords: bottom sediment, toxicity, Phytotoxkit^{TM}, heavy metals