

UNIwersytet Łódzki  
Wydział Biologii i Ochrony Środowiska  
Studium Doktoranckie Ekologii i Ochrony Środowiska

**MAGDALENA URBANIAK**

**ANALIZA PORÓWNAWCZA ZAWARTOŚCI  
DIOKSYN I ZWIĄZKÓW DIOKSYNOPODOBNYCH  
W ZBIORNIKACH ZAPOROWYCH  
O RÓŻNYCH FORMACH ANTROPOPRESJI**

**PRACA DOKTORSKA**

WYKONANA W

- KATEDRZE EKOLOGII STOSOWANEJ UNIwersytetu Łódzkiego,
- MIĘDZYNARODOWYM INSTYTUCIE POLSKIEJ AKADEMII NAUK  
EUROPEJSKIM REGIONALNYM CENTRUM EKOHYDROLOGII  
POD AUSPICJAMI UNESCO
- INSTYTUCIE MEDYCyny PRACY IM. DR J. NOFERA

POD KIERUNKIEM

**PROF. DR HAB. MACIEJA ZALEWSKIEGO**

PRACA DOFINANSOWANA PRZEZ:

PROJEKT KOMISJI EUROPEJSKIEJ SWITCH (6 FP EU, GOCE 018530)  
PROJEKT MINISTERSTWA NAUKI I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO NR 2 PO4G 088 30  
ORAZ  
PROJEKT EFS GRRI-D

**Łódź 2009**

# SPIS TREŚCI

	<b>WYKAZ SKRÓTÓW</b>	6
1.	<b>WSTĘP</b>	8
1.1.	<b>WPROWADZENIE</b>	8
1.2.	<b>BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE PCDD, PCDF I PCB</b>	11
1.3.	<b>ŹRÓDŁA PCDD, PCDF I PCB</b>	15
1.4.	<b>PCDD, PCDF I PCB W ŚRODOWISKU</b>	19
1.4.1.	Dystrybucja PCDD, PCDF i PCB w ekosystemach wodnych	19
1.4.2.	Trwałość PCDD, PCDF i PCB w środowisku	22
1.5.	<b>TOKSYCZNOŚĆ I ZAGROŻENIE DLA EKOSYSTEMÓW</b>	24
1.6.	<b>ZBIORNIKI ZAPOROWE JAKO EKOSYSTEMY SZCZEGÓLNIE NARAŻONE NA ZANIECZYSZCZENIA ZWIĄZKAMI PCDD, PCDF I PCB</b>	28
1.7.	<b>HIPOTEZA BADAWCZA I CELE PRACY</b>	29
2.	<b>TEREN BADAŃ</b>	31
	<b>UZASADNIENIE WYBORU TERENU BADAŃ</b>	31
	<b>ZBIORNIKI NA RZECE SOKOŁÓWCE</b>	31
	Charakterystyka ogólna rzeki Sokołówki	32
	Charakterystyka meteorologiczna obszaru zlewni rzeki Sokołówki	37
	Charakterystyka miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce	39
	Julianów Górny	39
	Julianów Dolny	39
	Zbiornik Zgierska	39
	Zbiornik Teresa	39
	Zbiornik Pabianka	40
	Opis stanowisk poboru prób	40
	<b>ZBIORNIK WŁOCLAWSKI</b>	42
	Charakterystyka ogólna Zbiornika Włocławskiego	42
	Opis stanowisk poboru prób	43
	<b>ZBIORNIK JEZIORSKO</b>	45
	Charakterystyka ogólna Zbiornika Jeziorsko	45
	Opis stanowisk poboru prób	49
	<b>ZBIORNIK SULEJOWSKI</b>	50
	Charakterystyka ogólna Zbiornika Sulejowskiego	50
	Opis stanowisk poboru prób	52
	<b>2.6. ZBIORNIK BARYCZ</b>	54
	2.6.1. Charakterystyka ogólna Zbiornika Barycz	54
	2.6.2. Opis stanowisk poboru prób	55
3.	<b>MATERIAŁY I METODY</b>	57
3.1.	<b>OSADY DENNE</b>	58
3.1.1.	Pobór i wstępne przygotowanie prób osadów dennych	58
3.1.1.1.	Liofilizacja i homogenizacja	58
3.1.1.2.	Pomiar zawartości substancji organicznych	59
3.1.2.	Metody analiz	59
3.1.2.1.	Przygotowanie prób do analiz laboratoryjnych	59
3.1.2.2.	Ekstrakcja	60
3.1.2.3.	Oczyszczanie	61
3.1.2.4.	Zatężanie	62
3.1.3.	Rozdział chromatograficzny metodą HRGC/HRMS	63
3.1.3.1.	Identyfikacja i oznaczanie ilościowe związków	65
3.2.	<b>WODA</b>	66
3.2.1.	Pobór i wstępne przygotowanie prób wody	66
3.2.2.	Ekstrakcja	66
3.3.	<b>OCENA TOKSYCZNOŚCI</b>	67
3.3.1.	Obliczanie poziomu toksyczności próby	68
3.4.	<b>KONTROLA I ZAPEWNIENIE JAKOŚCI UZYSKIWANYCH WYNIKÓW</b>	69
3.5.	<b>ZESTAWIENIE KOLEJNYCH ETAPÓW POSTĘPOWANIA ANALITYCZNEGO</b>	71
3.6.	<b>ANALIZA STATYSTYCZNA</b>	72
4.	<b>WYNIKI</b>	73
	<b>KASKADA MIEJSKICH ZBIORNIKÓW MAŁEJ RETENCJI</b>	74

Zawartość materii organicznej w osadach dennych wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce	74
Zróźnicowanie PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce	75
Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w kaskadzie miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce	80
Zawartość związków PCDD, PCDF w próbach wody z kaskady miejskich zbiorników małej retencji i rzeki Sokołówki	87
<b>ZBIORNIKI ZAPOROWE O ROLNICZO-LEŚNYM CHRAKTERZE ZLEWNI</b>	91
<b>ZBIORNIK WŁOCŁAWSKI</b>	91
Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego	91
4.2.1.2. Zróźnicowanie przestrzenne zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego	92
4.2.1.3. Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiornika Włocławskiego	95
<b>ZBIORNIK JEZIORSKO</b>	100
4.2.2.1. Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko	100
4.2.2.2. Zróźnicowanie przestrzenne zawartości PCDD/PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko	101
4.2.2.3. Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiornika Jeziorsko	104
<b>ZBIORNIK SULEJOWSKI</b>	109
4.2.3.1. Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Sulejowskiego	109
4.2.3.2. Zróźnicowanie przestrzenne zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Sulejowskiego	110
4.2.3.3. Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiornika Sulejowskiego	114
<b>ZBIORNIK BARYCZ</b>	120
4.2.4.1. Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Barycz	120
4.2.4.2. Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiornika Barycz	121
<b>ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB W OSADACH DENNYCH OD INTENSYWNOŚCI I FORM UŻYTKOWANIA ZLEWNI</b>	125
<b>ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB W OSADACH DENNYCH OD WIELKOŚCI ZLEWNI</b>	130
<b>ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB W OSADACH DENNYCH OD CZASU RETENCJI WODY W ZBIORNIKU</b>	133
<b>4.6. STAN ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW DENNYCH BADANYCH ZBIORNIKÓW</b>	135
<b>5. DYSKUSJA</b>	137
<b>KASKADA MIEJSKICH ZBIORNIKÓW MAŁEJ RETENCJI NA RZECIE SOKOŁÓWCE</b>	138
Stężenia i źródła PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce	141
Zróźnicowanie przestrzenne PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce	151
Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w miejskich zbiornikach małej retencji na rzece Sokołówce	154
<b>ZBIORNIKI ZAPOROWE O ROLNICZO-LEŚNYM CHRAKTERZE ZLEWNI</b>	163
Stężenia, źródła i zróźnicowanie przestrzenne PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiorników o rolniczo-leśnym charakterze zlewni	163
Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiorników o rolniczo-leśnym charakterze zlewni	169
<b>WPLYW FORM INTENSYWNOŚCI UŻYTKOWANIA ZLEWNI NA STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB ORAZ POZIOM TOKSYCZNOŚCI PRÓB OSADÓW DENNYCH</b>	172
<b>WPLYW WIELKOŚCI ZLEWNI NA STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB ORAZ POZIOM</b>	176

<b>TOKSYCZNOŚCI PRÓB OSADÓW DENNYCH</b>	
<b>WPŁYW CZASU RETENCJI WODY W ZBIORNIKU NA STĘŻENIA PCDD, PCDF</b>	
<b>I DL-PCB ORAZ POZIOM TOKSYCZNOŚCI PRÓB OSADÓW DENNYCH</b>	177
<b>OSZACOWANIE STANU ZANIECZYSZCZENIA OSADOPW DENNYCH BADANYCH ZBIORNIKÓW W</b>	
<b>ŚWIETELE NORM PRAWNYCH</b>	179
<b>5.7. MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PROCESÓW FITOTECHNOLOGICZNYCH DLA</b>	
<b>POPRAWY JAKOŚCI ZBIORNIKÓW ZAPOROWYCH ZANIECZYSZCZONYCH PCDD,</b>	
<b>PCDF I DL-PCB</b>	182
<b>5.8. MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PROCESÓW EKOHYDROLOGICZNYCH DLA POPRAWY</b>	
<b>JAKOŚCI ZBIORNIKÓW ZAPOROWYCH ZANIECZYSZCZONYCH PCDD, PCDF</b>	
<b>I DL-PCB</b>	188
Potencjalne działania ograniczające dopływ PCDD, PCDF i dl-PCB do	
zbiorników zaporowych	188
<b>5.9. OKREŚLENIE KIERUNKU DALSZYCH BADAŃ</b>	191
<b>5.8. OKREŚLENIE DZIAŁAŃ MOGĄCYCH PROWADZIĆ DO POPRAWY JAKOŚCI</b>	
<b>ZBIORNIKÓW ZAPOROWYCH ZANIECZYSZCZONYCH ZWIĄKAMI PCDD, PCDF</b>	
<b>I DL-PCB</b>	176
<b>6. WNIOSKI</b>	193
<b>7. PODZIĘKOWANIA</b>	194
<b>8. LITERATURA</b>	196
<b>9A. ZAŁĄCZNIKI</b>	217
<b>9B. ZAŁĄCZNIKI OPCJONALNE</b>	239
<b>10. WYKAZ PUBLIKACJI AUTORA</b>	255

## WYKAZ SKRÓTÓW

<b>2,4,5-T</b>	kwask 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy
<b>ADI</b>	Dzienna Dawka Akceptowalna
<b>Ah-receptor</b>	cytozolowy aryłowęglowodorowy receptor białkowy
<b>ASE</b>	przyspieszona ekstrakcja rozpuszczalnikami ( <i>ang.</i> Accelerated Solvent Extraction)
<b>BSAF</b>	współczynnik akumulacji biota- sedymenty ( <i>ang.</i> Biota-Sediment Accumulation Factor )
<b>BMF</b>	współczynniki biomagnifikacji ( <i>ang.</i> BioMagnification Factor)
<b>CIL EDF-5999</b>	wzorec wewnętrzny dodawany przed analizą chromatograficzną
<b>CIL EDF-9999 CS1-CS5</b>	zestaw wzorców do kalibracji
<b>DB-5MS</b>	kolumna chromatograficzna
<b>dl-PCB</b>	dioksynopodobne polichlorowane bifenyle ( <i>ang.</i> dioxin-like PCB)
<b>EC-5370</b>	wzorec wewnętrzny dodawany przed analizą chromatograficzną;
<b>EC-5372</b>	wzorec związków znaczonych izotopem węglem <sup>13</sup> C zawierający 12 kongenerów dl-PCB
<b>EC-5380 CS1-CS6</b>	zestaw wzorców do kalibracji
<b>EDF-8999</b>	wzorec związków znaczonych izotopem węglem <sup>13</sup> C zawierający 17 kongenerów PCDD/PCDF
<b>HpCDD</b>	heptachlorodibenzo- <i>para</i> -dioksyna
<b>HxCDF</b>	heksachlorodibenzofuran
<b>HpCDF</b>	heptachlorodibenzofuran
<b>HRGC/HRMS</b>	wysokosprawna chromatografia gazowa sprzężona w wysokorozdzielczą spektrometrią mas
<b>HxCDD</b>	heksachlorodibenzo- <i>para</i> -dioksyna
<b>IARC</b>	Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem ( <i>ang.</i> International Agency for Research on Cancer)
<b>KES UŁ</b>	Katedra Ekologii Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego
<b>K<sub>ow</sub></b>	współczynnik podziału oktanol-woda
<b>MI PAN ERCE</b>	Międzynarodowy Instytut Polskiej Akademii Nauk – Europejskie Regionalne Centrum Ekohydrologii p/a UNESCO
<b>NOEL</b>	dzienna dawka bezobjawowa ( <i>ang.</i> NO Effect Level)
<b>NDS</b>	największe dopuszczalne stężenie
<b>J1</b>	stanowisko Nowy Duninów na Zbiorniku Włocławskim
<b>J2</b>	stanowisko Nowy Duninów na Zbiorniku Włocławskim
<b>LD<sub>50</sub></b>	dawka substancji toksycznej, obliczana w miligramach na kilogram masy ciała, potrzebna do uśmiercenia 50% badanej populacji ( <i>ang.</i> Lethal Dose, 50%)
<b>OCDD</b>	oktachlorodibenzo- <i>para</i> -dioksyna
<b>OCDF</b>	oktachlorodibenzofuran
<b>ONZ</b>	Organizacja Narodów Zjednoczonych
<b>PAH</b>	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne ( <i>ang.</i> Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

<b>PCB</b>	polichlorowane bifenyle
<b>PCDD</b>	polichlorowane dibenzo- <i>para</i> -dioksyny
<b>PCDF</b>	polichlorowane dibenzofurany
<b>PeCDD</b>	pentachlorodibenzo- <i>para</i> -dioksyna
<b>PEL</b>	poziom prawdopodobnego wystąpienia skutków ( <i>ang.</i> Probable Effects Level)
<b>PeCDF</b>	pentachlorodibenzofuran
<b>Q max</b>	przepływ maksymalny z wielolecia [m <sup>3</sup> /s]
<b>Q min</b>	przepływ minimalny z wielolecia [m <sup>3</sup> /s]
<b>Q</b>	przepływ średni z wielolecia [m <sup>3</sup> /s]
<b>S1</b>	stanowisko Zarzęcin na Zbiorniku Sulejowskim
<b>S2</b>	stanowisko Bronisławów na Zbiorniku Sulejowskim
<b>S3</b>	stanowisko Tresta na Zbiorniku Sulejowskim
<b>SJD</b>	Julianów Dolny
<b>SJG</b>	Julianów Górny
<b>SZP</b>	Zbiornik Pabianka
<b>SZT</b>	Zbiornik Teresa
<b>SZZ</b>	Zbiornik Zgierska
<b>T<sub>1/2</sub></b>	okres półrozpadu
<b>TCDD</b>	tetrachlorodibenzo- <i>para</i> -dioksyna
<b>TCDF</b>	tetrachlorodibenzofuran
<b>TDI</b>	dzienna dawka tolerowana ( <i>ang.</i> Tolerable Daily Intake)
<b>TEF</b>	współczynnik równoważny toksyczności ( <i>ang.</i> Toxicity Equivalent Factor)
<b>TEQ</b>	poziom toksyczności próby ( <i>ang.</i> Toxicity Equivalent)
<b>TZO</b>	Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne ( <i>ang.</i> POPs – Persistent Organic Pollutants)
<b>U.S. EPA</b>	Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska ( <i>ang.</i> United States Environment Protection Agency)
<b>VIS</b>	promieniowanie widzialne (380-780 nm)
<b>W1</b>	stanowisko Nowy Duninów na Zbiorniku Włocławskim
<b>W2</b>	stanowisko Modzerowo na Zbiorniku Włocławskim
<b>WHO</b>	Światowa Organizacja Zdrowia ( <i>ang.</i> World Health Organization)
<b>WWF</b>	Międzynarodowa Organizacja Ekologiczna ( <i>ang.</i> World Wildlife Fund)
<b>ZB</b>	Zbiornik Barycz
<b>ZJ</b>	Zbiornik Jeziorsko
<b>ZS</b>	Zbiornik Sulejowski
<b>ZW</b>	Zbiornik Włocławski

# 1. WSTĘP

## WPROWADZENIE

Postępująca degradacja środowiska to wynik działań człowieka towarzyszący ogromnemu postępowi technicznemu. Z danych ONZ wynika, iż 73% powierzchni kuli ziemskiej jest zmienione w wyniku gospodarki ludzkiej (CRUTZEN, 2002; MEYBECK, 2003). W Polsce takich obszarów jest 61% (ZALEWSKI, 2007). Głównymi czynnikami generującymi to niekorzystne zjawisko są: postępująca urbanizacja (obecnie ocenia się, iż ponad 50% społeczeństwa to mieszkańcy miast), intensywna eksploatacja dóbr naturalnych, produkcja przemysłowa oraz intensyfikacja rolnictwa i związany z nią wzrost zużycia nawozów sztucznych i środków ochrony roślin (CRUTZEN, 2002; MEYBECK, 2002; MARSHALL, 2005; MEYBECK I VOROSMARTY 2005; ZALEWSKI, 2007). W efekcie do środowiska naturalnego dostaje się szereg substancji, w tym Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne (TZO) (*ang.* POPs - Persistent Organic Pollutants).

Pod względem chemicznym związki te należą do grupy halogenowanych węglowodorów aromatycznych i obejmują m.in. polichlorowane dibenzo-*para*-dioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) i polichlorowane bifenyle (PCB). Ze względu na trwałość w środowisku, zdolność do kumulacji w glebach i osadach dennych, wodnych i lądowych łańcuchach troficznych oraz wysoką toksyczność, związki te stanowią długoterminowe zagrożenie dla środowiska i człowieka. Uważa się, że w środowisku globalnym związki te utrzymują relatywnie niezmienny od dziesięcioleci poziom, głównie wskutek stałego przemieszczania się z zasobów glebowych oraz nieustannej dyfuzji z produktów i terenów je zawierających, np. z obszarów zurbanizowanych. Mogą też być asymilowane przez rośliny i spożywane przez zwierzęta i ludzi, w wyniku czego dochodzi do ich bioakumulacji w tkankach i biomagnifikacji w łańcuchu troficznym (KOCAN, 2004).

Pomimo, iż większość PCDD, PCDF i PCB występuje w środowisku w małych stężeniach, to jednak chroniczne narażenie, zdolność do bioakumulacji w tkankach i szkodliwość sprawiają, iż stanowią one szczególne zagrożenie dla organizmów żywych, w tym człowieka.

Następstwem narażenia na ich toksyczne działanie są zmiany, które często ujawniają się dopiero w kolejnych pokoleniach narażonych organizmów. Wyróżnić tu można m.in. niekorzystny wpływ na płodność, feminizację samców, maskulinizację

samic, a w konsekwencji oddziaływanie na proces reprodukcji i liczebności populacji. Ponadto związki te wykazują działanie karcynogenne, hepatotoksyczne, immunotoksyczne i neurotoksyczne (MAKLES I IN., 2001).

Konwencja Sztokholmska (<http://ks.ios.edu.pl/gef/ftp/konwencja.pdf>) zobowiązała kraje ratyfikujące, w tym Polskę, do działań mających na celu:

- 1) ograniczenie zagrożenia, jakie stanowią Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne, m.in. poprzez kontrolę ich produkcji, użycia i emisji, oraz
- 2) określenie stopnia skażenia środowiska i narażenia populacji ludzkiej na ich niekorzystne działanie.

Istotne jest zatem poznanie nie tylko stanu zanieczyszczenia produktów spożywczych pochodzenia zwierzęcego, co obecnie czyni wiele instytucji naukowych, w tym: Państwowy Instytut Weterynaryjny w Puławach i Morski Instytut Rybacki w Gdyni, ale przede wszystkim ocena stanu zagrożenia środowiska naturalnego oraz określenie i scharakteryzowanie procesów determinujących zakres spotykanych stężeń typowych dla warunków polskich. Identyfikacja istniejących zagrożeń oraz dążenie do obniżenia ilości tychże związków w środowisku przyczyni się do zabezpieczenia zdrowia społeczeństwa, a tym samym stanowić będzie środek do realizacji celów strategii Unii Europejskiej w zakresie TZO (Konwencja Sztokholmska, (<http://ks.ios.edu.pl/gef/ftp/konwencja.pdf>) oraz utrzymania dobrego stanu wód (Ramowa Dyrektywa Wodna)

Narzędziem pomocnym w realizacji powyższych założeń, pozwalającym jednocześnie zwiększyć odporność ekosystemu na stres antropogeniczny jest koncepcja Ekohydrologii (ZALEWSKI, 1997; ZALEWSKI I IN., 1997; ZALEWSKI, 2000; ZALEWSKI, 2006AB), której głównym przedmiotem badań są interakcje pomiędzy procesami hydrologicznymi a dynamiką biocenoz w zlewni pod kątem zwiększenia odporności ekosystemów wodnych na antropopresję. Rozwiązania proponowane przez tę dyscyplinę nauki skupiają się na integracji zarządzania zasobami wodnymi w skali dorzecza z uwzględnieniem procesów geologicznych, geomorfologicznych, hydrologicznych i biochemicznych w szerokiej skali czasoprzestrzennej. Priorytetem jest wykorzystanie „szans” ekosystemów, czyli możliwości wynikających z wykształconych na drodze ewolucji, mechanizmów odpornościowych ekosystemu na czynnik stresu oraz utrzymanie jego równowagi homeostatycznej.



Kluczowe założenia Ekohydrologii to wykorzystanie właściwości ekosystemów jako narzędzia w gospodarce wodnej, poprzez:

- a) regulację („*dual regulation*”) – regulując dynamikę hydrologiczną można kształtować procesy w biocenozach wodnych i *vice versa* kształtując biocenozy można regulować jakość wody w ekosystemach wodnych;
- b) integrację – różne formy regulacji ekohydrologicznej należy integrować w skali dorzecza dla osiągnięcia efektu synergii pomiędzy nimi;
- c) harmonizację – kluczowym dla skutecznej regulacji procesów ekohydrologicznych jest harmonizacja infrastruktury hydrotechnicznej z dynamiką biocenoz.

Działania uwzględniające powyższe założenia mogą służyć poprawie jakości środowiska wodnego oraz stać się skutecznym narzędziem kompensacji lub odwrócenia niekorzystnych zjawisk (ZALEWSKI, 1997; ZALEWSKI I IN., 1997; ZALEWSKI, 2000; ZALEWSKI, 2006AB), wliczając w to również zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami PCDD, PCDF i PCB.

## 1.2. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE PCDD, PCDF I PCB

**PCDD i PCDF** to grupa związków chloroorganicznych, aromatycznych, których cząsteczki wykazują dużą stabilność termiczną i odporność chemiczną na utlenianie oraz procesy degradacji biologicznej (GROCHOWALSKI I CHRZĄSZCZ, 1997).

Prekursorem dioksyn chlorowanych jest dibenzo-*para*-dioksyna, którą tworzą dwa pierścienie benzenowe połączone mostkami tlenowymi (PIOŚ, 1994; GROCHOWALSKI, 1994; MAKLES, 1990; MARTINEZ I MULLER, 1988; RAPPE, 1984; SOKOŁOWSKI I ŚLIWAKOWSKI, 1994) (Rys. 1).



**Rys.1.** Wzór strukturalny 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*para*-dioksyny (KOŁODZIEJAK-NIECKUŁA, 2001).

W cząsteczce dibenzo-*para*-dioksyny istnieje 8 pozycji zdolnych do podstawienia organicznymi lub nieorganicznymi atomami lub rodnikami, stąd możliwa liczba kombinacji (kongenerów) dibenzodioksyn wynosi 75 (Rys. 1).

Podobnymi do dibenzodioksyn, pod względem budowy chemicznej i aktywności biologicznej, związkami są pochodne polichlorowane dibenzofurany (Rys. 2).



**Rys. 2.** Wzór strukturalny 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuranu (KOŁODZIEJAK-NIECKUŁA, 2001, zmienione).

W cząsteczce dibenzofuranu również istnieje 8 możliwych miejsc podstawienia atomów lub rodników, co prowadzi do powstania 135 kongenerów (Rys. 2).

PCDD i PCDF są ciałami stałymi, bezbarwnymi, charakteryzującymi się niską lotnością. Temperatura ich topnienia waha się w granicach 88°C dla 2-chlorodibenzo-*para*-dioksyny, do 332°C dla oktachlorodibenzo-*para*-dioksyny. Są to związki słabo rozpuszczalne w wodzie, natomiast bardzo dobrze rozpuszczalne w tłuszczach (stąd ich duży stopień akumulacji i biomagnifikacji w organizmach) i chlorowanych, ciekłych

węglowodorach. Związki te wykazują odporność na działanie kwasów i utleniaczy, oraz czynników fizycznych (np. temperatura i promieniowanie VIS). Natomiast czynnikiem mogącym powodować degradację PCDD i PCDF jest promieniowanie nadfioletowe, działające zwłaszcza na związki rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych. Również bardzo wysoka temperatura (powyżej 1200°C) umożliwia ich nieodwracalny rozkład (KARASEK I VIAU, 1983). Należy jednocześnie pamiętać, iż w temperaturze niższej od 750°C rozkład PCDD i PCDF jest procesem odwracalnym (STEHL I LAMPARSKI, 1977; MAKLES, 1990; SOKOŁOWSKI, 1993). Więcej informacji na temat właściwości fizykochemicznych PCDD i PCDF znajduje się odpowiednio w Tabeli 1 i 2.

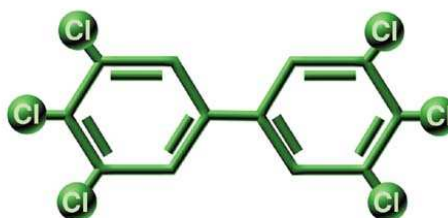
**Tabela 1.** Właściwości fizykochemiczne PCDD (WASIELA I IN., 1999).

Związek	Temperatura topnienia (25°C)	Rozpuszczalność w wodzie w mg/l (25°C)	Prężność par (Pa) w 25°C	Log K <sub>ow</sub>
2,3,7,8-TCDD	305-306	$1,93 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-7}$	6,8
1,2,3,7,8-PeCDD	240-241	$1,93 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-8}$	6,64
1,2,3,4,7,8-HxCDD	273-275	$4,42 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-9}$	7,8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	283-286	$4,42 \times 10^{-6}$	$4,8 \times 10^{-9}$	7,8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	243-244	$4,42 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-9}$	7,8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	264-265	$2,4 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-10}$	8,0
OCDD	325-326	$0,75 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{6,8}$	8,2

**Tabela 2.** Właściwości fizykochemiczne PCDF (WASIELA I IN., 1999).

Związek	Temperatura topnienia (25°C)	Rozpuszczalność w wodzie w mg/l (22,7°C)	Prężność par (Pa) w 25°C	Log K <sub>ow</sub>
2,3,7,8-TCDF	227-228	$4,19 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-6}$	6,53
1,2,3,7,8-PeCDF	225-227	$4,19 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-7}$	6,79
2,3,4,7,8-PeCDF	196-196,5	$2,36 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-7}$	6,92
1,2,3,4,7,8-HxCDF	225,5-226,5	$8,25 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-8}$	6,92
1,2,3,6,7,8-HxCDF	232-234	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-8}$	6,92
1,2,3,7,8,9-HxCDF	246-249	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-8}$	6,92
2,3,4,6,7,8-HxCDF	239-240	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-8}$	6,92
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	236-237	$1,35 \times 10^{-6}$	$4,7 \times 10^{-9}$	7,92
1,2,3,4,7,8,9-HpCDD	221-223	$1,35 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-9}$	7,92
OCDF	258-260	$1,16 \times 10^{-6}$ (w 25 °C)	$5 \times 10^{-9}$	8,78

**PCB** są mieszaninami izomerów i kongenerów o różnej liczbie atomów chloru i ich rozmieszczeniu w cząsteczce bifenyłu. Cząsteczka PCB zbudowana jest z dwóch pierścieni fenylowych, w których atomy chloru są podstawione w miejscach atomów wodoru. Teoretycznie może istnieć 209 pojedynczych kongenerów PCB (Rys. 3).



**Rys. 3.** Wzór strukturalny 2,2',3,3',4,4'-hexachlorobifenyłu (KOŁODZIEJAK-NIECKUŁA, 2001).

Budowa PCB, w tym głównie ilość atomów chloru i miejsce ich podstawienia w cząsteczce decyduje o ich właściwościach fizykochemicznych, takich jak: niskie przewodnictwo elektryczne, wysokie przewodnictwo cieplne, wysoka temperatura zapłonu (170 do 380°C), niska rozpuszczalność w wodzie (od 0,000004 do 7,48 mg/l), wysoka rozpuszczalność w tłuszczach (od 6 ppm dla monochlorobifenyłu do 0,007 ppm dla oktachlorobifenyłu) decydująca o ich zdolności do degradacji (związki o niskim stopniu rozpuszczalności w wodzie są trudno degradowane przez mikroorganizmy, co determinuje PCB jako substancje trwałe w środowisku naturalnym) (BORJA I IN., 2005) (Tabela 3).

PCB charakteryzują się również niską prężnością par, wahającą się w granicach od 0,00174 g/cm<sup>2</sup>/h dla Arocloru 1221 składającego się głównie z mono- i dichlorobifenyłu do 0,000009 g/cm<sup>2</sup>/h dla Arocloru 1260, którego głównym komponentem są pentachlorodibenzo-*para*-dioksyny (PeCDD), heksachlorodibenzo-*para*-dioksyny (HxCDD), heptachlorodibenzo-*para*-dioksyny (HpCDD) i oktachlorodibenzo-*para*-dioksyny (OCDD) (HAQUE I IN., 1974; HAQUE I SCHMEDDING, 1976).

Wymienione wyżej właściwości PCB przyczyniły się do ich przydatności w procesach technologicznych i produkcji na szeroką skalę od lat 30-tych do 70-tych XX wieku.

**Tabela 3.** Właściwości fizykochemiczne wybranych preparatów Aroclor zawierających PCB (WHO/EURO, 1987).

Produkt	Rozpuszczalność w wodzie w temp. 25°C (mg/l)	Prężność par w temp. 25°C	Gęstość w temp. 25°C [g/cm <sup>3</sup> ]	Postać/stan skupienia	Temperatura zapłonu [°C]
Aroclor 1016	0,4200	$4,0 \times 10^{-4}$	1,33	Jasny, klarowny olej	325–356
Aroclor 1221	0,5900	$6,7 \times 10^{-3}$	1,15	Jasny, klarowny olej	275–320
Aroclor 1232	0,4500	$4,1 \times 10^{-3}$	1,24	Jasny, klarowny olej	290–325
Aroclor 1242	0,2400	$4,1 \times 10^{-3}$	1,35	Jasny, klarowny olej	325–366
Aroclor 1248	0,0540	$4,9 \times 10^{-4}$	1,41	Jasny, klarowny olej	340–375
Aroclor 1254	0,0210	$7,7 \times 10^{-5}$	1,50	Jasno-żółty, lepki olej	365–390
Aroclor 1260	0,0027	$4,0 \times 10^{-5}$	1,58	Jasno-żółty, lepki olej	385–420

### 1.3. ŹRÓDŁA PCDD, PCDF I PCB

PCDD i PCDF są związkami, które nigdy nie były produkowane celowo. Jak podaje MAKLES I IN., (2001) PCDD i PCDF były obecne na Ziemi od czasu powstania naszej planety. Tworzyły się one w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury (ogień) na materię organiczną zawierającą halogenopierwiastki, w tym głównie chlor lub brom. Stąd związki te spotykane są w miejscach aktywności wulkanicznej, na pogorzelskich lasów, stepów i łąk (MAKLES, 1997). Niewykluczone również, że w ich powstawaniu biorą udział mikroorganizmy, gdyż często spotkać je można w osadach ściekowych (patrz: dalej).

Począwszy od roku 1940 związki te powstają jako produkty uboczne, głównie podczas technologicznej działalności człowieka (CZUCZWA I HITES, 1986AB). W efekcie znaleźć je można przede wszystkim w odpadach komunalnych i przemysłowych, a także w pozostałościach po spalaniu materiałów zawierających chlor. Dodatkowo powstają one jako produkty uboczne syntezy kwasu 2,4,5-trichlorofenoksyoctowego (2,4,5-T), na bazie którego syntetyzowane są herbicydy, stąd też ogromna dawka dioksyn w glebach traktowanych środkami ochrony roślin (MAKLES I IN., 2001).

Jak podaje MAKLES I IN., (2001) wyróżnia się 4 grupy źródeł wprowadzania dioksyn i furanów do środowiska:

- 1) eksploatacja przestarzałych technologii produkcji alkilo- i arylohalogenoorganicznych połączeń chloru, w których stosuje się halogeny, rozpuszczalniki i katalizatory zdolne do przyspieszania syntezy dioksyn (np. ścieki, osady poprodukcyjne, utylizacja odpadów);
- 2) niekontrolowane uwalnianie (podczas awarii) produktów i półproduktów przemysłu chemicznego, metalurgicznego, petro- i karbochemicznego oraz papierniczego, zawierających PCDD i PCDF, lub na bazie których PCDD i PCDF mogą powstawać;
- 3) emisje ze spalarni odpadów przemysłowych i komunalnych;
- 4) gazy z silników spalinowych.

Wymienione wyżej źródła PCDD i PCDF związane są z miejscem powstawania tych związków. Jednakże można również zastosować podział uwzględniający rodzaj reakcji jaki towarzyszy ich powstawaniu (MAKLES I IN., 2001):

- 1) chemiczne – związane z wytwarzaniem dóbr materialnych, np. produkcja chlorowanych pestycydów i półproduktów do ich syntezy, produkcja niektórych tworzyw sztucznych;
- 2) termiczne – związane z rozkładem odpadów, przepracowanych olejów, węgla z zasolonych kopalń oraz z procesami metalurgicznymi;
- 3) fotochemiczne – np. tworzenie i emisja dioksyn i furanów podczas procesu spalania na otwartej przestrzeni;
- 4) enzymatyczne – tworzenie dioksyn z chlorofenoli pod wpływem enzymów – peroksydaz.

W przeciwieństwie do PCDD i PCDF, źródłem PCB była masowa produkcja, którą rozpoczęto w roku 1929 (FALANDYSZ, 1999). Od tego czasu, przez okres ok. 50 lat, PCB były wytwarzane i używane głównie jako wypełnienia transformatorów, kondensatorów, płyny hydrauliczne, płyny w wymiennikach ciepła, wypełniacze do farb, klejów, lepików, politur i lakierów, plastyfikatory w tworzywach sztucznych oraz środki konserwujące i impregnujące. Stosowano je również jako smary w turbinach gazowych, dodatki do powłok i izolacji przewodów elektrycznych oraz drutów. Były też wykorzystywane do produkcji powłok ochronno-kryjących w konstrukcjach betonowych, a także jako rozpuszczalniki dla insektycydów i bakteriocydów, impregnaty oraz nośniki barwnika w papierze ksero.

Oprócz celowego wytwarzania, PCB mogą również powstawać jako produkt uboczny podczas procesów spalania odpadów, chlorowania wody pitnej i ścieków, a także podczas wybielania miazgi celulozowej chlorem (STRUSIŃSKI I IN., 2001). Należy jednocześnie zaznaczyć, iż niekontrolowane wytwarzanie i uwalnianie PCB do środowiska stanowi marginalny procent w stosunku do ich ilości wytwarzanej w różnych gałęziach przemysłu.

Szacuje się, że od 1929 roku wyprodukowano na świecie 1,5 mln ton PCB, w tym najwięcej w Stanach Zjednoczonych (ponad 600 tys. ton), w Niemczech (ok. 123,5 tys. ton), we Francji (ponad 98,7 tys. ton) (Tabela 4). Związki te posiadały różne nazwy handlowe w różnych krajach: Aroclor (USA), Phenochlor (Francja), Clophen (Niemcy), Kanechlor (Japonia), Fenchlor (Włochy), Sovol (Rosja) i Delor (Czechosłowacja) (Tabela 5) (FALANDYSZ, 1999).

**Tabela 4.** Produkcja PCB w wybranych krajach, w tonach (DUINKER I BOUCHARTALL, 1989; BLETCHLY, 1984).

Okres	Francja	Niemcy	Włochy	Japonia	Hiszpania	Wielka Brytania	USA
1955–1959	7 085	7 427	520	3 960	150	2 042	6 800
1960–1964	14 401	14 854	1 920	10 530	1 289	10 215	94 500
1965–1969	16 975	25 466	4 430	24 750	4 296	22 973	166 300
1970–1974	25 759	34 424	7 195	19 879	9 433	22 017	114 000
1975–1979	28 141	34 072	8 076	0	8 829	9 501	32 900
1980	6 419	7 309	1 388	0	1 131	0	0
1982	b.d.	b.d.	2 482	b.d.	2 354	b.d.	b.d.

b.d. — brak danych

**Tabela 5.** Zestawienie najważniejszych nazw handlowych preparatów zawierających PCB (FALANDYSZ, 1999).

Apirolio	Diaclor	No-Flamol
Areclor	Duconol	Pydraul
Aroclor	Dykanol	Pyralene
Arubren	Elemex	Pyranol
Asbestol	Euracel	Pyroclor
Askarel	Fenchlor	Phenoclor
Bakola	Hivar	Saf-T-Khul
Biclor	Hydol	Santotherm
Chlorextol	Inclor	Santovac
Chlorinol	Iterteen	Siclonyl
Chlorphen	Kennechlor	Solvol
Clophen	Montar	Sovol
Delor	Nepolin	Therminol

W Polsce związki PCB pochodziły głównie z importu (FALANDYSZ, 1999), chociaż produkowano dwa własne preparaty techniczne PCB o nazwie Chlorofen i Tarnol. Tarnol produkowano w latach 1971-1976 w Zakładach Azotowych w Mościcach koło Tarnowa. Zawartość chloru w tym preparacie wynosiła 40%, a jego całkowita wytworzona ilość wyniosła 679 ton. Drugi preparat – Chlorofen, zawierający 63,6% chloru, produkowany był w Ząbkowicach koło Będzina. W skład mieszaniny wchodziło 59 kongenerów, przy czym mieszanina w 99,55% składała się z kongenerów zawierających od 5 do 9 atomów chloru w cząsteczce (FALANDYSZ I SZYMCZYK, 2001). W sumie w Polsce wyprodukowano 1700 ton preparatów technicznych zawierających PCB (HOLOUBEK, 2000).

Duża szkodliwość PCB spowodowała, iż w wielu krajach w latach 70-tych zakazano ich produkcji. W USA i Wielkiej Brytanii produkcję i sprzedaż ograniczono do niżej chlorowanych PCB, z przeznaczeniem do stosowania wyłącznie w układach zamkniętych (WHO, 1988). Jednakże wg raportu WWF (*ang.* Word Wildlife Fund, Międzynarodowa Organizacja Ekologiczna) z roku 2006 szacuje się, że na Świecie nadal pozostaje około 2/3 z wyprodukowanej masy PCB, z czego około 80%



przedostało lub nadal przedostaje się do środowiska w wyniku parowania, różnego rodzaju wycieków, a także podczas spopielania, usuwania ścieków przemysłowych oraz składowania odpadów ([http://assets.panda.org/downloads/12\\_pager\\_summary.pdf](http://assets.panda.org/downloads/12_pager_summary.pdf)). W Polsce 17 500 ton olejów zanieczyszczonych PCB nadal wykorzystywanych jest w przemyśle (NISBET IN., 1972, FALANDYSZ I SZYMCZYK, 2001).

#### **1.4. PCDD, PCDF i PCB w ŚRODOWISKU**

##### **1.4.1. Dystrybucja PCDD, PCDF i PCB w ekosystemach wodnych**

PCDD, PCDF i PCB są związkami trwałymi i obecnymi w różnych elementach składowych środowiska (Tabela 6), zarówno na terenach gdzie były masowo produkowane i wykorzystywane jak i tam gdzie nigdy wcześniej nie występowały (MUIR I IN., 1988, OEHME, 1991).

W ekosystemach wodnych PCDD, PCDF i PCB mogą ulegać sedymentacji i adsorpcji na cząsteczkach zawieszonych oraz zdeponowanej w postaci sedymentów materii organicznej. Bazując na rozpuszczalności i współczynniku podziału oktanol-woda ( $K_{ow}$ ) dla poszczególnych kongenerów, można wyróżnić kongenery charakteryzujące się niskim tempem sorpcji (niżej schlorowane) oraz kongenery o wysokim tempie procesu sorpcji (wyżej schlorowane). Stąd, niskie tempo rozpuszczalności, a tym samym silna adsorpcja na cząsteczkach materii organicznej, determinują trwałość wyżej schlorowanych kongenerów w środowisku wodnym, zwłaszcza w osadach dennych (Rys. 4).

Spośród procesów mogących prowadzić do zubożenia osadów dennych w PCDD, PCDF i PCB można wymienić desorpcję, bioturbację, konwekcję i erozję, podczas których związki te transportowane są do górnej warstwy wody, a następnie, w wyniku procesu ewaporacji, do atmosfery. Powyższe procesy ulegają przyspieszeniu i wzmocnieniu podczas mieszania wody, gdyż uwalniane z osadów związki są pobierane i przyswajane przez organizmy wodne.

Z kolei podczas stabilności masy wody główną rolę odgrywa proces sedymentacji, dzięki któremu następuje redukcja stężenia PCDD, PCDF i PCB w wodzie na rzecz osadów dennych, poprzez wiązanie cząsteczek danego związku z cząsteczkami materii organicznej zdeponowanej w osadach (Rys. 4). W efekcie, wyższe tempo sedymentacji i związana z tym większa miąższość i toksyczność osadów dennych notowane są w zbiornikach zeutrofizowanych, w porównaniu do akwenów oligotroficznych. Potwierdzeniem tego są badania przeprowadzone na 19 szwedzkich jeziorach, gdzie zanotowano negatywną korelację pomiędzy trofią jeziora, mierzoną zawartością fosforu ogólnego i biomasą fitoplanktonu, a stężeniem PCB w organizmach wodnych. Wyjaśnieniem tego procesu jest fakt, iż występujące w płytkich, zeutrofizowanych jeziorach mikroorganizmy nie były w stanie zmineralizować zbyt dużej ilości sedymentującej materii organicznej. W efekcie, lipofilne związki PCB

zaadsorbowane na cząsteczkach materii organicznej nie były uwalniane do wody, lecz akumulowały się w osadach wraz z nierozłożoną materią organiczną. Rezultatem tego było niższe stężenie PCB w organizmach wodnych i wyższe w osadach dennych (BERGLUND I IN., 2001). Z kolei w jeziorach oligotroficznym, PCB związane z cząsteczkami materii organicznej mogły być efektywne mineralizowane, co w efekcie prowadziło do zwiększenia ich stężenia w wodzie, a tym samym w organizmach wodnych (BERGLUND I IN., 2001).

PCDD, PCDF i PCB zdeponowane w osadach dennych podlegają również procesowi akumulacji w organizmach bentosowych. W celu opisanie tempa tego procesu stosuje się współczynnik akumulacji biota-sedymenty (*ang.* Biota-Sediment Accumulation Factor - BSAF). Współczynnik ten definiowany jest jako stosunek stężenia zanieczyszczenia w organizmie (podawany w przeliczeniu na lipidy) do jego zawartości w danym elemencie środowiska (gleba, osady denne, woda) (podawany w przeliczeniu na zawartość węgla organicznego).

$$BSAF = \frac{C_t / f_l}{C_s / f_{oc}}$$

gdzie:

$C_t$  – stężenie zanieczyszczenia w organizmie;

$f_l$  – zawartość lipidów w organizmie;

$C_s$  – stężenie zanieczyszczenia w matrycy (gleba, osady denne, woda);

$f_{oc}$  - zawartość węgla organicznego w matrycy.

W badaniach MOERMOND I IN., (2005) prowadzonych na jeziorach w okolicy rzeki Ren w Holandii, autorzy zanotowali następujące wartości współczynników BSAF: od 0,01 do 1,6 dla *Oligochaeta*, ze średnią wartością 0,39 oraz 0,32 dla pozostałych bezkręgowców. Wartości BSAF dla *Chironomus* sp. wynosiły 12,19 i 0,95 odpowiednio dla osobników męskich i żeńskich (MAUL I IN., 2006). Jednocześnie, FOX I IN., (1983) opisali dodatnią korelację pomiędzy poziomem PCB w bezkręgowcach *Oligochaeta* i osadami dennymi, a LARSSON, (1984) wskazał, iż asymilacja PCB z osadów przez larwy *Chironomidae* jest bezpośrednio zależna od stężenia PCB w osadach. Równocześnie, część organizmów bentosowych może wzbogacać osady w związki PCDD, PCDF i PCB w wyniku ich ekskrecji. Przykładem mogą być tutaj badania

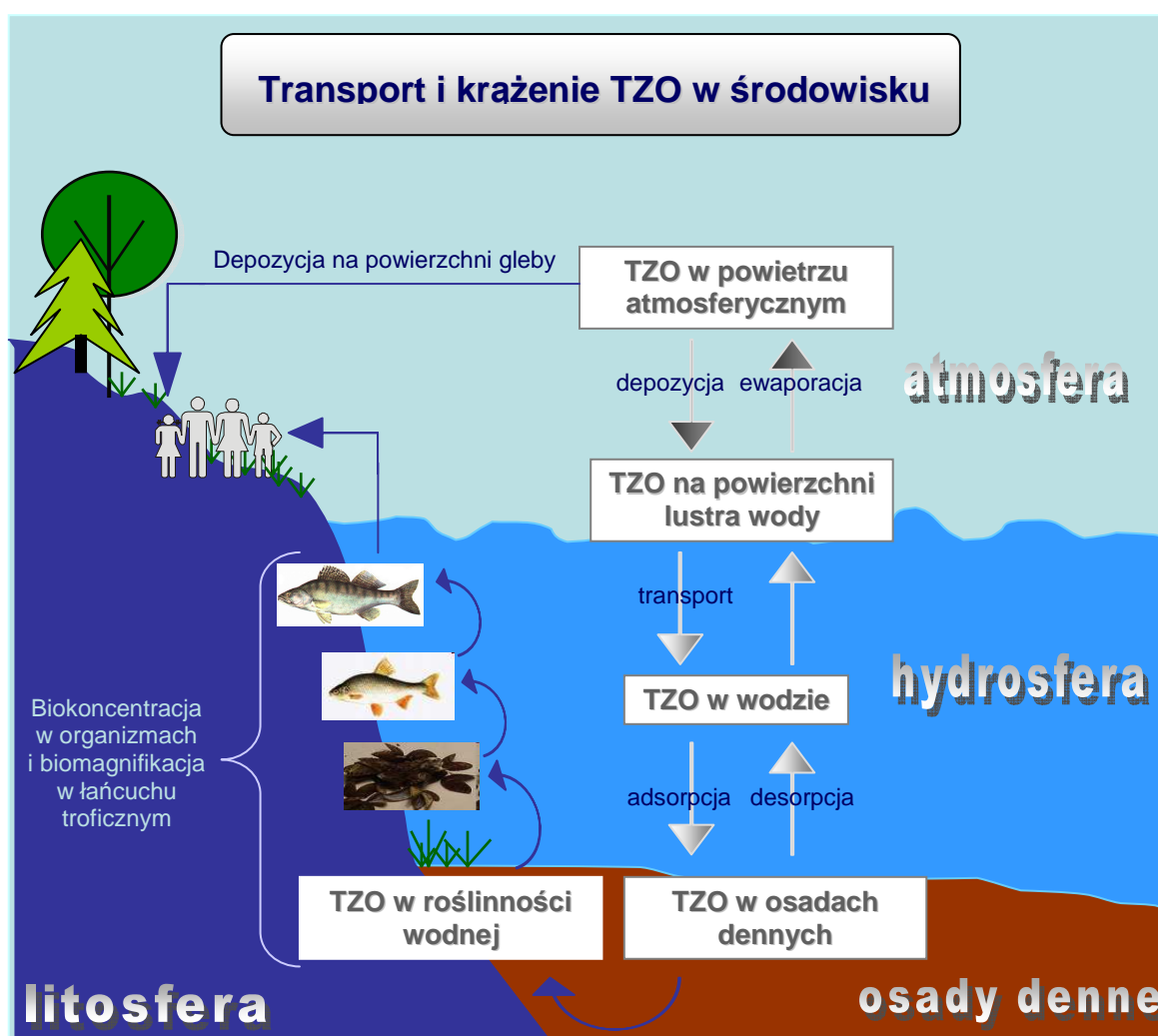
EVANS I IN., (1982), którzy wykazli, iż *Mysid crustaceans* z Jeziora Michigan posiadająca niski stopień asymilacji PCB w tkankach na rzecz wysokiego stopnia ekskrecji PCB wraz z fekaliami, może dodatkowo podnosić ich poziom w osadach. Z drugiej jednak strony, *Mysid* poprzez migrację wertykalną w kolumnie wody może transportować PCB z osadów do powierzchniowej warstwy wody, oczyszczając w ten sposób sedymenty.

Bezkęgowce wodne odgrywają dużą rolę w krążeniu omawianych związków nie tylko wewnątrz ekosystemu wodnego, ale również pomiędzy różnymi ekosystemami. Przykładem mogą być tutaj *Chironomidae*, które mogą transferować PCB ze środowiska wodnego do lądowego podczas metamorfozy larw (żyjących w osadach dennych) do postaci dorosłych (bytujących na lądzie). Tempo tego procesu określa się w granicach 20 µg PCB/m<sup>2</sup>/rok (LARSSON, 1984).

**Tabela 6.** Zakres spotykanych stężeń PCB w różnych elementach środowiska (RODZIEWICZ I IN., 2004).

Element środowiska	Stężenie
Powietrze atmosferyczne	0,1–20 ng/m <sup>3</sup>
Woda	0,001–908 ng/l
Osady dennie	1,1–6 000 ng/g s.m
Plankton	10–20 000 ng/g
Bezkęgowce	10–10 000 ng/g
Ryby	10–25 000 ng/g
Jaja ptaków	100–500 000 ng/g
Człowiek	100–10 000 ng/g

s.m. –sucha masa



**Rys. 4.** Schemat obrazujący transport oraz krążenie Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych w tym głównie PCDD, PCDF i PCB w środowisku (SAFE I IN., 1987, zmienione).

#### 1.4.2. Trwałość PCDD, PCDF i PCB w środowisku

Losy poszczególnych kongenerów PCDD, PCDF i PCB w przyrodzie są silnie zdeterminowane, jak już wcześniej wspomniano, ich właściwościami fizykochemicznymi, w szczególności lotnością, rozpuszczalnością w wodzie i tłuszczach oraz reakcjami sorpcji na materii organicznej, co bezpośrednio przekłada się na ich trwałość w środowisku. Trwałość poszczególnych kongenerów, mierzona okresem półrozpadu ( $T_{1/2}$ ), jest różna i zależy od wysycenia cząsteczki oraz miejsca podstawienia atomów chloru (Tabela 7). Jak podaje MACKAY I IN., (1992) okres półrozpadu PCB w glebie i osadach dennych jezior oraz zbiorników zaporowych wynosi od ok. 2 do 6 lat, w wodzie od 8 miesięcy do 6 lat. Natomiast  $T_{1/2}$  dla TCDD w środowisku, pod wpływem różnych czynników, wynosi 3-5 lat, w tym całkowity

rozkład w glebie na głębokości 15 cm zachodzi dopiero po 14 latach (MAKLES I IN., 2001).

**Tabela 7.**  $T_{1/2}$  dla PCB o różnym stopniu schlorowania cząsteczki (MACKAY I IN., 1992).

<b>Ilość atomów chloru</b>	<b>Powietrze</b>	<b>Woda</b>	<b>Gleba</b>	<b>Osady</b>
1	1 tydzień	8 miesięcy	2 lata	2 lata
2	1 tydzień	8 miesięcy	6 lat	2 lata
3	3 tygodnie	2 lata	6 lat	6 lat
4	2 miesiące	6 lat	6 lat	6 lat
5	2 miesiące	6 lat	6 lat	6 lat
6	8 miesięcy	6 lat	6 lat	6 lat
7	8 miesięcy	6 lat	6 lat	6 lat
8	2 lata	6 lat	6 lat	6 lat
9	2 lata	6 lat	6 lat	6 lat
10	6 lat	6 lat	6 lat	6 lat

### 1.5. TOKSYCZNOŚĆ I ZAGROŻENIE DLA EKOSYSTEMÓW

PCDD, PCDF i PCB są substancjami trwałymi, stabilnymi w środowisku. Jednocześnie, związki te w wyniku globalnej cyrkulacji są transportowane z miejsc skażonych na tereny dziewicze, a dzięki lipofilnej naturze i trwałości w środowisku, zdolne są do akumulacji, bioakumulacji i biomagnifikacji. W tym miejscu należy podkreślić, iż narażenie na związki PCDD, PCDF i PCB nie ogranicza się tylko do zasięgu lokalnego. Jak wskazują badania - zanieczyszczenie osadów dennych stanowi zagrożenie nie tylko dla całego ekosystemu wodnego, ale obejmuje również przyległe ekosystemy lądowe, zagrażając w ten sposób organizmom nie związanym bezpośrednio ze środowiskiem wodnym. Przykładem mogą być tutaj owady, których stadia larwalne żyją w przydennej warstwie rzek i zbiorników wodnych (*Chironomidae* i *Odonata*), a tym samym akumulują znaczne ilości zdeponowanych w osadach zanieczyszczeń. Formy dorosłe wspomnianych bezkręgowców (imago) – żyjące na lądzie – stanowią istotną część pokarmu ptaków owadożernych. W efekcie, proporcje kongenerów PCB zakumulowanych w tankach ptaków odzwierciedlają strukturę mieszaniny kongenerów występujących w osadach (MAUL I IN., 2006). Również pozostałe lądowe drapieżniki, w tym ptactwo wodne, węże oraz liczne ssaki, ze względu na sposób odżywiania się (bezkęrowce wodne, ryby, płazy), narażone są na zanieczyszczenie związkami PCDD, PCDF i PCB zdeponowanymi w osadach dennych. Wpływ omawianych związków na ekosystemy odzwierciedla się ich niekorzystnym oddziaływaniem na skład gatunkowy organizmów poprzez generowanie zmian genetycznych, osłabienie procesów reprodukcyjnych i odpornościowych. Jak podają DE LANGE I IN., (2004) następstwa narażenia na PCDD, PCDF i PCB ujawniają się już na poziomie struktury makrozoobentosu, wpływając na 8 do 13% obserwowanych zmian. Jednakże należy podkreślić, iż ze względu na różny stopień schlorowania oraz ułożenia atomów chloru w cząsteczce, nie wszystkie z 75 kongenerów dioksyn, 135 kongenerów furanów i 210 kongenerów bifenyli są jednakowo niebezpieczne (szczegóły w podrozdz. 3.3 Materiałów i metod). Jak podaje Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) (BERG I IN., 2006) spośród izomerów PCDD i PCDF najwyższą toksycznością charakteryzują się kongery podstawione w pozycji 2,3,7,8, analogicznie jak najbardziej toksyczna 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*para*-dioksyna (Rys. 5 i 6). Jednocześnie, kongenery PCB wykazujące najwyższą toksyczność są analogami przestrzennymi 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*para*-dioksyny, nazywanymi dioksynopodobnymi PCB - dl-PCB

(ang. dioxin-like PCB). Należą tu izomery non-*ortho* i mono-*ortho*, tj. nie podstawione w pozycji *ortho* lub podstawione tylko jednym atomem chloru w pozycji *ortho* (Rys. 7). Kongenery te charakteryzują się płaską (planarną) budową, warunkując w ten sposób toksyczne oddziaływanie, podobne do 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*para*-dioksyny. Należy zaznaczyć, iż siła toksycznego oddziaływania 2,3,7,8-podstawionych PCDD, PCDF i dl-PCB jest różna, zależna od rodzaju kongeneru, ilości atomów chloru i sposobu ich ułożenia w cząsteczce. Związkom PCDD, PCDF oraz PCB przypisuje się tzw. toksyczność strukturalną, charakteryzowaną tym, że organizmy żywe rozpoznają molekuły tych ksenobiotyków jako molekuły tlenu i aspirują je jako tlen, rozprowadzając krwiobiegiem po całym organizmie. Mechanizm ich toksycznego działania warunkowany jest indukcją enzymów metabolizujących ksenobiotyki (monooksygenaz) poprzez wiązanie z cytozolowym aryłowęgłowodorowym receptorem białkowym (Ah-receptorem). Następnie powstały kompleks ksenobiotyk-receptor białkowy zostaje przeniesiony do jądra komórkowego, gdzie indukuje zmiany materiału genetycznego (STRUSIŃSKI I IN., 2001; PFLIEGER-BRUSS I IN., 2006).

Objawami zatrucia PCDD, PCDF i dl-PCB są spadek masy ciała, spowodowany zanikiem masy mięśni i tkanki tłuszczowej, zaburzenia miesiączkowania oraz endometrioza u kobiet, neurobehawioralne efekty rozwojowe, obniżenie reproduktywności poprzez obniżenie ilości i jakości spermy u samców, upośledzenie odporności humoralnej i komórkowej i związany z tym wzrost podatności na choroby infekcyjne, powiększenie tarczycy, zapalenie oskrzeli, uszkodzenie wątroby. U noworodków kobiet zatrutych omawianymi związkami obserwowano obniżoną masę urodzeniową ciała, przebarwienie skóry i błon śluzowych, obrzęk twarzy, przerost dziąseł, wytrzeszcz oczu oraz upośledzenie procesu mineralizacji kości czaszki (MAKLES I IN., 2001).

Dotychczasowe badania kliniczne potwierdzają, że PCDD, PCDF i dl-PCB wykazują działanie mutagenne, wpływając na strukturę kodu genetycznego powstających komórek, co prowadzi do zwyrodnień w następnych pokoleniach. Wykazują one również działanie teratogenne i embriotoksyczne, prowadzące do uszkodzenia płodu (rozszczenie pnia rdzeniowego, wielopalczałość, obojnactwo). Oprócz tego związki te wykazują działanie alergizujące, objawiające się występowaniem tzw. trądzika chlorowego (*chloracne*), należą również do silnych kancerogenów. Zdolne są do wywoływania nowotworów wątroby, krwi i skóry. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (ang. International Agency for Research



on Cancer, IARC) zalicza je do pierwszej klasy kancerogenów o sprawdzonym działaniu nowotworowym u ludzi (IARC, 1997). Dane dotyczące toksyczności oraz dopuszczalnych stężeń PCDD znajdują się odpowiednio w tabeli 8 i 9.

2,3,7,8-chlorowane PCDD	
tetra	
penta	
heksa	
hepta	
okta	

Rys. 5. Wzory strukturalne siedmiu 2,3,7,8-podstawionych kongenerów PCDD.

2,3,7,8-chlorowane PCDF	
tetra	
penta	
heksa	
hepta	
okta	

Rys. 6. Wzory strukturalne dziesięciu 2,3,7,8-podstawionych kongenerów PCDF.

	non-ortho	mono-ortho
tetra	 3,3',4,4'-tetrachlorodiphenyl ether – PCDF11	 2,3,7,8-tetrachlorodiphenyl ether – PCDF12
penta	 3,3',4,4',5-pentachlorodiphenyl ether – PCDF13	 2,3,7,8,9-pentachlorodiphenyl ether – PCDF14  2,3,4,7,8-pentachlorodiphenyl ether – PCDF15  2,3,4,6,8-pentachlorodiphenyl ether – PCDF16
heksa	 3,3',4,4',5,5'-hexachlorodiphenyl ether – PCDF17	 2,3,7,8,9,10-hexachlorodiphenyl ether – PCDF18  2,3,4,7,8,9-hexachlorodiphenyl ether – PCDF19  2,3,4,6,8,9-hexachlorodiphenyl ether – PCDF20
hepta		 2,3,7,8,9,10,11-heptachlorodiphenyl ether – PCDF21

Rys. 7. Wzory strukturalne dwunastu dioksynopodobnych kongenerów PCB (dl-PCB).

**Tabela 8.** Toksyczność kongenerów PCDD dla świnek morskich (MAKLES I IN., 2001)

Związek	LD <sub>50</sub> [ug/kg m.c.]
2,8-dichlorodioksyna	300000
2,3,7-trichlorodioksyna	29000
2,3,7,8-tetrachlorodioksyna	1
1,2,3,7,8-pentachlorodioksyna	3
1,2,4,7,8-pentachlorodioksyna	1125
1,2,3,4,7,8-heksachlorodioksyna	73
1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodioksyna	7200
1,2,3,4,6,7,8,9-octachlorodioksyna	4000000

LD<sub>50</sub> - dawka substancji toksycznej, obliczana w miligramach na kilogram masy ciała, potrzebna do uśmiercenia 50% badanej populacji (*ang.* Lethal Dose, 50%) m.c. – masa ciała

**Tabela 9.** Wartości ADI, TDI, NOEL i NDS sumy PCDD dla człowieka (PŁAZA, 1994)

Parametr	Kraj/organizacja	Wartość
ADI	USA/ US EPA	0,006 pg/kg masy ciała
TDI	-USA/Urząd ds. Żywności i Leków	0,06 pg/kg masy ciała
	-Światowa Organizacja Zdrowia	10 pg/kg masy ciała
	-Holandia/ Ministerstwo Zdrowia	3 pg/kg masy ciała
NOEL	Ogólnie obowiązujące	1 pg/kg masy ciała
NDS:		
- w powietrzu	Unia Europejska	0,4 pg/m <sup>3</sup>
- w wodzie		0,06 pg/dm <sup>3</sup>
- w glebie		0,02 µg/kg

ADI- dzienna dawka akceptowalna; TDI - dzienna dawka tolerowana; NOEL - dzienna dawka bezobjawowa; NDS - największe dopuszczalne stężenie.

### ***1.6. ZBIORNIKI ZAPOROWE JAKO EKOSYSTEMY SZCZEGÓLNIENIE NARAŻONE NA ZANIECZYSZCZENIA ZWIĄZKAMI PCDD, PCDF I PCB***

Ekosystemami szczególnie narażonymi na zanieczyszczenia związkami PCDD, PCDF i PCB są nizinne zbiorniki zaporowe. Jedną z przyczyn takiego stanu jest ich lokalizacja - w najniższych punktach krajobrazu, w znacznej odległości od źródeł zasilających rzekę, najczęściej w środkowej lub przyujściowej części dorzecza. W efekcie tylko nieznaczna część ładunku PCDD, PCDF i PCB pochodzi ze zlewni bezpośredniej zbiornika; większość jest doprowadzana głównymi dopływami z całego obszaru dorzecza zamkniętego stopniem wodnym. Stąd zbiorniki zaporowe funkcjonują jako odbiorniki zanieczyszczeń z obszaru znacznie większego, w porównaniu do zlewni naturalnych jezior co wpływa to na ich znaczną wrażliwość na procesy zachodzące w zlewni (THRONTON I IN., 1990).

Z kolei, charakterystyka limnologiczna zbiorników zaporowych, będąca konsekwencją przerwania kontinuum rzeki stopniem wodnym, wpływa na spowolnienie prądu wody i obniżenie jej siły nośnej. Konsekwencją tego jest nasilenie procesu sedimentacji materii grubocząsteczkowej (zwłaszcza w górnej części zbiornika, o charakterze półrzecznym) jak i drobnocząsteczkowej (zwłaszcza w dolnej części, o charakterze jeziornym) na powierzchni której zaadsorbowane są związki PCDD, PCDF i PCB. Prowadzić to może do okresowego zatrzymania nawet do 90% całkowitej ilości dopływającej materii, przy czym wielkość ta jest funkcją czasu retencji wody w zbiorniku, głębokości zbiornika oraz ilości dopływających do niego ładunków materii organicznej. Dodatkowo gromadzenie osadów dennych sprzyja tworzeniu gradientu parametrów fizycznych i chemicznych w zbiorniku decydujących o przebiegu procesów biologicznych, w tym biodegradacji, w różnych jego częściach (WIŚNIEWSKI, 1995).

Kolejnym czynnikiem wpływającym na wrażliwość ekosystemu zbiornika zaporowego są wysokie amplitudy wahań poziomu wody. Uniemożliwiają one wykształcenie się i rozwój roślinności naczyniowej oraz związanych z nią organizmów bentosowych i mikroorganizmów. Wpływa to na zmniejszenie bioróżnorodności a w konsekwencji odporności ekosystemu zbiornika na stres wywołany dopływem związków PCDD, PCDF i PCB.

### **1.7. HIPOTEZA BADAWCZA I CELE PRACY**

Jak już zostało wspomniane wcześniej, na zanieczyszczenia związkami PCDD, PCDF i PCB narażone są w szczególności te ekosystemy, które, ze względu na depozycję atmosferyczną, spływ z obszarów zurbanizowanych i rolniczych oraz redystrybucję z osadów dennych, otrzymują relatywnie dużą dawkę zanieczyszczeń. Należą do nich zbiorniki zaporowe, których jakość jest determinowana przez procesy zachodzące w całym systemie: „zlewnia-rzeka-zbiornik”. Tym samym dynamika i dystrybucja PCDD, PCDF i PCB jest kompleksową funkcją wielkości zanieczyszczenia oraz procesów biogeochemicznych (biologicznych, chemicznych i fizycznych) oraz hydrologicznych, związanych z cyklem wody, zachodzących w danym układzie.

Spowolnienie biegu rzeki, długi czas retencji wody oraz duży ładunek materii organicznej niesionej wraz z wodami rzeki do zbiornika zaporowego, stwarzają dogodne warunki do sedimentacji i akumulacji PCDD, PCDF i PCB w osadach dennych. Szacuje się, iż do 97% związków chloroorganicznych dostających się do środowiska wodnego jest deponowanych w sedimentach zbiorników zaporowych. Stąd, ekosystemy te stają się magazynami dla omawianych związków, pełniąc rolę ich długoterminowego źródła i zagrożenia dla organizmów wodnych (CONNER, 1984; KNEZOVICH I IN., 1987; SHEA, 1988; THOMPSON I IN., 1996). W efekcie osady denne są dogodnym materiałem do badań i oceny stopnia stresu środowiskowego wywołanego zanieczyszczeniami związkami chloroorganicznymi (KARICHKOFF I IN., 1979; CONNER, 1984; KNEZOVICH I IN., 1987; SHEA, 1988; THOMPSON I IN., 1996).

Z uwagi na konieczność zintegrowanego podejścia do ochrony i rekultywacji ekosystemów wodnych, w pracy podjęto się analizy zagadnień dotyczących wpływu zagospodarowania zlewni rzeki powyżej zbiornika, powierzchni zlewni rzeki powyżej zbiornika i czasu retencji wody w zbiorniku na stężenia PCDD, PCDF i PCB w osadach dennych. W tym celu sformułowano następującą hipotezę badawczą:

#### **Hipoteza**

Stężenie 7 najbardziej niebezpiecznych kongenerów polichlorowanych dibenzo-*para*-dioksyn (PCDD) i 10 kongenerów polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF) oraz 12 dioksynopodobnych kongenerów polichlorowanych bifenyli (dl-PCB) w osadach dennych zbiorników zaporowych jest zróżnicowane i zależne od:

- form intensywności użytkowania zlewni rzeki powyżej zbiornika wyrażonych jako udział terenów zurbanizowanych i rolniczych;
- wielkości zlewni rzeki powyżej zbiornika;
- czasu retencji wody w zbiorniku.

**Weryfikację powyższej hipotezy przeprowadzono w oparciu o następujące cele badawcze:**

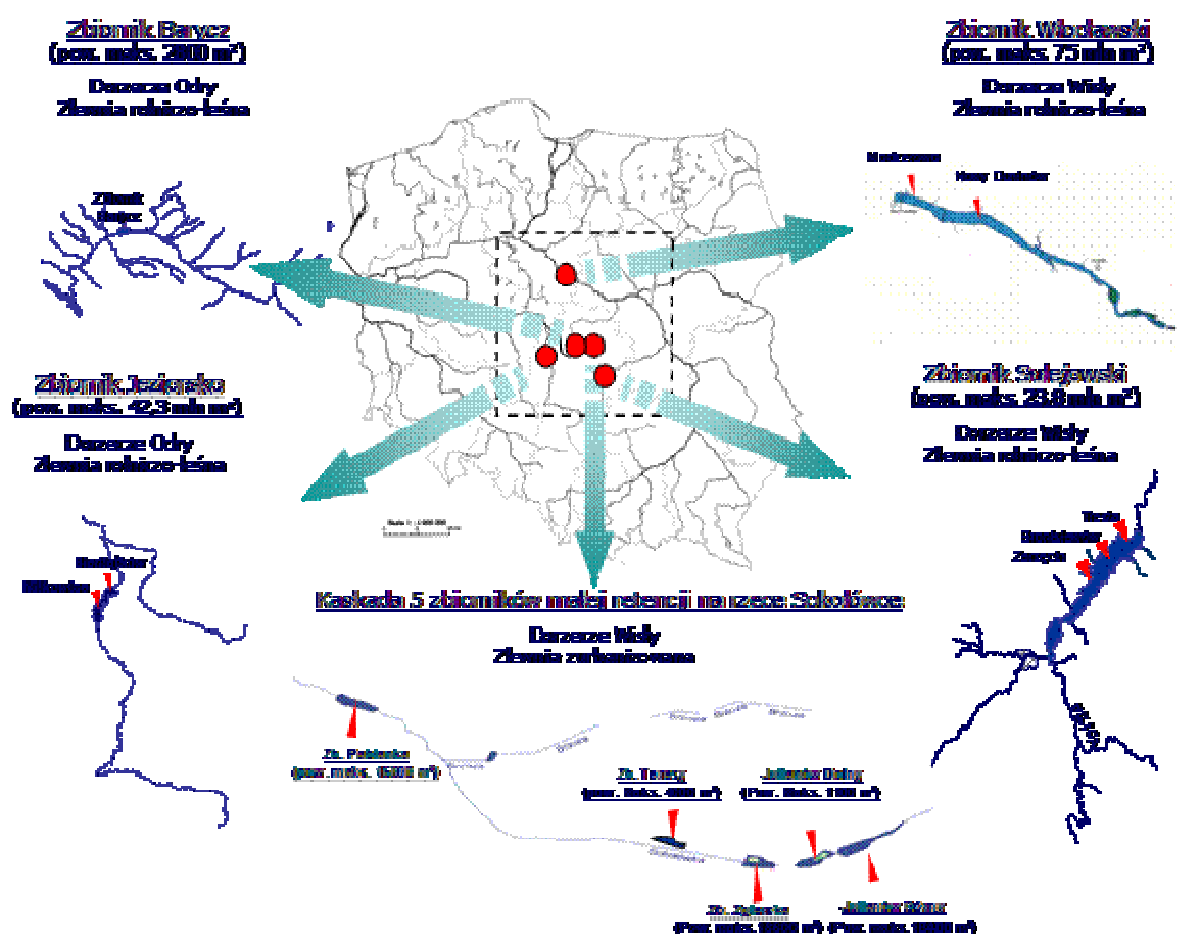
- określenie przestrzennych i sezonowych zmian stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomu toksyczności prób osadów dennych kaskady miejskich zbiorników zaporowych na rzece Sokołówce oraz zbiorników Włocławskiego, Jeziorsko, Sulejowskiego i Baryczy;
- określenie ryzyka toksykologicznego wynikającego z zanieczyszczenia osadów dennych badanymi związkami, poprzez zastosowanie równoważnika toksyczności 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*para*-dioksyny (TEQ), określanego jako poziom toksyczności próby;
- określenie zależności pomiędzy stężeniem sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych oraz poziomem toksyczności prób osadów dennych a formami intensywności użytkowania zlewni, wielkością zlewni oraz czasem retencji wody w zbiorniku.

## 2. TEREN BADAŃ

### 2.1. UZASADNIENIE WYBORU TERENU BADAŃ

Do badań wytypowano 9 zbiorników zaporowych na terenie Polski (Rys. 8), zróżnicowanych pod względem:

- stopnia przekształcenia zlewni w wyniku urbanizacji i rolnictwa;
- wielkości zlewni rzeki powyżej zbiornika;
- czasu retencji wody w zbiorniku.

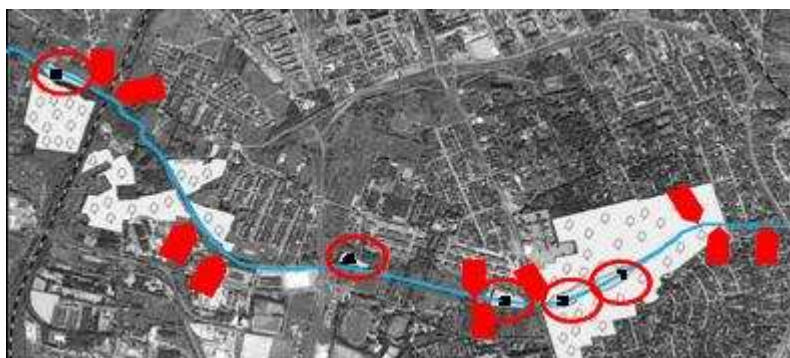


Rys. 8. Wytypowane do badań zbiorniki zaporowe.

## 2.2. ZBIORNIKI MAŁEJ RETENCJI NA RZECE SOKOŁÓWCE

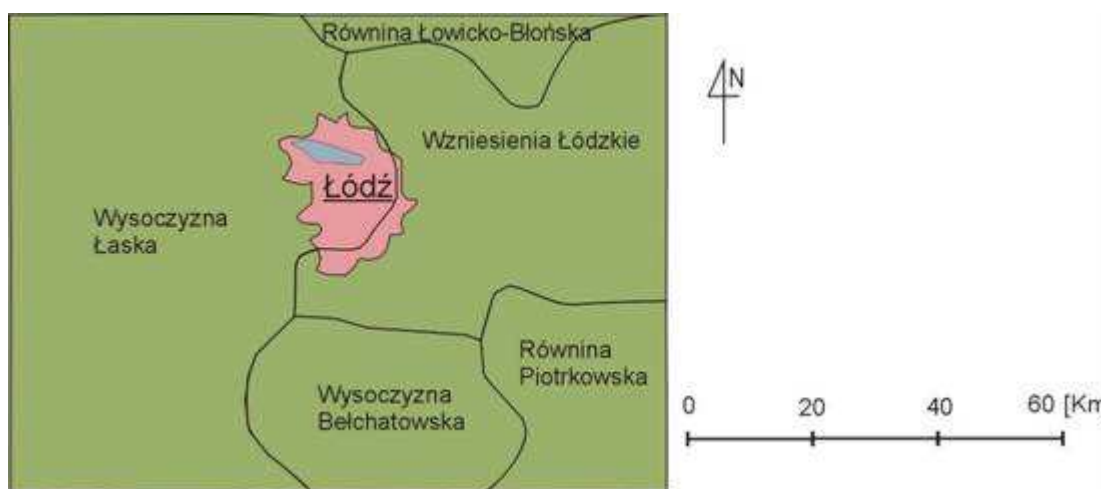
### 2.2.1. Charakterystyka ogólna rzeki Sokołówki

Sokołówka (numer zlewni 3305 wg Katastru Rzek Polski) to lewobrzeżny, drugorzędowy dopływ Bzury o długości od źródeł do ujścia 13,3 km, w tym na terenie Łodzi 13,0 km. Początkowy odcinek rzeki (od ul. Centralnej) na długości 1,3 km ujęty jest w kryty kanał ułożony przed 1945 rokiem. W latach 1978-1980 rzeka została uregulowana i od tego czasu wykorzystywana jest jako odbiornik nieoczyszczonych wód opadowych (Rys. 9). Wody ujęto w otwarty kanał o szerokości dna od 0,8 do 2,1 metra, które umocniono płytami żelbetonowymi. Skarpy natomiast umocniono elementami dwuotworowymi typu „heksapot”, do wysokości 1 metra. Zbudowano 11 stopni wodnych o wysokości 0,3 m, zmniejszających naturalny średni spadek rzeki o 0,25 ‰ (JOKIEL I MAKSYMIAK, 2002; BIEŻANOWSKI, 2003; KUJAWA I KUJAWA, 2003; WAGNER I IN., 2007).



**Rys. 9.** Wyloty wód burzowo-deszczowych (czerwone strzałki) na rzece Sokołówce (JOKIEL I MAKSYMIAK, 2002)

Zlewnia rzeki Sokołówki rozciąga się równoleżnikowo od zachodniej części strefy krawędziowej Wzniesień Łódzkich po Garb Bałucko-Julianowski, ograniczający zlewnię od południa i południowego zachodu. Garb Bałucko-Julianowski, o wysokościach względnych dochodzących do 230 m n.p.m., stanowi główny dział wodny Wisła-Odra (Rys. 10).



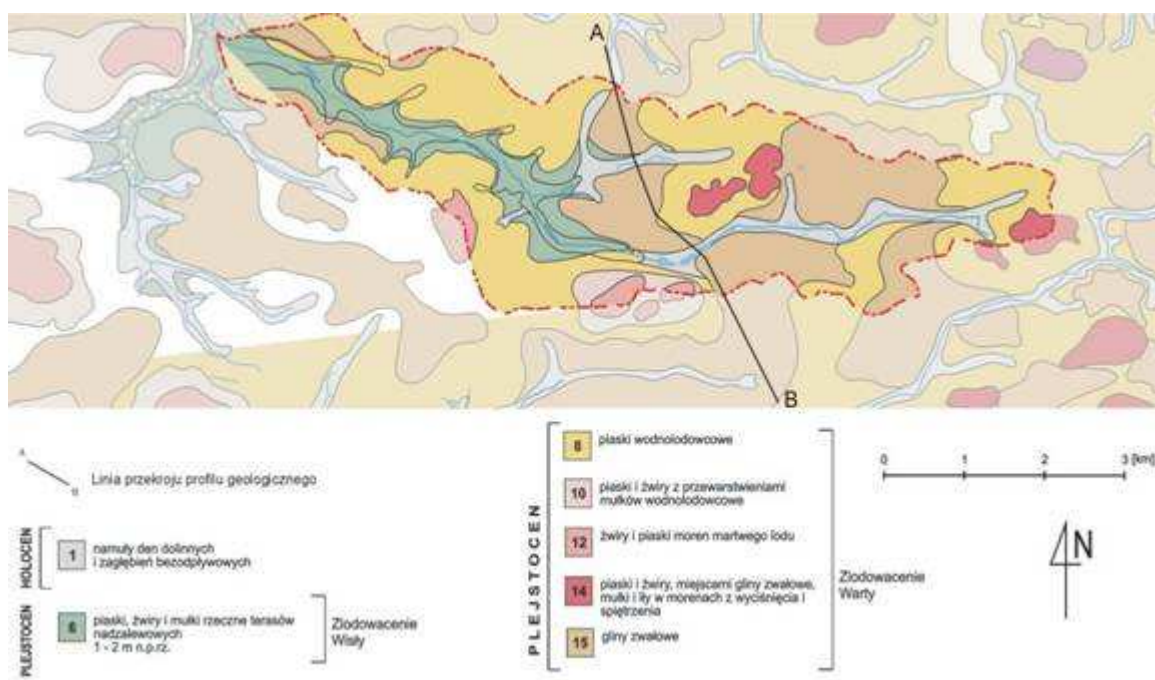
**Rys. 10.** Zlewnia Sokołówki (kolor niebieski) na tle regionalizacji fizyczno-geograficznej (KONDRACKI, 2002).

W obrębie zlewni rzeki Sokołówki różnica wysokości wynosi 78 m, na przestrzeni ok. 11 km. Ukształtowanie powierzchni warunkowane jest budową geologiczną Wzniesień Łódzkich, zbudowanych ze skał czwartorzędowych (gliny morenowe, żwiry, piaski, mułki i iły) o miąższości dochodzącej do 150 m. Występują również spiętrzenia glacyjotektoniczne, tworzące liczne garby rozdzielone siecią wąskich dolin, rozchodzących się koncentrycznie od wzniesień w okolicach Nowosolnej i Dąbrowy (282,9 m) (KLATKOWA, 1981; ZIOMEK, 2002).

Spośród gleb występujących w zlewni Sokołówki, w jej górnej części występują głównie gleby płowe (pseudobielicowe, brunatne wylugowane oraz pseudoglejowe), gleby silnie zdegradowane w wyniku intensyfikacji działalności człowieka oraz gleby antropogeniczne o niewykształconym profilu (KLATKOWA, 1981; ZIOMEK, 2002).

Środkowa i dolna część zlewni zbudowana jest z gleb rdzawych i bielicowych, wytworzonych z piasków słabogliniastych i gliniastych (KLATKOWA, 1981; ZIOMEK, 2002) (Rys. 11).

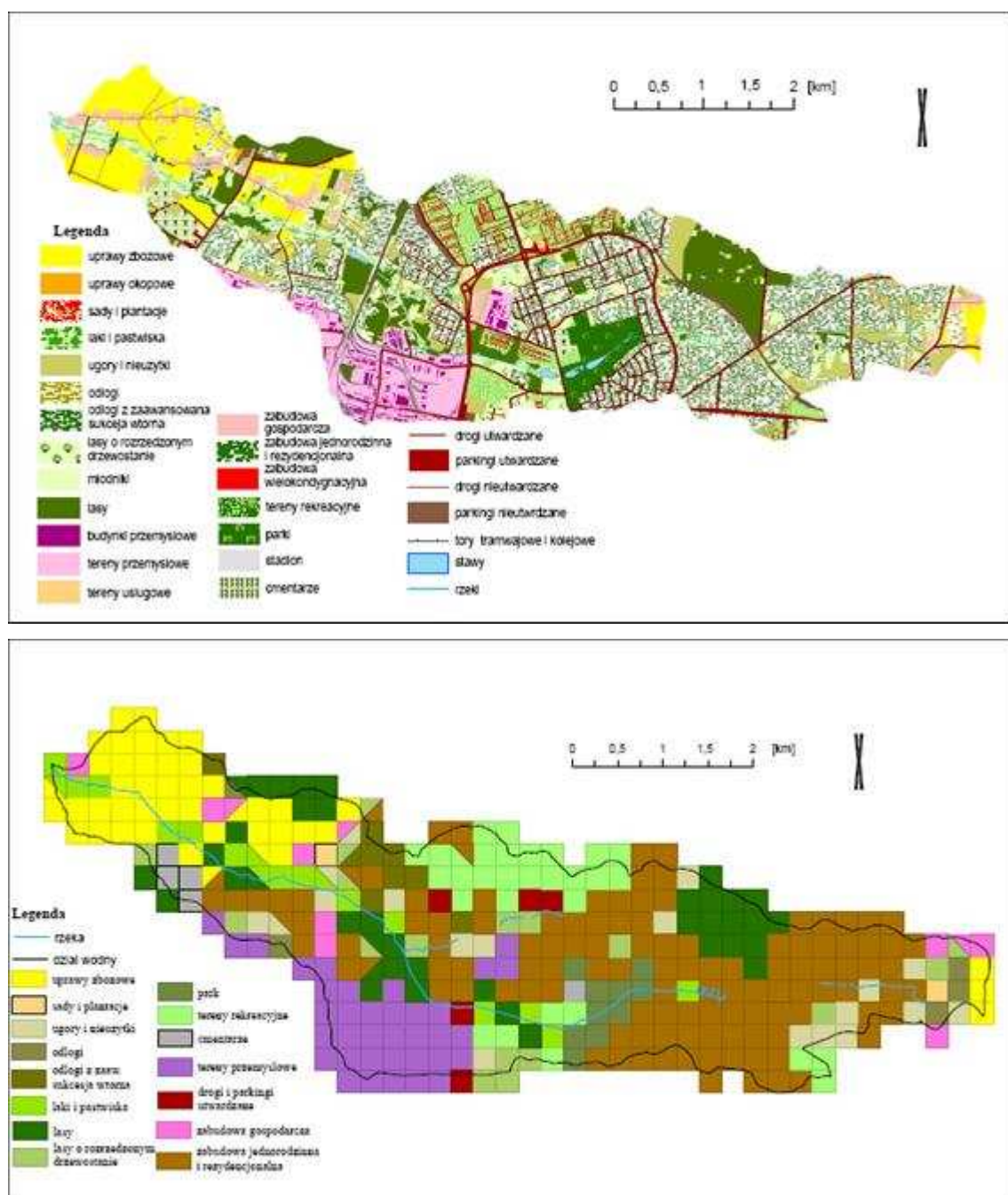




**Rys. 11.** Utwory powierzchniowe zlewni Sokołówki (ZIOMEK, 2002; DURYS, 2008)

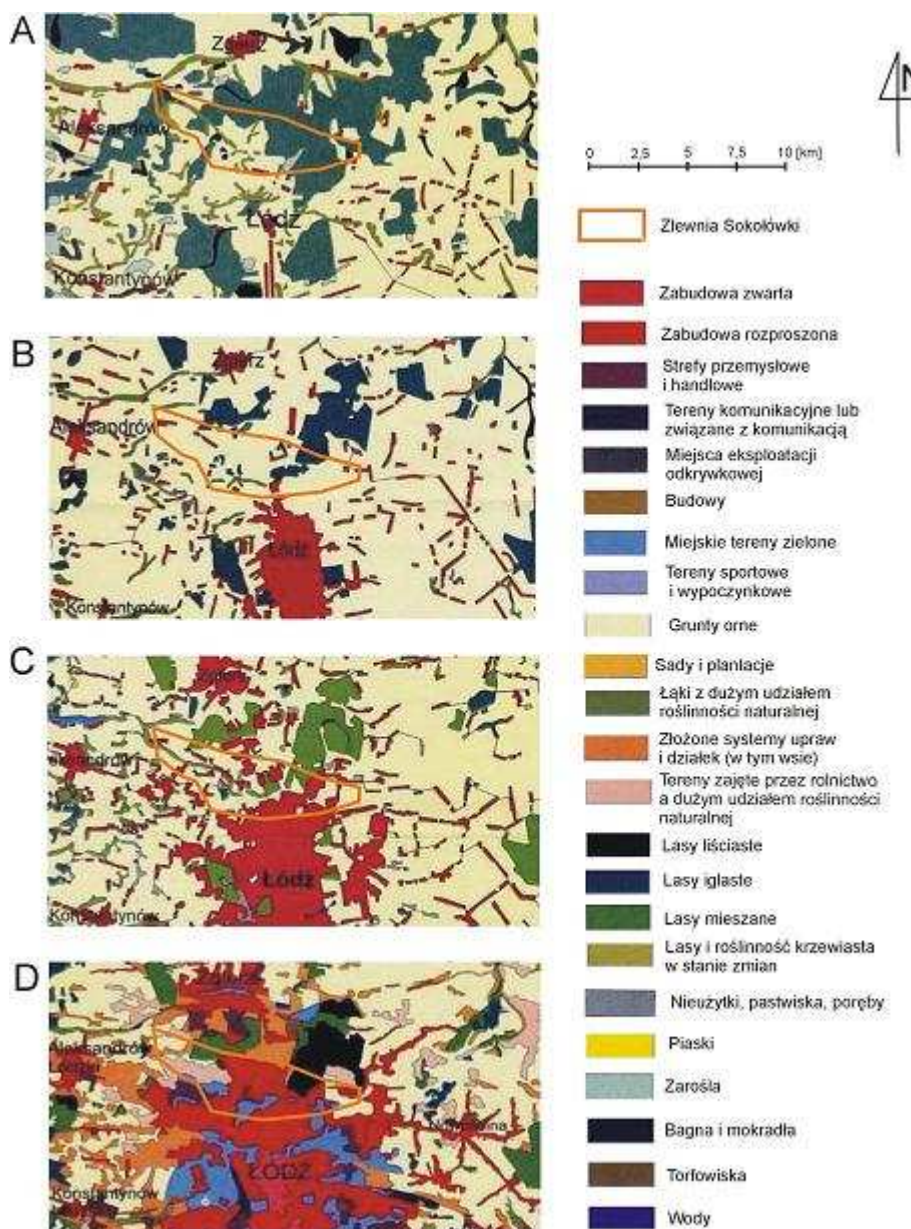
Zagospodarowanie zlewni rzeki Sokołówki jest zróżnicowane i wynika z wielowiekowej historii użytkowania omawianych terenów (Rys. 10). Północna część zlewni (na wschód od ul. Zgierskiej, obejmująca Zbiorniki Julianów Górny oraz Julianów Dolny) charakteryzuje się dużym udziałem zabudowy mieszkaniowej, wynoszącym 59%. Spośród pozostałych form wykorzystania terenu wymienić należy: tereny rolnicze - 13%, lasy - 11% oraz zabudowę komunikacyjną - 1%. Pozostałe 16 % stanowią: Park Julianowski, cmentarze oraz inne tereny zielone położone we wschodniej części zlewni. Należy również podkreślić, iż w tej części zlewni brak jest zabudowy przemysłowej i usługowej (DURYS, 2008) (Rys. 12 i 13).

Z kolei w środkowej części zlewni (od ul. Zgierskiej do ul. Szczecińskiej, obejmującej swym zasięgiem zbiorniki Zgierska, Teresa oraz Pabianka) udział poszczególnych form użytkowania terenu jest zbliżony i wynosi dla zabudowy przemysłowej i usługowej 23%, dla zabudowy mieszkaniowej 21% oraz dla zabudowy komunikacyjnej 3%, co łącznie daje 47% i plasuje tę część zlewni jako silnie zurbanizowaną. Pozostałe formy użytkowania to: tereny rolnicze - 23%, lasy - 19% oraz inne - 11% (DURYS, 2008) (Rys. 12 i 13).



Rys. 12. Zagospodarowanie zlewni rzeki Sokołówki (u góry: klasyczna mapa użytkowania terenu, na dole: mapa zdyskretyzowana) (DURYS, 2008).

Wg WITOSŁAWSKIEGO, (1993) górną i środkową część zlewni rzeki Sokołówki można zaklasyfikować do strefy III (miejskiej-zewnętrznej) z glebami antropogenicznymi, na których dominują zbiorowiska ruderalne z niewielką domieszką zbiorowisk segetalnych i półnaturalnych. Jest to obszar, na którym zachodziły główne przeobrażenia miast po roku 1945, w tym budowa wielotysięcznych osiedli mieszkaniowych w latach 60-tych i 70-tych XX wieku (Rys. 13).



**Rys. 13.** Zlewnia Sokołówki na tle zmian użytkowania ziemi w północnej części dzisiejszej Łodzi na przestrzeni lat: A - rok 1830, B - 1910, C - 1930, D - 1990 (PAPIŃSKA, 2002; DURYS, 2008).



### 2.2.2. Charakterystyka meteorologiczna obszaru zlewni rzeki Sokołówki

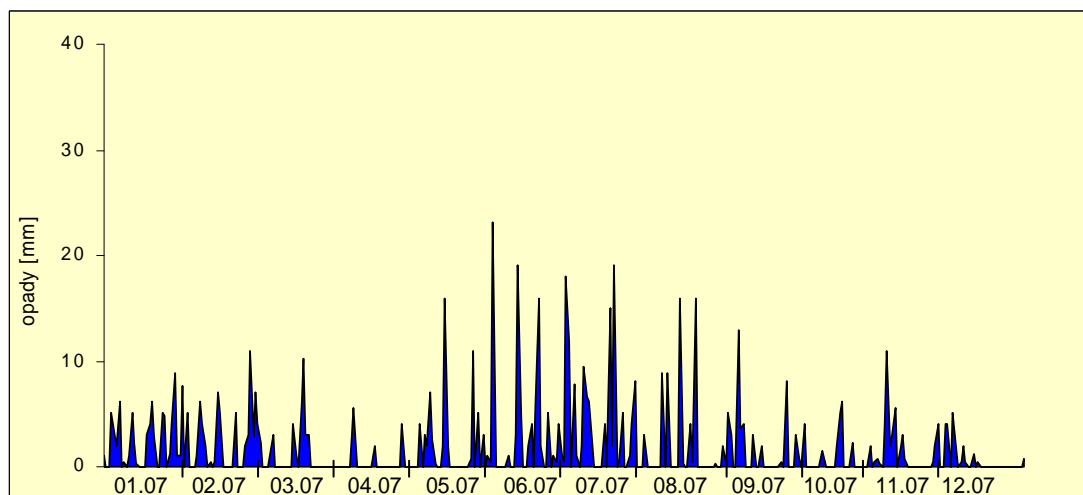
Okres badań obejmował lata 2007 i 2008. Materiał badań stanowiły dobowe sumy opadu oraz prędkości i przepływy wody w rzece Sokołówce. Dane meteorologiczne opadów pochodzą z zasobów archiwalnych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej ze stacji Lublinek (<http://www.tutiempo.net/en/>), natomiast dane dotyczące prędkości i przepływu wody w rzece Sokołówce mierzono z wykorzystaniem stacji monitoringu on-line, usytuowanej przy ul. Lewej (Fot. 1).



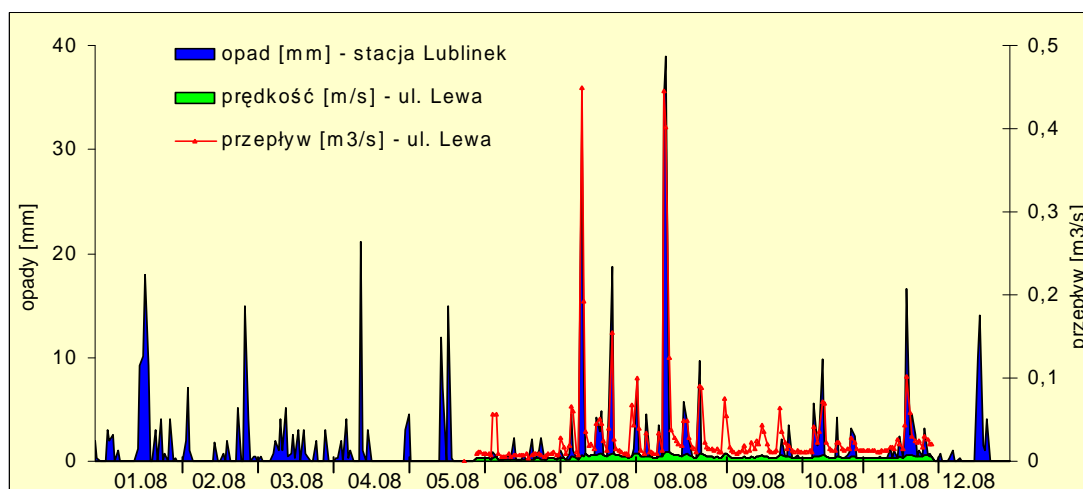
**Fot. 1.** Stacja monitoringu on-line przy ul. Lewej (Fot. W. Frątczak).

Z zebranych danych wynika, iż rokiem o obfitszych opadach był rok 2007, w którym zanotowano 154 dni deszczowe, z roczną sumą opadów równą 660,62 mm (Rys. 12 i 13). W roku 2008, z kolei, zanotowano 114 dni deszczowych, z roczną sumą opadów równą 507,40 mm. Miesiącem o najwyższej sumie opadów w roku 2007 był lipiec z wartością wynoszącą 125,48 mm oraz czerwiec – 89,67 mm, podczas gdy w roku 2008 w wymienionych miesiącach zanotowano odpowiednio 78,22 mm i 8,37 mm. Z kolei miesiącem o najobfitszych opadach w roku 2008 był sierpień -105,41 mm (Rys. 14 i 15). Jednocześnie w roku 2008 (czerwiec-grudzień), w ramach realizacji pracy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Frątczaka, mierzono prędkość oraz przepływ wody w rzece. Z uzyskanych danych wynika, iż maksima prędkości przepływu

pokrywają się z występującymi w tym okresie nawałnymi opadami deszczu. Najwyższą wartość prędkości oraz przepływu, wynoszącą odpowiednio  $0,80 \text{ m}^3/\text{s}$  i  $0,45 \text{ m}^3/\text{s}$  zanotowano w lipcu i sierpniu 2008, w czasie wystąpienia nawałnych opadów deszczu (Rys. 14 i 15).



Rys. 14. Rozkład opadów w roku 2007.



Rys. 15. Rozkład opadów, prędkości oraz przepływu wody w rzece Sokołowce w roku 2008

(<http://www.tutiempo.net/en>; W. Frątczak).

### **2.2.3. Charakterystyka miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce**

#### **2.2.3.1. Julianów Górny (SJG)**

Zbiornik usytuowany w Parku im. A. Mickiewicza na Julianowie, o powierzchni 16400 m<sup>2</sup>, pojemności 22500 m<sup>3</sup> i średnim czasie retencji 8,7 dnia. Wiek zbiornika szacuje się na ponad 100 lat (JOKIEL I MAKSYMIOUK, 2002; BIEŻANOWSKI, 2003; KUJAWA I KUJAWA, 2003; WAGNER I IN., 2007).

#### **2.2.3.2. Julianów Dolny (SJD)**

Zbiornik usytuowany w Parku im. A. Mickiewicza na Julianowie, o powierzchni 11000 m<sup>2</sup>, pojemności 11100 m<sup>3</sup> i czasie retencji wody 3,9 dnia. Wiek zbiornika, podobnie jak poprzedniego, szacuje się na ponad 100 lat (JOKIEL I MAKSYMIOUK, 2002; BIEŻANOWSKI, 2003; KUJAWA I KUJAWA, 2003, WAGNER I IN., 2007).

#### **2.2.3.3. Zbiornik Zgierska (SZZ)**

Zbiornik zaporowy utworzony w roku 2003, w niecce dawnego stawu rybnego, zwanego stawem Chachuły. Budowa zbiornika Zgierska stanowiła pierwszy element renaturyzacji rzeki i doliny Sokołówki. Powierzchnia zbiornika wynosi 18600 m<sup>2</sup>, pojemność 24000 m<sup>3</sup>, a czas retencji wody 7,7 dnia.

Powstały zbiornik obsadzono roślinnością wodną, której zadaniem ma być oczyszczanie wody spływającej do niego z kanałów deszczowych. Wyloty kanałów zostały wyposażone w osadniki i separatory zawieszin oraz substancji ropopochodnych. Teren wokół zbiornika, jak i strefa litoralna, jest sukcesywnie obsadzany krzewami harmonizującymi z otoczeniem, oraz roślinnością wodną (JOKIEL I MAKSYMIOUK, 2002; BIEŻANOWSKI, 2003; KUJAWA I KUJAWA, 2003, WAGNER I IN., 2007).

#### **2.2.3.4. Zbiornik Teresa (SZT)**

Zbiornik Teresa utworzono w roku 2004 w miejscu dawnego Stawu Kordackiego, lateralnie na prawym brzegu doliny. Normalny poziom piętrzenia wynosi 197,10 m n.p.m., długość 170 m, szerokość 30—40 m. Powierzchnia zbiornika wynosi

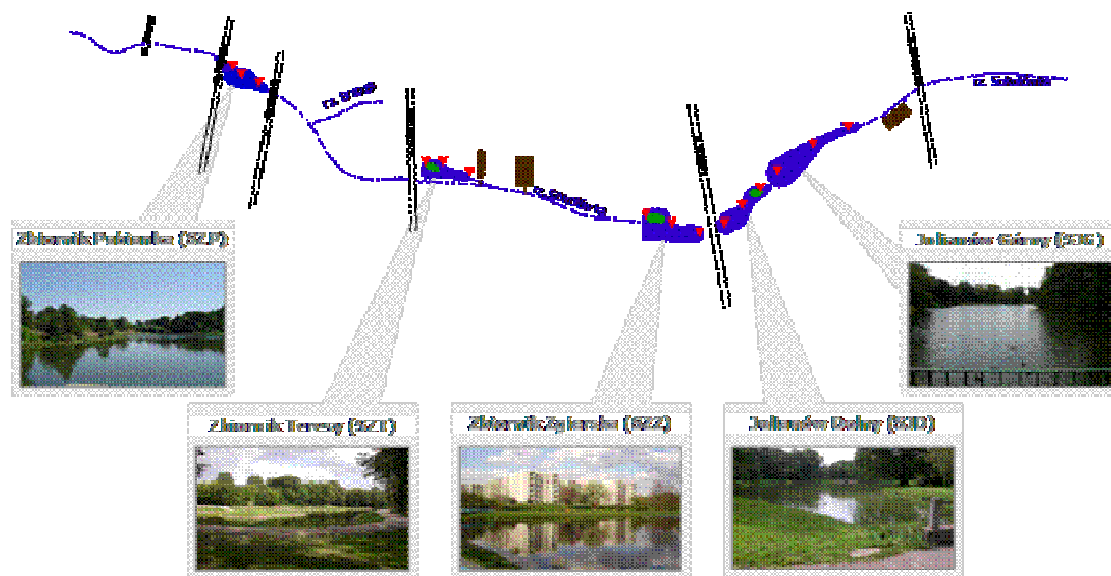
4000 m<sup>2</sup>, pojemność 4100 m<sup>3</sup>, a czas retencji wody 1,2 dni (JOKIEL I MAKSYMIAK, 2002; BIEŻANOWSKI, 2003; KUJAWA I KUJAWA, 2003, WAGNER I IN., 2007).

#### 2.2.3.5. Zbiornik Pabianka (SZP)

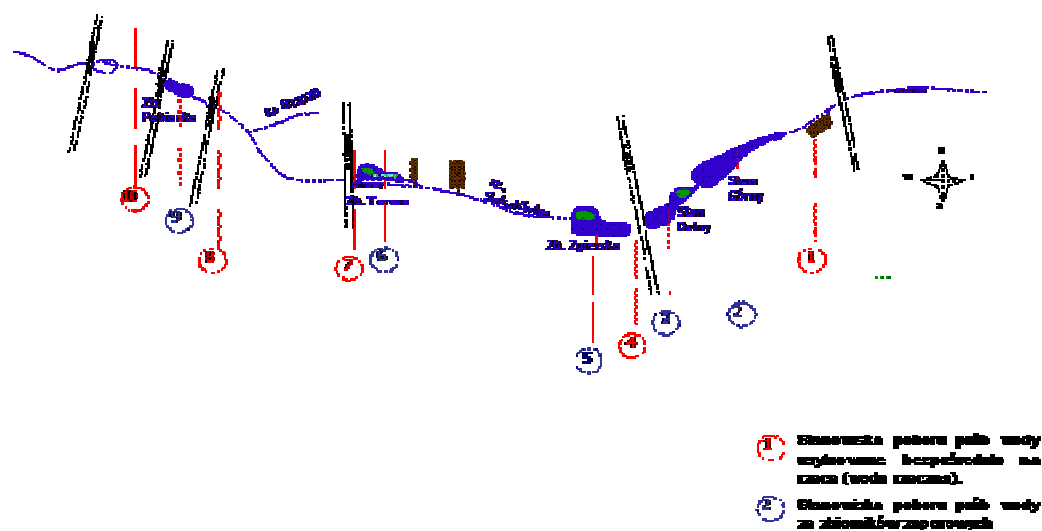
Zbiornik usytuowany na obrzeżach miasta Łodzi, o powierzchni 15000 m<sup>2</sup>, pojemności 20000 m<sup>3</sup> i średnim czasie retencji wody 3,4 dnia (JOKIEL I MAKSYMIAK, 2002; BIEŻANOWSKI, 2003; KUJAWA I KUJAWA, 2003, WAGNER I IN., 2007).

#### 2.2.4. Opis stanowisk poboru prób

Próby pobierane były z trzech stanowisk z każdego ze zbiorników, tj. z górnej (cofki), środkowej oraz dolnej części zbiornika (Rys. 16). W przypadku poboru wody, próby pobierane były ze stanowisk usytuowanych zarówno na zbiornikach jak i powyżej i poniżej zbiorników małej retencji (Rys. 17).



**Rys. 16.** Lokalizacja stanowisk poboru próbek osadów dennych ze zbiorników małej retencji na rzece Sokołowiec (Fot. M.Urbaniak).



Rys. 17. Lokalizacja stanowisk poboru prób wody na rzece i zbiornikach małej retencji na rzece Sokółwce



## 2.3. ZBIORNIK WŁOCŁAWSKI

### 2.3.1 Charakterystyka ogólna Zbiornika Włocławskiego

Zbiornik Włocławski został utworzony w 1970 roku poprzez przegrodzenie zaporą rzeki Wisły na 670 km jej biegu, w ramach projektu Kaskady Dolnej Wisły.

Zbiornik położony jest w Polsce Centralnej, na granicy antyklinorium kujawsko-pomorskiego i synklinorium brzeźnego, w Kotlinie Płockiej, u podnóża stoku Wysoczyzny Dobrzyńskiej (CHUDY, 1985). Podłoże stanowią utwory czwartorzędowe plejstoceny i holoceny, o miąższości dochodzącej do 40-50 m w części środkowej. Wśród osadów plejstoceny dominują utwory pochodzenia lodowcowego, głównie gliny zwałowe, rzeczno-lodowcowe, takie jak piaski i żwiry oraz zastoiskowe, do których zaliczyć można mułki piaszczyste i ilaste oraz ropy warstwowe. Dodatkowo spotykane są utwory eoliczne, np. drobnoziarniste piaski wydmy.

Położenie zbiornika pomiędzy dwoma jednostkami strukturalnymi powoduje znaczne różnice pomiędzy brzegami: brzeg prawy charakteryzuje się stromością (niekiedy wysokość osiąga 20-40 m powyżej lustra wody) z licznymi osuwiskami; brzeg lewy charakteryzuje się naturalnie płaskim ukształtowaniem, co przyczyniło się do konieczności jego umocnienia i podwyższenia wałami przeciwpowodziowymi (BANACH 1977; 1985; 1986; 1988; 1994; 1998; BANACH i SPANILA, 2000; BANACH i GROBELSKA, 2003).

W zakresie pokrycia terenu zlewni rzeki Wisły, można wyróżnić zlewnię Wisły Małej, o powierzchni 1748 km<sup>2</sup>, zlewnię silnie zindustrializowanej Górnej Wisły, o powierzchni 31847 km<sup>2</sup>, gdzie tereny zindustrializowane/przemysłowe pokrywają 25% powierzchni zlewni; oraz zlewnię Wisły Środkowej, o powierzchni 84540 km<sup>2</sup>, której 50% powierzchni to tereny rolnicze (TAMM I IN., 2009). Biorąc pod uwagę zagospodarowanie w/w zlewni oraz zlewni dopływów Wisły (co daje powierzchnię 171000 km<sup>2</sup>), 65% zlewni rzeki Wisły powyżej zbiornika Włocławskiego stanowią tereny rolnicze, w tym 16% intensywne użytkowanie łąki i pastwiska, 27% lasy i 7,3% tereny zurbanizowane, przemysłowe i inne (BIELECKA i CIOŁKOSZ, 2004; GRZESIAK i DOMAŃSKA, 2006; TAMM I IN., 2009).

Zlewnia bezpośrednia Zbiornika Włocławskiego wynosi 171 km<sup>2</sup>, z czego 61,5% to tereny leśne, 36% tzw. obszary bezodpływowe, a 11,6% powierzchni zlewni stanowią mokradła i jeziora (GLAZIK, 1978, KAJAK, 1995).

Zbiornik Włocławski jest największym pod względem powierzchni i drugim, co do objętości, sztucznym zbiornikiem zaporowym w Polsce. Jego powierzchnia wynosi 75 mln m<sup>2</sup>, maksymalna objętość - 408 mln m<sup>3</sup>, długość - 58 km, szerokość - 2,4 km, średnia głębokość - 5,5 m, maksymalna - 14 m (SZUPRYCZYŃSKI, 1986). Średni czas wymiany wody w zbiorniku wynosił 5 dni, jednakże przy wysokich, powodziowych przepływach wody – powyżej 4000 m<sup>3</sup>/s, okres wymiany wody spadał poniżej jednej doby, co zdecydowało o rzecznym charakterze zbiornika (CHUDY, 1985). W roku 2007 i 2008, ze względu na zmianę charakteru zbiornika na przepływowy, ze średnim przepływem rocznym 930-970 m<sup>3</sup>/s, retencja wody w zbiorniku nie zachodziła.

Główna oś zbiornika biegnie z południowego zachodu na północny wschód, co przy dominujących wiatrach zachodnich wpływa w znaczący sposób na falowanie.

Do głównych zadań zbiornika należą:

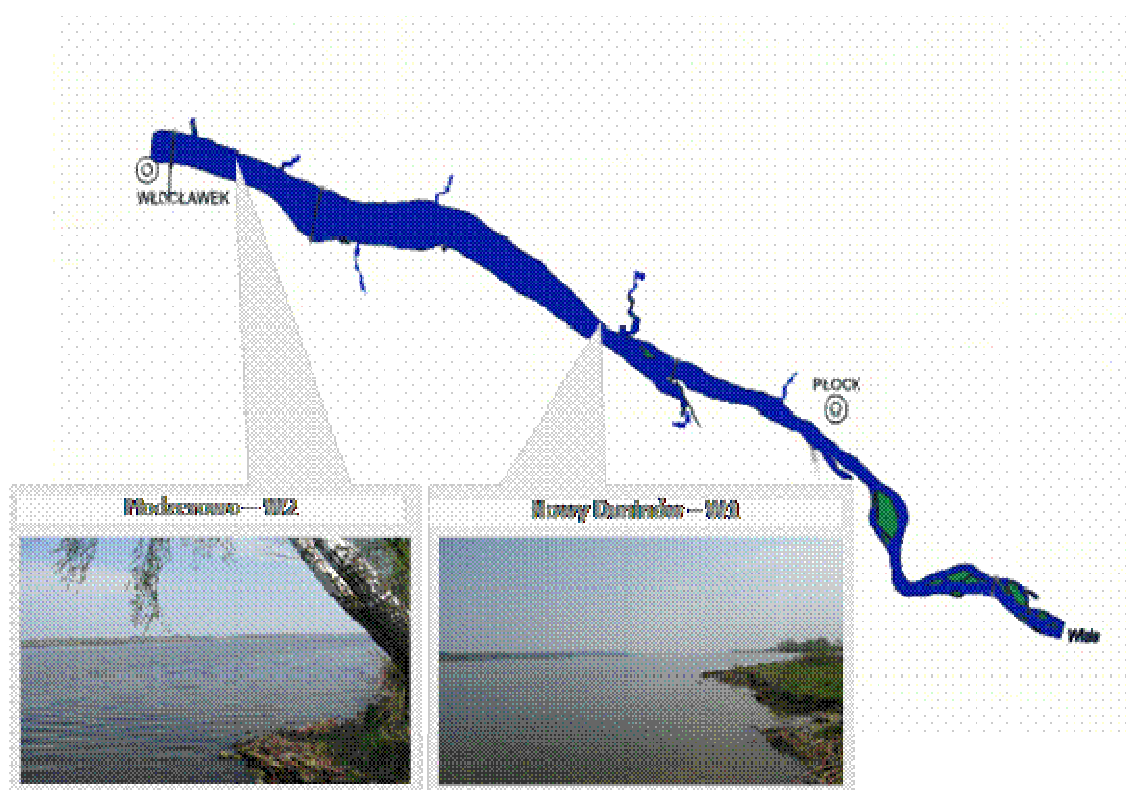
- ochrona przeciwpowodziowa;
- retencja czystej, przydatnej gospodarczo wody;
- wyrównywanie przepływów Wisły w rejonie Włocławka;
- poprawa warunków żeglugowych na Wiśle;
- produkcja czystej energii elektrycznej (160 MW) (SZUPRYCZYŃSKI, 1986).

### **2.3.2. Opis stanowisk poboru prób**

Stanowiska poboru prób rozmieszczone były wzdłuż Zbiornika Włocławskiego (Rys. 18).

Stanowisko „Nowy Duninów” (**W1**) - położone w środkowej części zbiornika, w głównym nurcie wody. Głębokość zbiornika wynosi ok. 8m. Jest to obszar intensywnie wykorzystywany turystycznie.

Stanowisko „Modzerowo” (**W2**) – położone w części dolnej zbiornika, gdzie maksymalna głębokość dochodzi do 13 m.



**Rys. 18.** Lokalizacja stanowisk badań na Zbiorniku Włocławskim (Fot. M.Urbaniak)

## 2.4. ZBIORNIK JEZIORSKO

### 2.4.1. Charakterystyka ogólna Zbiornika Jeziorsko

Zbiornik Jeziorsko został zbudowany w 1986 roku, po przegrodzeniu doliny rzeki Warty w 484,3 km jej biegu, na linii wsi Skęczniew-Siedlątków zaporą ziemną o maksymalnej wysokości 20 m i długości 2730 m oraz po wybudowaniu zapór bocznych w dolinie rzek: Pichny i Teleszyny oraz zapór cofkowych w rejonie miasta Warta (GAJEWSKI I ORŁOWSKI, 1992; PRZYBYŁKA, 1995; SZYPER I MASTYŃSKI, 1997; GLINKOWSKA I ŁUKAWSKA, 1998; MASTYŃSKI I IN., 1999; ORŁOWSKI, 1999; GALICKA I IN., 2007; KULIGOWSKI, 2007).

W okresie maksymalnego spiętrzenia wody, czyli w okresie kwiecień - czerwiec, zbiornik osiąga powierzchnię 42,30 mln m<sup>2</sup>. Następnie woda powoli opada, odsłaniając duże połacie błotnistego dna zbiornika. Minimalna powierzchnia w okresie listopad - grudzień, wynosi zaledwie 17,60 mln m<sup>2</sup>. Maksymalna głębokość to około 2,5 m (GAJEWSKI I ORŁOWSKI, 1992; PRZYBYŁKA, 1995; SZYPER I MASTYŃSKI, 1997; GLINKOWSKA I ŁUKAWSKA, 1998; MASTYŃSKI I IN., 1999; ORŁOWSKI, 1999; GALICKA I IN., 2007; KULIGOWSKI, 2007). Średni czas retencji z lat 2002-2004 wynosił 21,5 dni. Powierzchnia zlewni bezpośredniej zbiornika wynosi 538 km<sup>2</sup>, w tym grunty orne stanowią 71,1%, lasy - 16,4%, a nieużytki - 12,5%.

Zlewnia Górnej Warty, w której zlokalizowany jest Zbiornik Jeziorsko, rozciąga się na obszarze czterech podstawowych jednostek geologicznych:

- monokliny śląsko – krakowskiej;
- monokliny przedsudeckiej;
- synklinorium szczecińsko-łódzko-miechowskiego;
- antyklinorium środkowopolskiego.

W obrębie monokliny śląsko-krakowskiej wyróżnia się niewielki obszar na południu - część krakowską oraz część częstochowską, w całości objętą obszarem zlewni. Od północnego wschodu zlewnia Górnej Warty obejmuje duże fragmenty niecki mogileńskiej i łódzkiej, w obrębie której zaznacza się rów Kleszczowa, o znacznej miąższości trzeciorzędu oraz elewacja radomszczańska z utworami jury (KONDRACKI, 1978; 2002).

Podłoże kenozoiku stanowią głównie utwory mezozoiczne. Wzdłuż osi przecinającej nieckę łódzką i mogileńską z północnego zachodu na południowy wschód, występuje kreda górna, z kolei w kierunku południowo-zachodnim i północno-

wschodnim pojawiają się wychodnie podkenozoiczne (GAJEWSKI I ORŁOWSKI, 1992; PRZYBYŁKA, 1995; SZYPER I MASTYŃSKI, 1997; GLINKOWSKA I ŁUKAWSKA, 1998; MASTYŃSKI I IN., 1999; ORŁOWSKI, 1999; GALICKA I IN., 2007; KULIGOWSKI, 2007).

W niektórych częściach zlewni układ warstw podłoża uległ zaburzeniu na skutek wysadów solnych (Dębina, Sobótka, Mogilno), co powoduje występowanie skał permu bezpośrednio pod czwartorzędowymi. Skały czwartorzędu charakteryzują się stopniowym spadkiem miąższości i zanikiem form młodszych w kierunku południowym. Stąd, na obszarze pomiędzy Nerem a Prosną, na powierzchni występują gliny fazy poznańskiej zlodowacenia północnopolskiego, a dalej na południe - gliny fazy leszczyńskiej i coraz to starszych stadiów zlodowacenia środkowopolskiego (KONDRACKI, 1978; 2002).

Również podłoże trzeciorzędowe położone na południe od Kalisza charakteryzuje się mniejszą miąższością, do niemal całkowitego zaniku na południe od Częstochowy, gdzie tworzy tylko niewielkie, izolowane płyty na powierzchni wychodni jury i triasu (KONDRACKI, 1978; 2002).

Roślinność pierwotna, która powinna wystąpić jako wypadkowa warunków klimatyczno-glebowych i ukształtowania terenu, nie zachowała się w Regionie Wodnym Warty, jedynie miejscami występują skupiska roślinności zbliżone do naturalnej. W związku z tym, o krajobrazie decyduje przede wszystkim użytkowanie terenu ([www.rzgw.poznan.pl](http://www.rzgw.poznan.pl)).

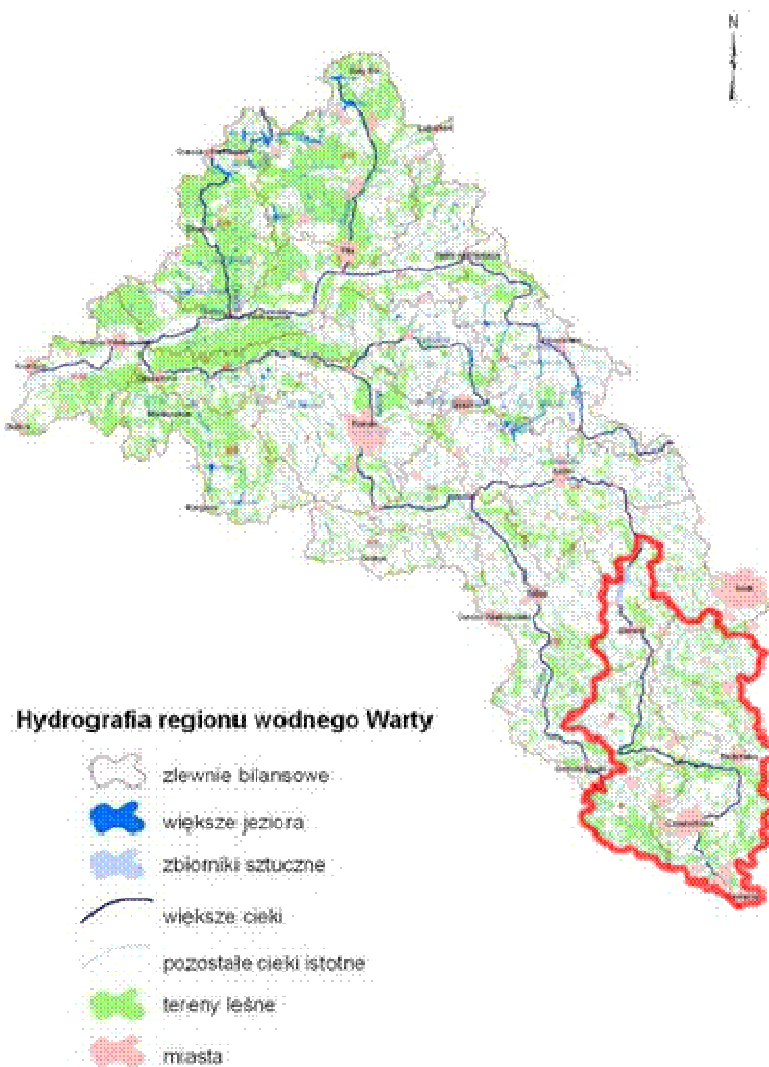
Region Wodny Warty można podzielić pod względem użytkowania terenu na trzy części:

- południową, w której zlokalizowany jest Zbiornik Jeziorsko - rolniczo-leśną;
- środkową, której południową granicę można określić na linii Ostrów Wielkopolski;
- Łódź, typowo rolniczą z niewielkim mozaikowym udziałem lasów;
- północno-zachodnią (tereny na zachód od linii Zbąszyń - Złotów), w której znajdują się rozległe kompleksy leśne, porozielane obszarami rolniczymi.

Dominującą formą użytkowania w zlewni rzeki Warty są grunty orne, lasy oraz łąki i pastwiska.

Grunty orne zajmują około 60% obszaru zlewni Warty, jednak należy zaznaczyć, iż dominują one głównie w środkowej i północno-zachodniej części zlewni, gdzie lesistość dochodzi do 50%. W południowej, górnej części zlewni, lasy są mniej zwarte, ze średnią lesistością w zlewniach cząstkowych wynoszącą 25,3%, w tym

w zlewni I – 27,6%, II – 30,9%, III – 22,1%, IV – 26,2% i V – 19,7% ([www.rzgw.poznan.pl](http://www.rzgw.poznan.pl)) (Rys. 19).



**Rys. 19.** Zagospodarowanie zlewni górnej Warty (RZGW, Poznań. Kolorem czerwonym obrysowano zlewnię Górnej Warty)

<http://www.rzgw.poznan.pl/informacje-o-regionie/hydrografia.php>.

Dominującym gatunkiem jest sosna, natomiast skupiska lasów mieszanych i liściastych, zbliżonych do formacji naturalnych, występują w Puszczy Gorzowskiej i Drawskiej.

Istotną formą zagospodarowania zlewni Warty są użytki zielone, głównie łąki i pastwiska. Jednak ich udział w ogólnym zagospodarowaniu zlewni rzeki Warty jest dużo mniejszy niż form wyżej opisanych. Przyczyną tego jest ograniczenie ich

występowania do dolin większych rzek (Pradolina Toruńsko - Eberswaldzka - Noteć, dolna Warta; Pradolina Warszawsko - Berlińska - środkowa Warta, środkowa Odra).

Z pozostałych form zagospodarowania istotnych dla krajobrazu wymienić należy obszary zurbanizowane. Największe powierzchnie miejskie zajmują Łódź, Poznań i Częstochowa.

Zbiornik retencyjny Jeziorsko na rzece Warcie według danych GUS jest drugim pod względem powierzchni zalewu i czwartym pod względem pojemności zbiornikiem zaporowym w Polsce, zaprojektowanym i wybudowanym w celu:

- zmniejszenia zagrożenia powodziowego w dolinie rzeki Warty, szczególnie dla miast Uniejów, Koło, Konin, Śrem i Poznań;
- zabezpieczenia wody dla systemów chłodniczych Zespołu Elektrowni Pątnów-Adamów-Konin oraz dla przemysłu w rejonie Konina, Śremu i Poznania;
- pokrycia aktualnych i perspektywicznych potrzeb gospodarki komunalnej miast: Koło, Konin i Poznań (ujęcia infiltracyjne);
- zapewnienia wody do urządzeń rolniczych;
- zwiększenia przepływów rzeki Warty w okresach niżówkowych w celu poprawienia stanu sanitarnego wody i warunków żeglugowych;
- prowadzenia gospodarki rybackiej na zbiorniku i w ośrodku zarybieniowym na kompleksie stawów w Pęczniewie;
- produkcji energii elektrycznej średnio 21 GWh rocznie;
- stworzenia warunków rekreacyjno-sportowych dla rejonu Łodzi oraz miast Sieradz, Konin, Kalisz, Turek i Poddębice (GŁUSZAK, 1986).

Do tych zadań podstawowych doszło jeszcze, po wybudowaniu zbiornika, zadanie ekologiczne - utrzymanie powstałych po wybudowaniu zbiornika warunków siedliskowych dla ptactwa wodnego.

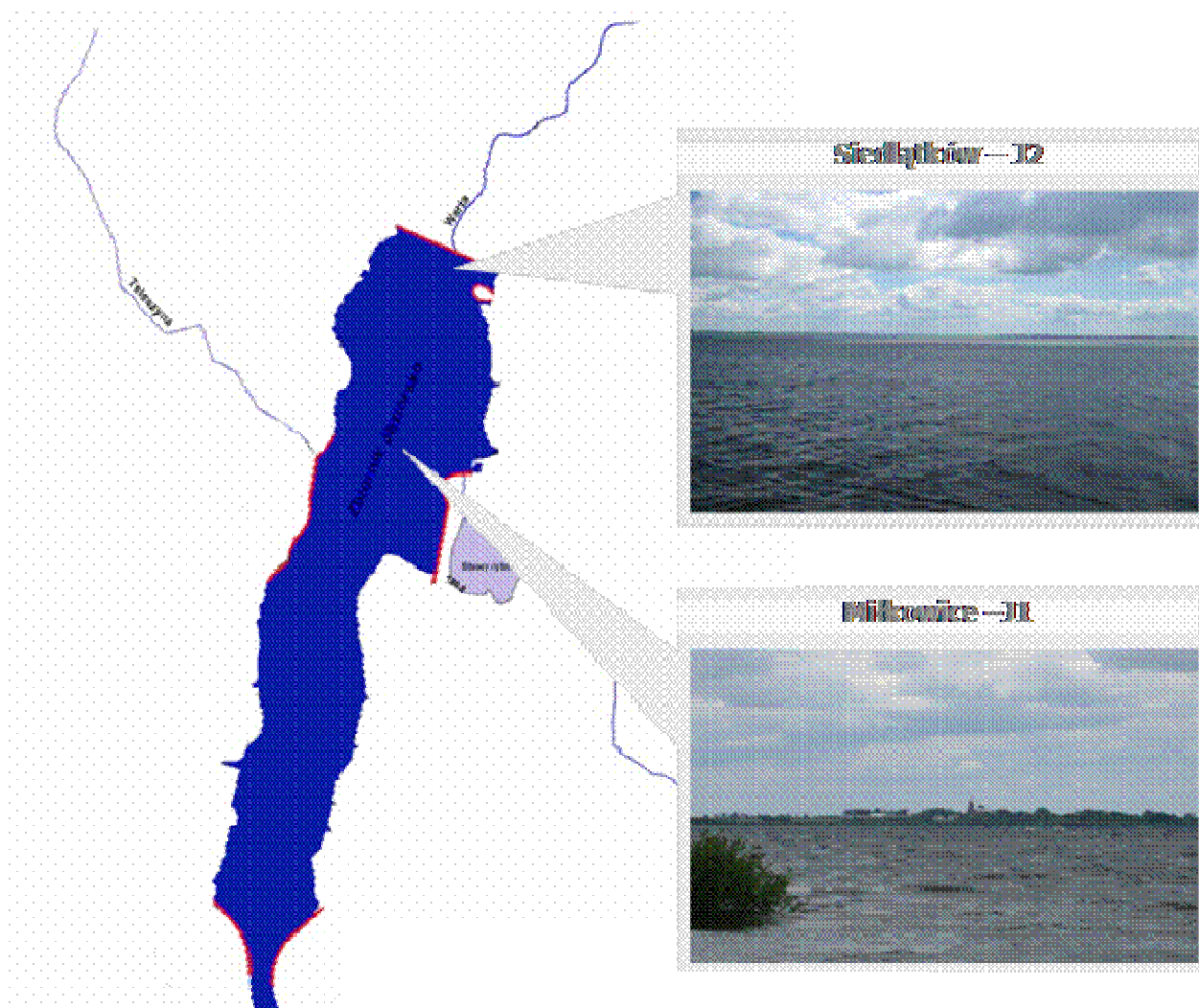
Powstanie Zbiornika Jeziorsko przyczyniło się w dużym stopniu do zmiany charakteru szaty roślinnej. Obecnie w florze dominują rośliny wodne i bagienne, stanowiące ponad 50% stwierdzonych gatunków. Niewielki jest udział gatunków leśnych (ok. 10%) i łąkowych (ok. 20%). Na wałach przeciwpowodziowych spotyka się gatunki charakterystyczne dla muraw napiaskowych, zbiorowisk ruderalnych oraz segetalnych. Zaprzestanie wykaszania łąk spowodowało ekspansję wierzb, zwłaszcza w strefie cofkowej, cyklicznie zalewanej podczas wysokich stanów wody w zbiorniku ([www.rzgw.poznan.pl](http://www.rzgw.poznan.pl)).

### 2.4.2. Opis stanowiska poboru prób

Stanowiska poboru prób rozmieszczone były w środkowej i dolnej części Zbiornika Jeziorsko (Rys. 20).

Stanowisko „Miłkowice” (J1) - położone w środkowej części zbiornika, w głównym nurcie wody, na wysokości stawów w Pęczniewie.

Stanowisko „Siedlątków” (J2) – położone w części dolnej zbiornika, w odległości ok. 150 m od tamy czołowej.



**Rys. 20.** Lokalizacja stanowisk badań na Zbiorniku Jeziorsko (Fot. M.Urbaniak).



## 2.5. ZBIORNIK SULEJOWSKI

### 2.5.1. Charakterystyka ogólna Zbiornika Sulejowskiego

Zbiornik Sulejowski został zlokalizowany w centralnej Polsce, w makroregionie Wzniesień Południowomazowieckich, w mezoregionie Równiny Piotrkowskiej, na pograniczu z mezoregionami Wzgórz Radomszczańskich i Opoczyńskich. W obrębie Niecki Tomaszowskiej, będącej zatoką struktury synklinarnej Niecki Łódzkiej, występują od północnego wschodu i południowego zachodu utwory jurajskie: margle, wapienie, wapienie ilaste, wapienie politowe. Wypełnienie niecki tworzą utwory kredowe: ility z przewarstwieniami syderytów, muły piaszczyste, ility mulaste. Podłoże prawie całego obszaru akwenu i terenów przyległych stanowią utwory czwartorzędowe (AMBROŻEWSKI, 1993, KONDRACKI, 2000).

Zbiornik został utworzony w latach 1969 – 1973, w wyniku spiętrzenia zaporą wód rzeki Pilicy, na 138,9 km jej biegu.

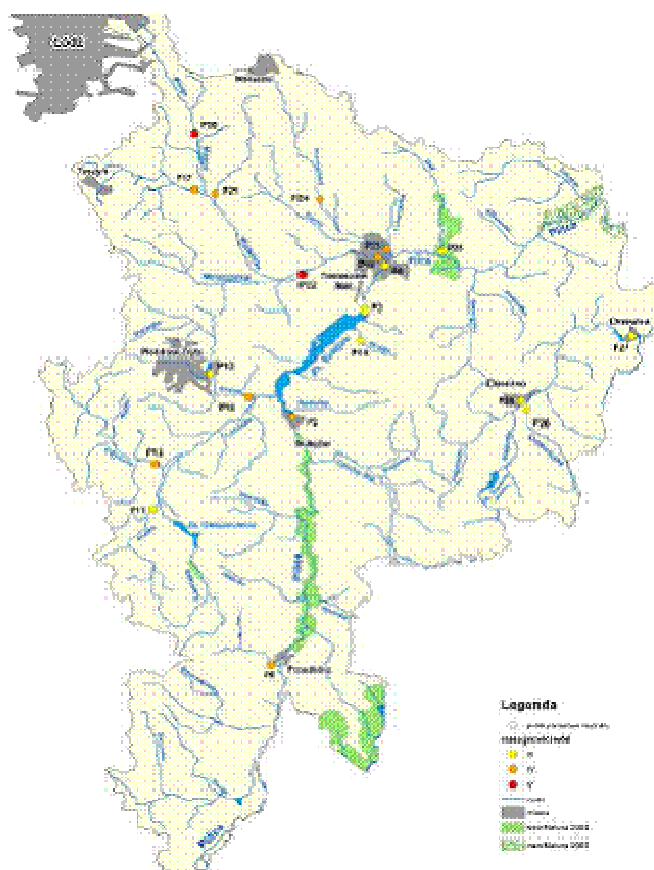
Podczas maksymalnego piętrzenia zbiornik ma charakter rynnowy, długość akwenu wynosi 17 km, maksymalna szerokość 2,0 km, głębokość od 1,5 (cofka) do 11 m (tama czołowa) (AMBROŻEWSKI, 1996). Średnie napełnienie zbiornika w ostatnich latach wynosi ok. 70 mln m<sup>3</sup>, przy rzędnej piętrzenia 166,3 m n.p.m. Średni czas retencji wody z wielolecia wynosi 42 dni. Całkowita wymiana wody w zbiorniku zachodzi 9 razy w roku. Brzegi Zbiornika Sulejowskiego zostały uregulowane na 23 kilometrach długości, co stanowi około 40% całkowitej długości jego linii brzegowej, pozostała część o długości 35 km jest zalesiona (AMBROŻEWSKI, 1980; 1984; 1993; 1996).

Główna oś Zbiornika Sulejowskiego, biegnąca z południowego zachodu na północny wschód, odpowiada dominującemu w tym regionie kierunkowi wiatrów, wywołujących okresowo znaczne falowanie i mieszanie wód zbiornika. Efektem tego jest powstawanie miejsc stagnacji wody przy południowym brzegu środkowej i dolnej części zbiornika (IŻYKOWSKI I MAGALSKI, 1993; TIMCZENKO, 2000).

W zbiorniku obserwowane są wahania poziomu wody do 2,5 m, czego konsekwencją jest ciągła przebudowa strefy litoralu i linii brzegowej akwenu. (GALICKA, 1996). Wysoka amplituda wahań lustra wody w cyklu rocznym sprawia, że zanurzona i przybrzeżna roślinność naczyniowa występuje jedynie czasowo (OLACZEK I TRANDA, 1990). Wśród roślinności wodnej występuje zespół rzęśli hakowatej

(*Ranunculo-callitrichetum hamulatae*), rdestnicy pływającej (*Potamogetonetus natantis*), grążeli żółtych i grzybieni białych (*Nupharo-Nymphaeetum albae*). Wypłycone części zbiornika porośnięte są przez zbiorowiska rdestnicy przeszytej (*Potamogetonetus perforiati*) i rdestnicy połyskującej (*Potamogetonetus lucentis*) (KUROWSKI, 1998).

Zlewnia rzeki powyżej zbiornika o powierzchni 4884 km<sup>2</sup> zagospodarowana jest rolniczo w 64,1%, natomiast lasy, z przewagą sosny, stanowią 26,9% (AMBROŻEWSKI, 1980; 1984; 1993; 1996; GALICKA, 1996). Również zlewnia Pilicy poniżej zbiornika jest wykorzystywana przede wszystkim rolniczo, niemniej jednak zlokalizowane w jej obrębie są ośrodki przemysłowe w Tomaszowie Mazowieckim i Piotrkowie Trybunalskim (Rys. 21)



Rys. 21. Zlewnia rzeki Pilicy (WIOŚ, 2008).

Do głównych zadań zbiornika należy:

- zapewnienie poboru wody dla wodociągów: Sulejów-Łódź (ujęcie w Bronisławowie: 3,75 m<sup>3</sup>/s), Tomaszów-Łódź (ujęcie w Brzostówce:

1,27 m<sup>3</sup>/s), jednak obecnie Łódź zużywa mniej wody i korzysta z zasobów podziemnych zlokalizowanych w obrębie Bronisławowa;

- zagwarantowanie nienaruszalnego przepływu biologicznego poniżej zbiornika, w ilości 9,28 m<sup>3</sup>/s;
- pokrycie niedoborów wody dla rolnictwa w dolinie Wolbórki, Neru i Dobrzyńki oraz zaspokojenie przemysłu Pabianic (IŻYKOWSKI I MAGALSKI, 1993).

Ponadto zbiornik służy celom ochrony przeciwpowodziowej, rekreacji, gospodarki rybackiej i produkcji energii elektrycznej (2,5-3,0 MW).

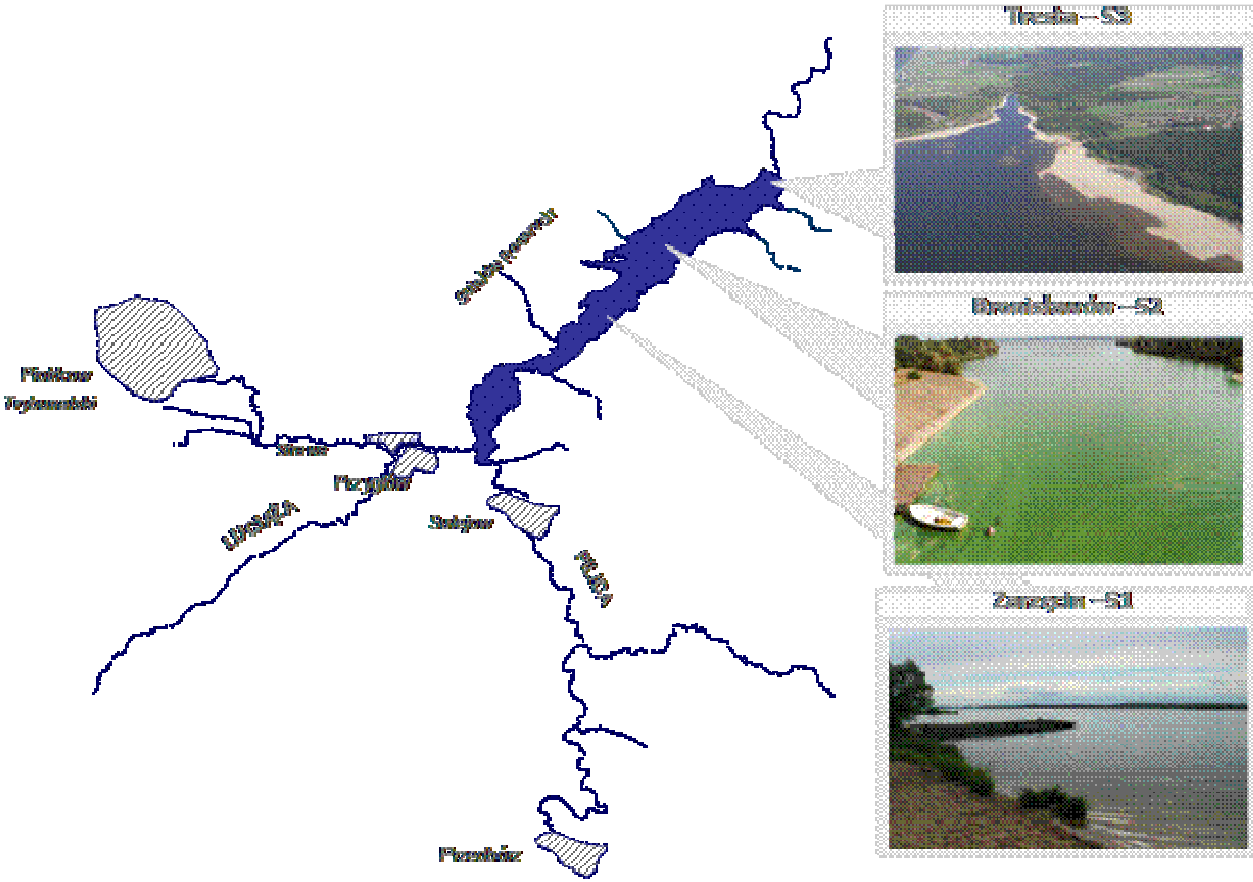
### 2.5.2. Opis stanowisk poboru prób

Stanowiska poboru prób rozmieszczone były wzdłuż osi Zbiornika Sulejowskiego. Wybór stanowisk podyktowany był ich różnorodnością (Rys. 22).

Stanowisko „Zarzęcin” (**S1**) – położone w górnej, węższej części zbiornika o większej prędkości przepływu, co nadaje tej części zbiornika charakter półrzeczny. Głębokość wynosiła ok. 4 m. Stanowisko Zarzęcin odseparowane jest od pozostałych pasmem wysp.

Stanowisko „Bronisławów” (**S2**) – położone w środkowej części zbiornika, przy ujęciu wody dla Łodzi w Bronisławowie. Stanowisko to charakteryzuje się zwolnieniem przepływu, spowodowanym większą szerokością akwenu i głębokością (ok. 6 m), oraz brakiem naturalnych i sztucznych barier.

Stanowisko „Tresta” (**S3**) – położone w dolnej części zbiornika, gdzie głębokość wynosi ok. 7-8 m. Stanowisko to jest poddane największej antropopresji, ze względu na intensywne wykorzystywanie w celach rekreacyjnych.



**Rys. 22.** Lokalizacja stanowisk badań na Zbiorniku Sulejowskim (Fot. I.Wagner, M.Tarczyńska, K. Kiedrzyńska).

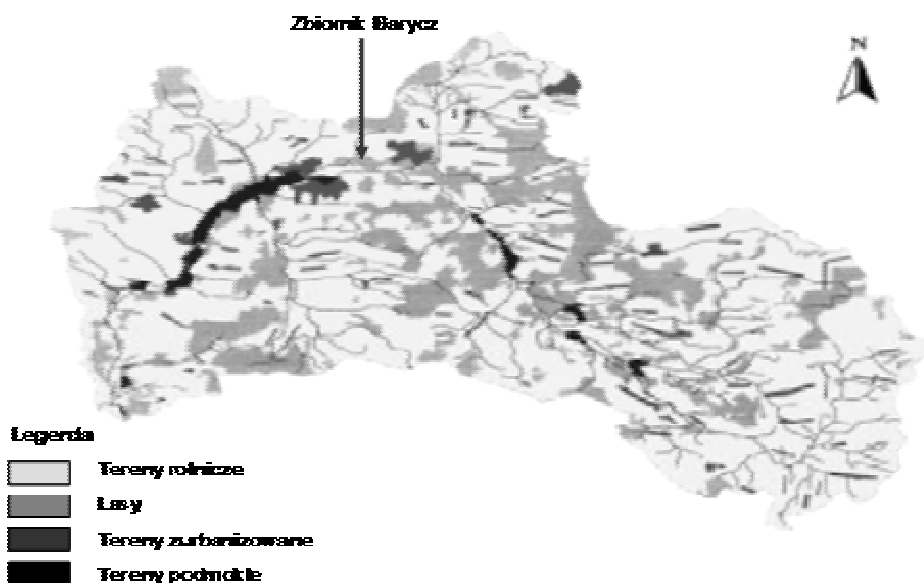
## 2.6. ZBIORNIK BARYCZ

### 2.6.1. Charakterystyka ogólna zbiornika Barycz

Zbiornik Barycz położony jest w środkowej części rzeki Grabi, w odległości ok. 50 m od wsi Barycz, na obszarze środkowo-wschodniego fragmentu Równiny Łaskiej, zachodniej Równiny Pabianickiej i wschodniej Równiny Szczercowskiej. Nachylenie terenu wynosi od 1,5 do 10°, a wysokości względne dochodzą do 20 m. Obszar charakteryzuje się płaską rzeźbą, zbudowaną z piasków, żwirów, miejscami pojawiają się górnokredowe margle.

Powierzchnia zbiornika wynosi 28000 m<sup>2</sup>, pojemność 49800 m<sup>3</sup>, a średnia głębokość 1,78 m. Do głównych zadań zbiornika należy retencja wody do celów nawadniania upraw w okresie suszy oraz produkcja rybacka.

Zbiornik usytuowany jest na terenie intensywnie użytkowanym rolniczo, o dużym spadku terenu (7‰), pomiędzy wysoczyzną (zbudowaną z piasku i żwiru) a doliną (zbudowaną z gliny zwałowej), co sprzyja intensyfikacji spływu powierzchniowego z okolicznych pól uprawnych i domostw (BIS I IN., 1998; 1999; 2000). Zlewnia pokryta jest w 63,2% przez użytki rolne, 24,7% lasy oraz 12,1 % tereny zurbanizowane i mieszkalne, z tym iż brak jest większych ośrodków miejskich (BIS I IN., 1998; 1999; 2000; MAKSYMIAK, 1970) (Rys. 23).



Rys. 23. Zagospodarowanie terenu zlewni rzeki Grabi (BIS I IN., 2000 – zmienione).

Brzegi zbiornika porośnięte są przez liczne gatunki drzew, w tym głównie olchę czarną (*Alnus glutinosa* Rich.) i wiąz pospolity (*Ulmus carpinifoli* L.) oraz wierzbę (*Salix* sp.). Dodatkowo, prawy brzeg zbiornika otoczony jest kilkumetrowym ekotonem, utworzonym przez zbiorowiska szuwarów trawiastych i wielkotrzycowych, z przewagą trzciny pospolitej (*Phragmites communis*) (BIS I IN., 1998; 2000).

Roślinność wodną reprezentują moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis*) i rdestnica pływająca (*Potamogeton natans*) (BIS I IN., 1998; 2000).

### 2.6.2. Opis stanowisk poboru prób

Próby osadów dennych pobierane były z :

- górnej części zbiornika (cofki), cechującej się większą prędkością przepływu, nadającą tej części zbiornika charakter półrzeczny;
- środkowej części zbiornika o zwolnionym przepływie;
- dolnej części zbiornika (tama), charakteryzującej się niskim przepływem i dużym tempem sedimentacji (Rys. 24).



Rys. 24. Lokalizacja stanowisk badań na Zbiorniku Barycz (Fot. M.Urbaniak).

**Tabela 10.** Charakterystyka omawianych zbiorników zaporowych z uwzględnieniem zagospodarowania zlewni.

	Julianów Górny	Julianów Dolny	Zbiornik Zgierska	Zbiornik Teresa	Zbiornik Pabianka	Zbiornik Włocławski	Zbiornik Jeziersko	Zbiornik Sulejowski	Zbiornik Barycz
<b>Rzeka</b>	Sokołówka	Sokołówka	Sokołówka	Sokołówka	Sokołówka	Wisła	Warta	Pilica	Grabia
Średni przepływ Q [m³/s]	0,030	0,033	0,036	0,039	0,068	561 (ppk Warszawa)	127	21,2	2,079
Przepływ maksymalny Q max [m³/s]	0,68	0,75	0,81	0,92	1,48	5860	972	139	237
Przepływ minimalny Q min [m³/s]	0,006	0,006	0,007	0,008	0,014	110	21,2		0,14
Długość [km]	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	1068	808,2	319	81,1
Spadek [%]	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55		0,16	0,55	1,06
<b>Zlewnia rzeki powyżej zbiornika</b>									
Powierzchnia [km²]	6,25	6,87	7,37	7,87	13,97	171000	9195 (pow. 5 zlewni bilansowych)	4884	Ok. 400 (dane przybliżone)
Miasta (pow. 100000 mieszkańców)	1	1	1	1	1	15	2	0	0
Lasy [%]	11	11	19	19	19	27	25,3	27	24,7
Tereny rolnicze [%]	13	13	23	23	23	65	60	64	63,2
Tereny zurbanizowane/przemysłowe/mieszkaniowe [%]	60	60	47	47	47	7,3	14,7	9	12,1
Inne [%]	16	16	11	11	11	0,7	0	0	1,6
<b>Zlewnia bezpośrednia zbiornika</b>									
Powierzchnia [km²]	1,15	1,15	1,00	1,00	0,88	171	538	4884	b.d.
Spadek [%]		6							5,07
Lasy i zagajniki [%]		>10				61,5	16,4	26,9	41,6
Tereny rolnicze [%]						b.d.	71,1	64,1	63
Nieużytki						b.d.	12,5		
<b>Zbiornik</b>									
Rok budowy	XIX w	XIX w	2004	2006	1980	1970	1986	1973	
Powierzchnia maksymalna [m²]	16400	11000	18600	4000	15000	75 mln	42,30 mln	23,80 mln	28000
Powierzchnia minimalna [m²]	b.d.	b.d.	14000	b.d.	15000	-	17,60 mln	6,30 mln	
Maksymalna głębokość [m]	1,5	1,5	2,0		2,0	14	4,79	11,0 m	2,0
Średnia głębokość [m]	1,0	1,0	1,3		1,3	5,5	4,10	3,3 m	1,29
Pojemność [m³]	22500	11100	24000	4100	20000	37-105 mln	202,8 mln	70,0 mln	49800
Średnia szerokość [km]				30		2,4		1,5	
Maksymalna szerokość [km]				40		3,3	3,5	2,0	
Długość zbiornika [km]				170 m		55	16,3	17	
Średni przepływ z wielolecia [m³/s]	0,03	0,033	0,036	0,039	0,068	930-970	49,00	26,90	
Średni czas retencji wody [doby]	8,7	3,9	7,7	1,2	3,4	0,0	21,5	42	24,0

b.d. – brak danych





### 3. MATERIAŁY I METODY

Procedura prezentowana w pracy zgodna jest z wytycznymi zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 6 maja 2004 r., w zakresie monitorowania stężeń PCDD, PCDF oraz PCB w matrycach środowiskowych oraz w paszach i żywności (Dz. U. Nr 63, poz. 634, z późn. zm.). Zgodnie z powyższym aktem prawnym, do oznaczania siedmiu 2,3,7,8-podstawionych PCDD, dziesięciu 2,3,7,8-podstawionych PCDF i dwunastu dl-PCB w w/w matrycach, obligatoryjne jest stosowanie techniki HRGC/HRMS, ze wskazaniem na następujące metodyki:

- norma **PN-EN-1948** opisująca szczegółową procedurę pomiaru emisji PCDD, PCDF oraz PCB typu dioksyn (dl-PCB) ze źródeł stacjonarnych (PN-EN 1948). Norma ta składa się z trzech części, z których każda opisuje postępowanie, poczynając od pobierania prób, poprzez ekstrakcję i oczyszczanie, po analizę ilościową ekstraktu metodą rozcieńczeń izotopowych. Norma PN-EN-1948 rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 13 czerwca 2003 r. jest jedyną metodyką referencyjną dopuszczoną w pomiarach emisji PCDD, PCDF i dl-PCB (Dz. U. Nr 62 poz. 627, z późn. zm.).

- norma **EPA 1613** opracowana w Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (United States Environmental Protection Agency – U.S. EPA) ma szerszy zakres stosowania i obejmuje oznaczanie PCDD i PCDF w popiele, wodzie, glebie, sedimentach, mule oraz tkankach (U.S. EPA METHOD 1613).

- zgodnie z cytowanym wyżej rozporządzeniem Ministra Zdrowia, oznaczanie tylko PCDD i PCDF jest niewystarczające. Obligatoryjne jest równoległe oznaczenie wybranych dwunastu kongenerów z grupy PCB (dl-PCB), zgodnie z amerykańską normą **EPA 1668** (U.S. EPA METHOD 1668). Jest to metodyka, w której stosuje się, podobnie jak w poprzednich, metodę rozcieńczeń izotopowych i wysokorozdzielczą spektrometrię mas.

Normy EPA 1613 i EPA 1668, w części „Przygotowanie próbek do analizy”, pozostawiają analitykowi możliwość wyboru różnych sposobów ekstrakcji i oczyszczania, w zależności od możliwości finansowych laboratorium.

Opracowana na bazie powyższych norm i danych literaturowych metodyka (HODAK-KOBASIC I IN., 2004; ROBINSON I IN., 2004) została zatwierdzona jako wewnętrzna procedura badawcza (o numerze ZCZ-H-PB-01) Laboratorium Badawczo-Pomiarowego Organicznych Zanieczyszczeń Środowiska Instytutu Medycyny Pracy im. J. Nofera w Łodzi, w którym wykonywano analizy do niniejszej pracy i w roku 2005

uzyskała pozytywną opinię audytorów Polskiego Centrum Akredytacji (PCA) (certyfikat nr AB 215).

### **3.1. OSADY DENNE**

#### **3.1.1. Pobór i wstępne przygotowanie prób osadów dennych**

Osady denne (miąższość od 5 do 25 cm) pobierane były dwukrotnie w ciągu roku, tj. wiosną (kwiecień) i jesienią (październik) 2007 i 2008, w liczbie trzech prób z każdego stanowiska. Próby umieszczano w naczyniach z ciemnego szkła przemitych kolejno: wodą dejonizowaną, acetonem i heksanem i transportowano do laboratorium.

##### **3.1.1.1. Liofilizacja i homogenizacja**

Próby osadów dennych mrożono przez 8 godz. w temperaturze  $-40^{\circ}\text{C}$  i liofilizowano przez 72 godz. w temperaturze  $-40^{\circ}\text{C}$  i przy ciśnieniu  $10^{-1}$  mba, z wykorzystaniem liofilizatora Edwards (Eppendorf, Germany). Po tym etapie próby homogenizowano (Fot. 2).

W przypadku prób pobranych ze Zbiornika Barycz oraz zbiorników usytuowanych wzdłuż biegu rzeki Sokołówki, próby z każdego ze stanowisk cząstkowych mieszano w proporcji 1:1:1 celem otrzymania jednej zintegrowanej próby odzwierciedlającej zanieczyszczenie całego zbiornika. W każdej próbce zintegrowanej oznaczano zawartość substancji organicznych oraz stężenie 7 PCDD, 10 PCDF i 12 dl-PCB.



**Fot. 2.** Liofilizator Edwards firmy Eppendorf wykorzystywany podczas liofilizacji prób osadów dennych (Fot. M.Urbaniak).

### **3.1.1.2. Pomiar zawartości substancji organicznych**

2 g próby złożonej osadów umieszczano w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C i suszono do momentu ustabilizowania ich masy. Po uzyskaniu stałej wartości suchej masy, próby umieszczano w ekcykatorze w celu wyrównania temperatury. Wysuszone i zważone próby umieszczano w piecu muflowym, w temperaturze 510°C na czas 5 godzin. Następnie próby przenoszono do ekcykatora i po uzyskaniu temperatury pokojowej ważono. Zawartość substancji organicznych obliczano wg wzoru:

$$M = (M_{105} - M_{510}) / M_0$$

Gdzie:

M = zawartość substancji organicznych;

M<sub>0</sub> = masa naczynka z odważką osadu dennego;

M<sub>105</sub> = masa naczynka z odważką po wysuszeniu w temperaturze 105°C;

M<sub>510</sub> = masa naczynka z odważką po wysuszeniu w temperaturze 510°C.

Każdy pomiar dla wszystkich prób złożonych osadów wykonano w trzech powtórzeniach.

### **3.1.2. Metody analiz**

#### **3.1.2.1. Przygotowanie prób do analiz laboratoryjnych**

PCDD, PCDF i dl-PCB występują w środowisku w ilościach śladowych. W matrycach środowiskowych (gleba, osady dennie, woda) stężenia ich kształtują się na poziomie pikogramów na kilogram (pg/kg). Dlatego szczególnie istotną częścią postępowania analitycznego jest przygotowanie prób do analizy. Istotą tego procesu jest dokładne wyodrębnienie interesujących nas związków, pozbycie się związków interferujących i zanieczyszczeń, które mogłyby fałszować oznaczenie, jak również zmniejszałyby wydajność aparatu AutoSpec Ultima, poprzez, między innymi, przeładowanie kolumny.

Niskie stężenia oznaczanych związków czynią etap przygotowania prób bardzo istotnym, a jednocześnie bardzo trudnym. Na proces ten składają się trzy najważniejsze etapy: ekstrakcja, oczyszczanie na kolumnach wielowarstwowych oraz zateżanie ekstraktu. Na każdym z tych etapów istnieje niebezpieczeństwo zanieczyszczenia próby

lub „zgubienia” interesujących nas związków. Dlatego ważny jest dobór odpowiednich parametrów na każdym z w/w etapów oraz doświadczenie w jego wykonaniu.

### 3.1.2.2. Ekstrakcja

Odważkę osadu dennego w ilości 2 g umieszczano w celi i ekstrahowano z wykorzystaniem toluenu w wysokociśnieniowym ekstraktorze Dionex ASE 200 (Fot. 3).



**Fot. 3.** Wysokociśnieniowy ekstraktor Dionex ASE 200 wykorzystywany podczas ekstrakcji prób osadów dennych (Fot. M.Urbaniak).

Stosowane parametry pracy ekstraktora zamieszczono w Tabeli 11.

**Tabela 11.** Parametry pracy ekstraktora Dionex 200 ASE (HODAK-KOBASIC I IN., 2004; ROBINSON I IN., 2004)

Odważka próby	ok. 2 g $\pm$ 0,01 g
Rozpuszczalnik	Toluen
Temperatura ekstrakcji	175°C
Ciśnienie	102 atm
Objętość celi ekstrakcyjnej	11 ml
Całkowity czas ekstrakcji	90 min

Ekstrakcję prowadzono w trzech cyklach, zbierając ekstrakt do trzech oddzielnych wialek.

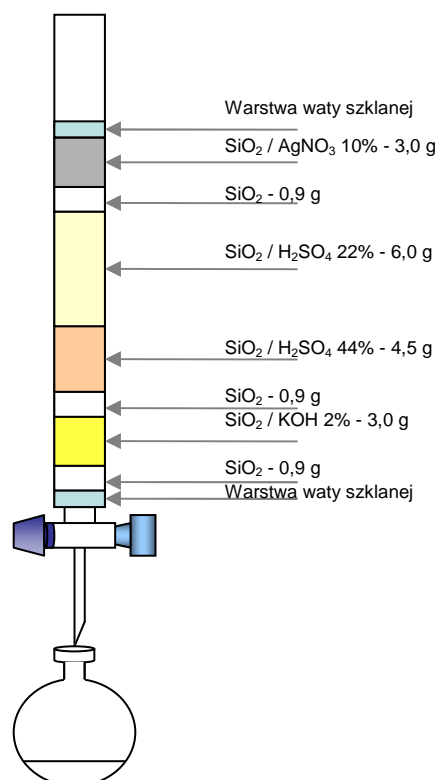
By sprawdzić wydajność ekstrakcji i odzysk, przed ekstrakcją dodawano wzorce związków znaczone izotopem węgla  $^{13}\text{C}$ :

- EDF-8999 zawierający 7 kongenerów PCDD i 10 kongenerów PCDF;
- EC-5372 zawierający 12 kongenerów dl-PCB.

### 3.1.2.3. Oczyszczanie

Uzyskane ekstrakty prób osadów dennych poddawano oczyszczaniu z wykorzystaniem wielowarstwowych kolumn wypełnionych żelami krzemionkowym obojętnym, kwasowym i zasadowym (Rys. 25).

Wypełnioną kolumnę, przed wprowadzeniem ekstraktu, kondycjonowano 150 ml n-heksanu, z wykorzystaniem systemu do oczyszczania Supelco (Rys. 26). Ekstrakt wprowadzony na kolumnę eluowano 200 ml n-heksanu.



**Rys. 25.** Schemat wypełnienia kolumny chromatograficznej na etapie oczyszczania prób osadów dennych.



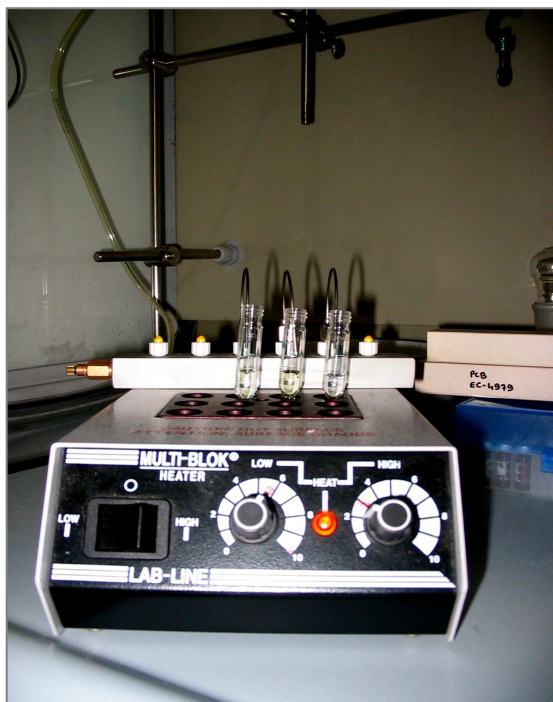
**Rys. 26.** System do szybkiego oczyszczania prób firmy Supelco  
(<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/sample-preparation/dioxin-prep-system.html>)

#### 3.1.2.4. Zateżnianie

Otrzymany eluat zagęszczano, z wykorzystaniem próżniowej wyparki obrotowej, do ok. 5 ml (Fot. 4). Następnie, w celu precyzyjnego odparowania próby do objętości ok. 100  $\mu$ l, stosowano blok grzejny Thermoblock (Fot. 5).



**Fot. 4.** Obrotowa wyparka próżniowa wykorzystywana podczas zateżniania prób osadów dennych i wody (Fot. M.Urbaniak).



**Fot. 5.** Blok grzejny wykorzystywany podczas mikrozatężania prób osadów dennych i wody (Fot. M.Urbaniak).

### **3.1.3. Rozdział chromatograficzny metodą HRGC/HRMS**

Pomiar zawartości 7 kongenerów PCDD, 10 kongenerów PCDF i 12 kongenerów dl-PCB (rekomendowanych do badań przez WHO oraz U.S. EPA jako związki toksyczne) w osadach dennych przeprowadzono metodą rozcieńczeń izotopowych, za pomocą wysokosprawnej chromatografii gazowej i wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRGC/HRMS).

W badaniach wykorzystano chromatograf gazowy Aligent 6890N sprzężony z wysokorozdzielczym spektrometrem mas - AutoSpec Ultima firmy Waters (Fot.6). Stosowane warunki pracy chromatografu zawiera Tabela 12.





**Fot. 6.** Chromatograf gazowy Aligent 6890N sprzężony ze spektrometrem mas AutoSpec Ultima, wykorzystywany do analizy prób osadów dennych i wody (Fot. Urbaniak).

**Tabela 12.** Warunki pracy chromatografu stosowane podczas analizy prób osadów dennych.

<i>Dozownik</i>	<i>Z podziałem/bez podziału (ang. split/splitless)</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tryb pracy</li> <li>• Ilość dozowanej cieczy</li> <li>• Temperatura dozownika</li> </ul>	Bez podziału (ang. splitless) 2 $\mu$ l 270°C
<b><i>Kolumna chromatograficzna:</i></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Długość</li> <li>• Średnica</li> <li>• Grubość filmu fazy stacjonarnej</li> <li>• Przepływ gazu nośnego (hel)</li> <li>• Temperatura kolumny (programowana):</li> </ul>	<b><i>DB-5MS</i></b> 60 m, 0.25 mm 0.25 $\mu$ m 1,6 ml/min 150°C, 2min, $\uparrow$ 20°C/min, 200°C, 0,0 min, $\uparrow$ 1°C/min, 220°C, 16 min, $\uparrow$ 3°C/min, 320°C, 3 min
<b><i>Czas analizy chromatograficznej</i></b>	<b><i>77 min</i></b>
<b><i>Warunki pracy spektrometru mas</i></b>	
Rodzaj jonizacji	Jonizacja elektronowa (ang. Elektron ionization - EI)
Temperatura źródła jonów	250°C
Geometria analizatora	Analizator elektryczny + analizator magnetyczny (EB)
Rozdzielczość	10000 (5% dolina)



Tryb pracy	Selektywny wychwyt wybranych elektronów (SIR)
Wzorzec mas	perfluorokerozen (PFK)
Ilość funkcji rejestracji mas	5

### 3.1.3.1. Identyfikacja i oznaczanie ilościowe związków

Identyfikacji 7 kongenerów PCDD, 10 kongenerów PCDF i 12 kongenerów dl-PCB dokonano na podstawie porównania czasów retencji w/w związków z czasami retencji odpowiadających im wzorców. Oznaczenia ilościowe wykonywane były przy użyciu metody standardu wewnętrznego, dodawanego do próby bezpośrednio przed analizą chromatograficzną (szczegóły w podrozdz. 3.4. Kontrola i zapewnienie jakości uzyskiwanych wyników).

Zawartość indywidualnych kongenerów w próbach (ng/kg s.m.) obliczano według następującego wzoru:

$$\text{Stężenie} = \frac{(A_A * C_{IS} / A_{IS}) * V_t}{\text{Masa próby} * RRF_A}$$

Gdzie:

$A_A$  – powierzchnia pików badanego kongeneru w próbce;

$C_{IS}$  – stężenie standardu wewnętrznego dodanego do próby;

$A_{IS}$  – powierzchnia pików standardu wewnętrznego dodanego do próby;

$V_t$  – objętość ekstraktu finalnego;

$RRF_A$  – względny współczynnik reakcji danego kongenera.

### 3.2. WODA

#### 3.2.1. Pobór i wstępne przygotowanie prób wody

Wodę pobierano dwukrotnie w roku 2008, tj. zimą (styczeń) i latem (lipiec), w ilości 2 l, ze zbiorników małej retencji usytuowanych na rzece Sokołówce oraz stanowisk usytuowanych pomiędzy zbiornikami - bezpośrednio na rzece. Próby umieszczano w naczyniach z ciemnego szkła przemytych kolejno: wodą dejonizowaną, acetonem i heksanem, i transportowano do laboratorium. W celu usunięcia z prób ciał stałych poddawano je filtracji na sączkach GF/C z wykorzystaniem pompy próżniowej. Tak przygotowane próby poddawano dalszemu procesowi laboratoryjnemu.

#### 3.2.2. Ekstrakcja

Przygotowaną wstępnie próbę wody, w ilości 1000 ml, wlewano do rozdzielacza o pojemności 2 l i dodawano wzorce wewnętrzne z 7 znakowanymi węglem  $^{13}\text{C}$  kongenerami PCDD, 10 znakowanymi węglem  $^{13}\text{C}$  kongenerami PCDF i 12 znakowanymi węglem  $^{13}\text{C}$  kongenerami dl-PCB.

Dodawano 60 ml chlorku metylenu (dichlorometanu) do rozdzielacza z próbą wody i ekstrahowano poprzez wytrząsanie przez 2 minuty, z okresowym odpowietrzaniem. Po tym etapie próby pozostawiono na ok. 10 min celem oddzielenia się warstwy organicznej od warstwy wodnej. Warstwę oddzielonego dichlorometanu (warstwę organiczną) spuszczano przez szklany lejek wypełniony do połowy objętości granulowanym bezwodnym siarczanem sodu do kolby okrągłodennej. Czynność powtarzano co najmniej 2 razy.

Uzyskany eluat poddawano dalszej procedurze laboratoryjnej, tj. zateżaniu, rozdziałowi chromatograficznemu, identyfikacji i oznaczaniu ilościowemu metodą HRGC/HRMS, analogiczne do osadów dennych.

### 3.3. OCENA TOKSYCZNOŚCI

Toksyczność poszczególnych kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB jest bardzo zróżnicowana i zależy od liczby i miejsca podstawienia atomów chloru w cząsteczce. Ze względu na trudności w ocenie narażenia na te ksenobiotyki, wynikającego z różnej siły toksycznego oddziaływania poszczególnych izomerów i kongenerów oraz różnych ich stężeń w matrycy środowiskowej, przyjęto dla poszczególnych kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB współczynniki równoważne toksyczności TEF (*ang.* Toxicity Equivalent Factor) (Tabela 13).

**Tabela 13.** Wartości współczynnika równoważnego toksyczności TEF dla PCDD, PCDF i PCB  
(BERG I IN., 2006)

Związek	TEF	Związek	TEF
<b>PCDD</b>		<b>Non-ortho PCB</b>	
2,3,7,8-TCDD	1	PCB-77	0,0001
1,2,3,7,8-PeCDD	1	PCB-81	0,0003
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	PCB-126	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	PCB-169	0,03
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01		
OCDD	0,0003		
<b>PCDF</b>		<b>Mono-ortho PCB</b>	
2,3,7,8-TCDF	0,1	PCB-105	0,00003
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03	PCB-114	0,00003
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	PCB-118	0,00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	PCB-123	0,00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB-156	0,00003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB-157	0,00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	PCB-167	0,00003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	PCB-189	0,00003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01		
OCDF	0,0003		

Ustalenie TEF dla każdego kongeneru PCDD, PCDF i dl-PCB określa się doświadczalnie na podstawie efektów biologicznych (*in vivo* i *in vitro*), którymi są spadek masy ciała, zanik grasicy i wartości stopnia indukcji wątrobowej hydroksylazy węglowodorów aromatycznych, śmiertelność zwierząt wyrażona medialną dawką LD<sub>50</sub>, unieczynnienie enzymów glikogenazy i wzrost stężenia tryptofanu w osoczu (GROCHOWALSKI, 1997; PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA, 1999; STAREK, 1999, BERG I IN., 2006).

### 3.1. Obliczanie poziomu toksyczności próby

Narażenie łączne na PCDD, PCDF i dl-PCB szacuje się w wyniku sumowania pomnożonych zawartości masowych poszczególnych kongenerów oznaczonych w badanej próbce przez odpowiadające im jednostkowe współczynniki TEF wg wzoru:

$$TEQ = \sum(PCDD_i \times TEF_i) + \sum(PCDF_j \times TEF_{ji}) + \sum(dl-PCB_k \times TEF_k)$$

Gdzie:

TEQ - poziom toksyczności próby (*ang.* Toxicity Equivalent);

PCDD<sub>i</sub> - stężenie poszczególnych kongenerów PCDD;

TEF<sub>i,j,k</sub> - wartości współczynnika równoważnego toksyczności poszczególnych kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB;

PCDF<sub>j</sub> - stężenie poszczególnych kongenerów PCDF;

dl-PCB<sub>k</sub> - stężenie poszczególnych kongenerów dl-PCB.

Otrzymuje się w ten sposób wartość liczbową nazywaną poziomem toksyczności analizowanej próbki TEQ, wyrażonej najczęściej w ng TEQ/kg lub pg TEQ/kg.

### 3.4. KONTROLA I ZAPEWNIENIE JAKOŚCI UZYSKIWANYCH WYNIKÓW

Przed analizą prób środowiskowych wykonywano próby ślepe. Ich celem było sprawdzenie czystości sprzętu szklanego, odczynników, rozpuszczalników, wyposażenia wykorzystywanego podczas analizy prób oraz aparatu HRGC/HRMS. Próbę ślepą stanowi 30 ml dichlorometanu poddanego pełnej procedurze analitycznej.

W ramach sprawdzenia wydajności badania przeprowadzano również analizę próby zerowej, czyli próby, która nie zawiera PCDD, PCDF i dl-PCB.

W celu sprawdzenia powtarzalności wyników (RPD), wybrane próby osadów dennych i/lub wody poddawano powtarzanej, pełnej procedurze analitycznej.

W oznaczaniu polichlorowanych PCDD, PCDF i dl-PCB metodą izotopowych rozcieńczeń HRGC/HRMS, bardzo ważną rolę pełnią wzorce dodawane na różnych etapach przygotowania i oznaczania prób. Stosowano następujące wzorce firmy Cambridge:

#### a) oznaczanie PCDD i PCDF:

- CIL EDF-8999 – wzorzec wydajności ekstrakcji i odzysku zawierający 7 kongenerów PCDD i 10 kongenerów PCDF znaczonych węglem  $^{13}\text{C}$ , dodawany do próby przed etapem ekstrakcji, w 50-krotnym rozcieńczeniu, w ilości 1 ml;
- CIL EDF-5999 – wzorzec wewnętrzny, dodawany w ilości 10  $\mu\text{l}$  po zatężeniu próby do 100  $\mu\text{l}$ , tuż przed analizą chromatograficzną;
- CIL EDF-9999 CS1-CS5 – zestaw wzorców do kalibracji w pięciu różnych, znanych stężeniach. Są one poddawane analizie przed każdą serią pięciu prób. Na ich podstawie program QuanLynx, będący integralną częścią oprogramowania AutoSpec'a, wykreśla krzywą kalibracyjną (HOLSCHER I IN., 2004).

#### b) oznaczanie dl-PCB

- EC-5372 – wzorzec wydajności ekstrakcji i odzysku zawierający 12 kongenerów PCB znaczonych węglem  $^{13}\text{C}$ , dodawany do próby przed etapem ekstrakcji, w 100-krotnym rozcieńczeniu, w ilości 1 ml;
- EC-5370 – wzorzec wewnętrzny dodawany w ilości 10  $\mu\text{l}$ , po zatężeniu próby do 100  $\mu\text{l}$ , tuż przed analizą chromatograficzną;

- EC-5380 CS1-CS6 – zestaw wzorców do kalibracji w pięciu różnych, znanych stężeniach. Są one poddawane analizie przed każdą serią pięciu prób. Na ich podstawie program QuanLynx, będący integralną częścią oprogramowania AutoSpec, wykreśla krzywą kalibracyjną (PIRARD I IN., 2004).

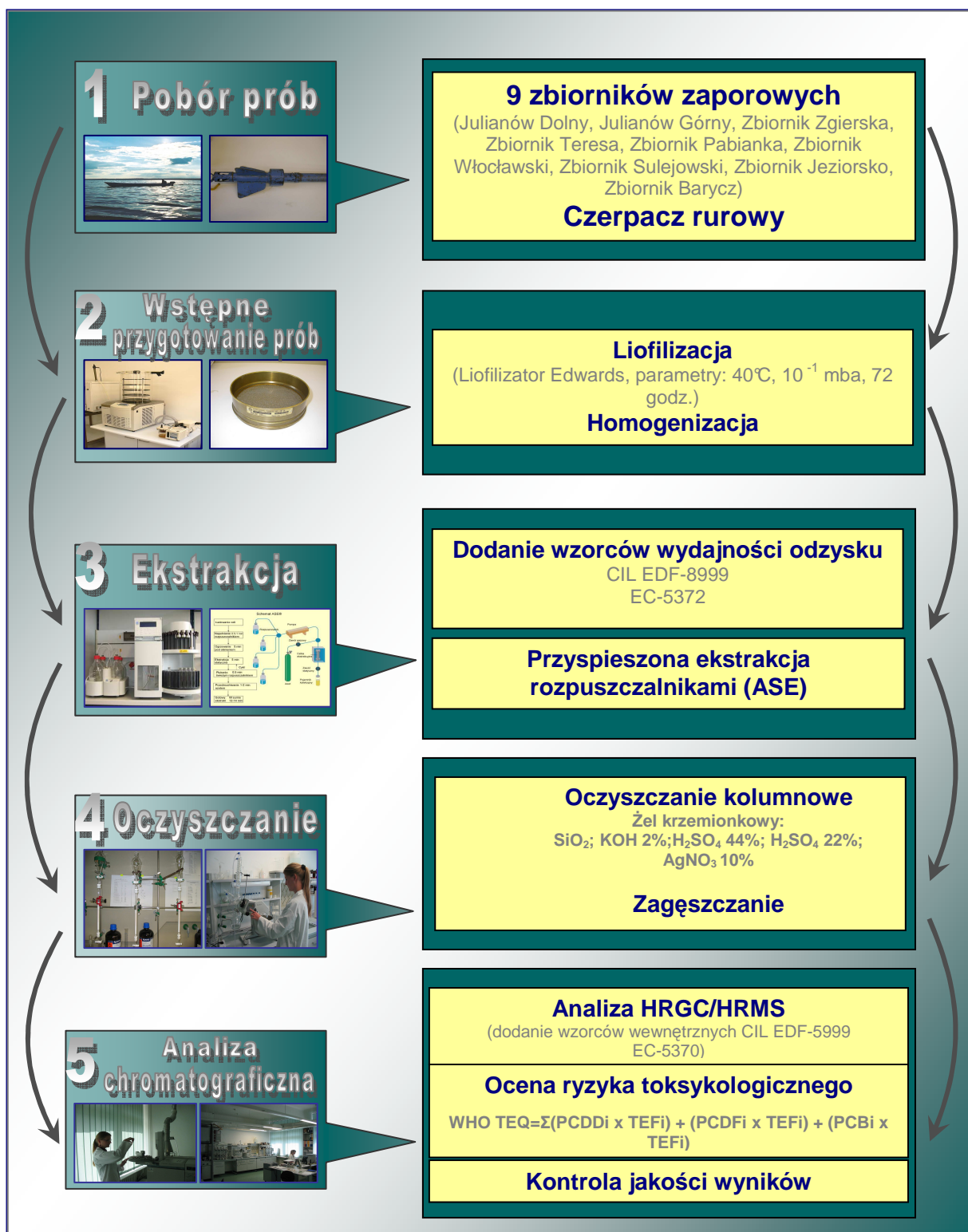
Wszystkie dane dotyczące wzorcowania są przechowywane w programie QuanLynx i archiwizowane na dysku lub innych nośnikach.

W celu sprawdzenia efektywności i prawidłowości przeprowadzanych oznaczeń przeprowadzono analizy materiałów certyfikowanych. Materiały te posiadają dokładną informację o zawartości wszystkich 29 kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomie toksyczności TEQ. Na ich podstawie możliwe jest określenie biegłości przeprowadzania analiz w danym laboratorium.

Przeprowadzone analizy materiałów certyfikowanych pozwoliły oszacować procent błędu, jaki popełnia laboratorium w procesie przygotowania i oczyszczania prób, jak również podczas procesu oznaczenia PCDD, PCDF i dl-PCB, z wykorzystaniem metody rozcieńczeń izotopowych i HRGC/HRMS. Stosowano następujące materiały certyfikowane:

- Fly Ash BCR;
- 1939a Polichlorinated Biphenyls in River Sediment A.

## 3.5. ZESTAWIENIE KOLEJNYCH ETAPÓW POSTĘPOWANIA ANALITYCZNEGO



Rys. 27. Zestawienie etapów postępowania analitycznego.

### 3.6. ANALIZA STATYSTYCZNA

W pracy stosowano następujące nieparametryczne testy statystyczne:

- **test Wilcoxona dla par wiązanych** – jest nieparametryczną alternatywą testu t dla prób zależnych. Test ten stosowano w celu porównania (sprawdzenia czy istnieją istotne statystycznie różnice) średnich stężeń kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB i poziomu toksyczności prób pobieranych na dwóch różnych stanowiskach badań (zróżnicowanie przestrzenne), jak również w celu porównania średnich PCDD, PCDF i dl-PCB i poziomu toksyczności prób pobieranych w sezonach wiosennym i jesiennym (zmienność sezonowa). Przy zapisie wyniku testu Wilcoxona podawano: wartość testu Wilcoxona dla grup o liczebności  $n \leq 25$  – **T**, wartość testu Wilcoxona dla grup o liczebności  $n \geq 25$  – **Z**, poziom istotności dla testu – **p** (ŁOMNICKI, 2005).
- **test ANOVA Friedmana** – stosowano w celu porównania (sprawdzenia czy istnieją istotne statystycznie różnice) średnich stężeń kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB i poziomów toksyczności prób pobieranych na więcej niż dwóch stanowiskach (zróżnicowanie przestrzenne). Przy zapisie wyniku testu ANOVA Friedmana podawano: wartość testu ANOVA Friedmana –  $\chi^2$  ANOVA, **współczynnik zgodności** oraz poziom istotności dla testu – **p** (ŁOMNICKI, 2005).
- **test korelacji rang Spearamana** – służący określeniu zależności pomiędzy dwoma zmiennymi, którym można przypisać rangi (np. zależność stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB i poziomu toksyczności prób od stopnia użytkowania zlewni, lub wielkości zlewni, lub czasu retencji wody w zbiorniku). Miarą siły zależności jest współczynnik korelacji rang Spearmana R, przyjmujący wartości od -1 do +1. Przy zapisie wyniku testu korelacji rang Spearamana podawano: współczynnik korelacji – **R** oraz poziom istotności dla testu – **p** (ŁOMNICKI, 2005).
- **test ANOVA Rang Kruskala-Wallisa** – stosowano celu porównania (sprawdzenia czy istnieją istotne statystycznie różnice) średnich stężeń kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB i poziomów toksyczności prób pomiędzy zbiornikami. Przy zapisie wyniku testu ANOVA Rang Kruskala-Wallisa podawano: wartość testu ANOVA Rang Kruskala-Wallisa – **H** oraz poziom istotności dla testu – **p** (ŁOMNICKI, 2005).

Analizy statystyczne wykonano w wykorzystaniem programu StatSoft, Inc. (2001), STATISTICA (data analysis software system), wersja 6 (www.statsoft.com).



#### 4. WYNIKI

Prezentowane poniżej dane są wartościami średnimi:

- 1) w przypadku zróżnicowania przestrzennego PCDD, PCDF i dl-PCB oraz zróżnicowania przestrzennego udziału procentowego PCDD, PCDF i dl-PCB podawano wartości średnie z 4 poborów dla każdego ze stanowisk tj. z wiosny 2007, jesieni 2007, wiosny 2008 i jesieni 2008;
- 2) w przypadku zróżnicowania sezonowego PCDD, PCDF i dl-PCB oraz zróżnicowania sezonowego udziału procentowego PCDD, PCDF i dl-PCB podawano wartości średnie z 2 poborów dla każdego ze stanowisk tj. z wiosny 2007 i wiosny 2008 (jako próby wiosenne) oraz z jesieni 2007 i jesieni 2008 (jako próby jesienne).

Na wykresach stosowano następujące zapisy:

- 3) „PCDD” oznaczający sumę 7 polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn;
- 4) „PCDF” oznaczający sumę 10 polichlorowanych dibenzofuranów;
- 5) „PCB” oznaczający sumę 12 dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB);
- 6) „poziom toksyczności próby” oznaczający iloczyn stężeń 29 kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB i ich współczynników toksyczności (TEF) (szczegóły w podrozdz. 3.1 Materiałów i Metod).

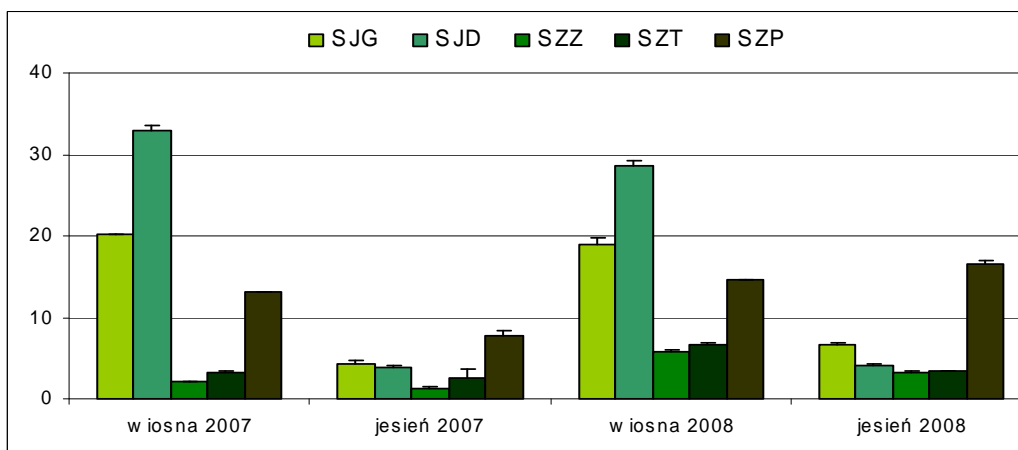
Dodatkowo w pracy podawano wartości stężenia:

- 7) „PCDD/PCDF” oznaczający sumę 7 kongenerów PCDD i 10 kongenerów PCDF;
- 8) „non-ortho PCB” oznaczający sumę 4 kongenerów PCB nie podstawionych atomem chloru w pozycji *ortho*, tj. PCB-77, PCB-81, PCB-126 i PCB-169;
- 9) „mono-ortho” oznaczający sumę 8 kongenerów podstawionych jednym atomem chloru w pozycji *ortho*, tj.: PCB-105, PCB-114, PCB-118, PCB-123, PCB-156, PCB-157, PCB-167 i PCB-189 (szczegóły w podrozdz. 1.5. Wstępu oraz w podrozdz. 3.3. Materiałów i metod).

## KASKADA MIEJSKICH ZBIORNIKÓW MAŁEJ RETENCJINA RZECE SOKOŁÓWCE

## 4.1.1. Zawartość materii organicznej w osadach dennych wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce

W zakresie zawartości materii organicznej w osadach dennych pobranych ze zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce zaobserwowano sezonową zmienność z wyższymi średnimi wartościami w próbach pobranych w sezonie wiosennym, wahającymi się od 2,10% (SZZ) do 32,98% (SJD) i znacznie niższymi w sezonie jesiennym, wahającymi się od 1,38% (SZZ) do 16,64% (SZP). Zaobserwowano również przestrzenną zmienność zawartości materii organicznej, z wyższym stężeniem w dwóch pierwszych zbiornikach, tj. SJG i SJD, gwałtownym spadkiem w nowych, środkowych zbiornikach (SZZ i SZT) i ponownym wzrostem na końcu kaskady (zbiornik SZP) (Rys. 28, Załącznik 1).



**Rys. 28.** Zawartość materii organicznej [%] w osadach dennych miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce (SJG – Zbiornik Julianów Górny; SJD – Zbiornik Julianów Dolny; SZZ – Zbiornik Zgierska; SZT – Zbiornik Teresa; SZP – Zbiornik Pabianka (szczegóły w Załączniku 1)).

#### 4.1.2. Zróźnicowanie PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce

Stężenia sumy PCDD/PCDF wahały się w granicach od 10,01 ng/kg s.m. do 30965,73 ng/kg s.m. ze średnimi wartościami wzrastającymi wzdłuż kaskady od 22,39 ng/kg s.m. w SJG, 82,94 ng/kg s.m. w SJD, 141,69 ng/kg s.m. w SZZ, 372,52 ng/kg s.m. w SZT do 10592,74 ng/kg s.m. w SZP (Rys. 29, Załącznik 2). Jednocześnie średni udział PCDD w ogólnym stężeniu PCDD/PCDF przeważał wynosząc: 9,10; 58,21; 126,83; 303,53 oraz 10428,26 ng/kg s.m. odpowiednio w SJD, SJG, SZG, SZT i SZP, co stanowiło 40,64%, 70,18%, 89,45%, 81,48% i 98,45% ogólnego stężenia PCDD/PCDF. W tym miejscu należy podkreślić znaczny, ponad 57%, wzrost udziału PCDD wzdłuż kaskady zbiorników od SJG aż do SZP, generowany głównie wzrostem stężenia kongeneru OCDD, którego procentowa zawartość w zbiorniku SJG wynosiła 19,31% ogólnego stężenia PCDD, podczas gdy na stanowisku SZP 92,82% (Rys. 30, Załącznik 3).

Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu ANOVA Friedmana i współczynnika zgodności Kendalla nie wykazała istotnych statystycznie różnic stężenia PCDD/PCDF pomiędzy badanymi stanowiskami ( $\chi^2$  ANOVA=2,42; współczynnik zgodności=0,03; p=0,66;). Podobnie, przy testowaniu z podziałem na PCDD i PCDF, również nie wykazano istotnych statystycznie różnic pomiędzy badanymi zmiennymi (PCDD:  $\chi^2$  ANOVA=4,76; współczynnik zgodności=0,17; p=0,31; PCDF:  $\chi^2$  ANOVA=3,15; współczynnik zgodności=0,08; p=0,53).

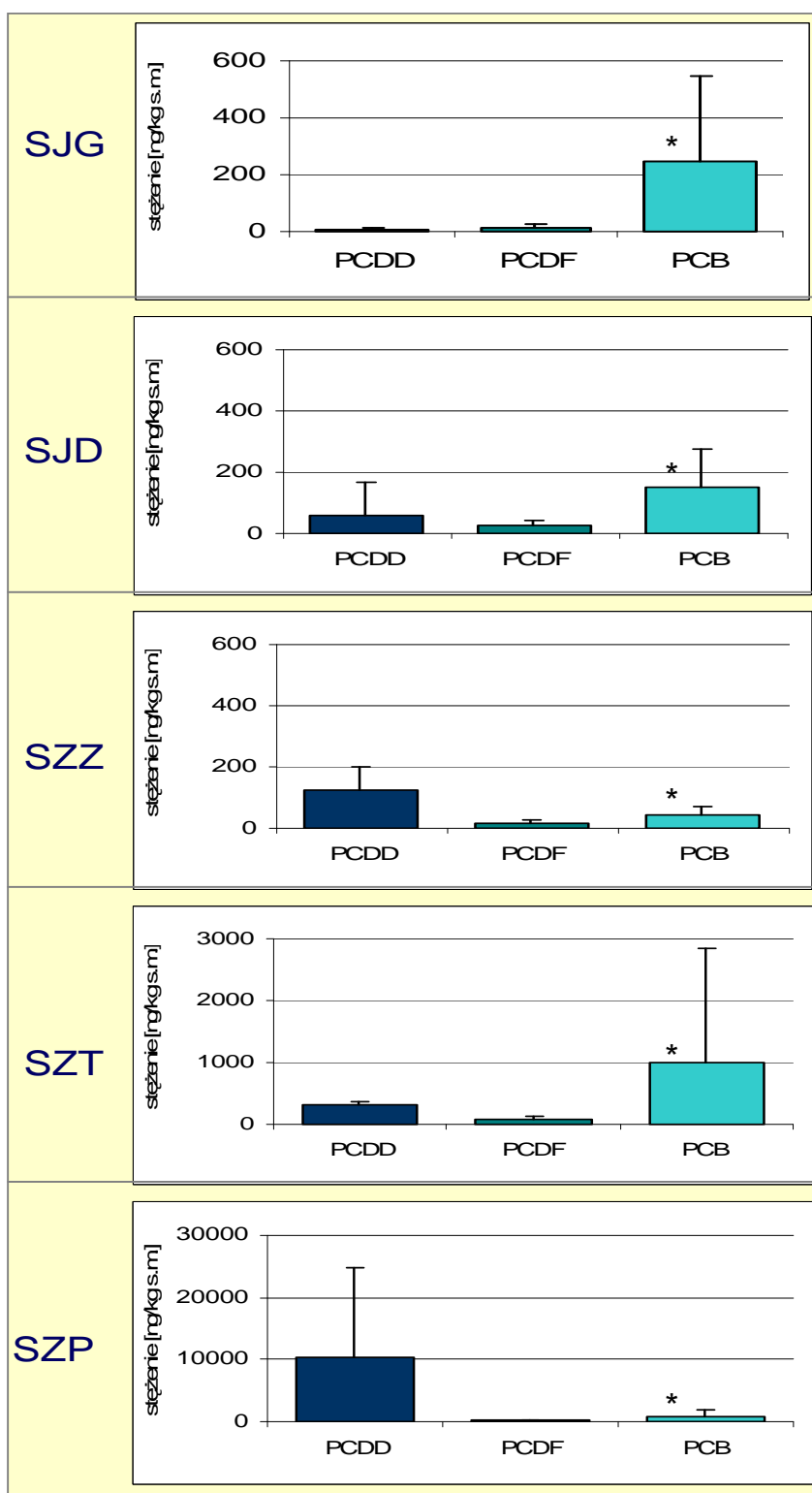
W zakresie zmienności profilu kongenerów PCDD wzdłuż kaskady, stwierdzono spadek zawartości kongenerów HxCDD i HpCDD; głównie dotyczy to 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD i 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, których średni udział w pierwszym zbiorniku (SJD) wyniósł odpowiednio 12,42%, 41,13% i 21,87% ogólnego stężenia PCDD, podczas gdy w pozostałych wartości te były bliskie zera; wyjątkiem jest kongener 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, którego średnia zawartość wahała się w graniach od 5,47% do 11,72% (Rys. 30, Załącznik 3).

Również w przypadku kongenerów PCDF zaznacza się tendencja do zmienności wzdłuż kaskady zbiorników, od znacznego udziału kongenerów mniej schlorowanych na stanowisku SJG (głównie cztero- i pięcio-schlorowanych, których udział wahał się w graniach 10-13%) na rzecz kongenerów bardziej schlorowanych (1,2,3,4,6,7-HpCDD i OCDF, których wartości wzrastały odpowiednio od 10,95 i 6,35% w SJG do 16,42

i 67,41% w SZT i 35,82% i 28,76% ogólnego stężenia PCDF w SZP). Wyjątkiem był zbiornik SZT, w którym nastąpił spadek udziału kongeneru 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF o 11,66% w porównaniu do zbiornika go poprzedzającego; oraz zbiornik SZP, w którym zanotowano spadek udziału kongeneru OCDF do 28,76%, podczas gdy w zbiorniku go poprzedzającym (SZT) wartość ta kształtowała się w zakresie 67,41% (Rys. 30, Załącznik 3).

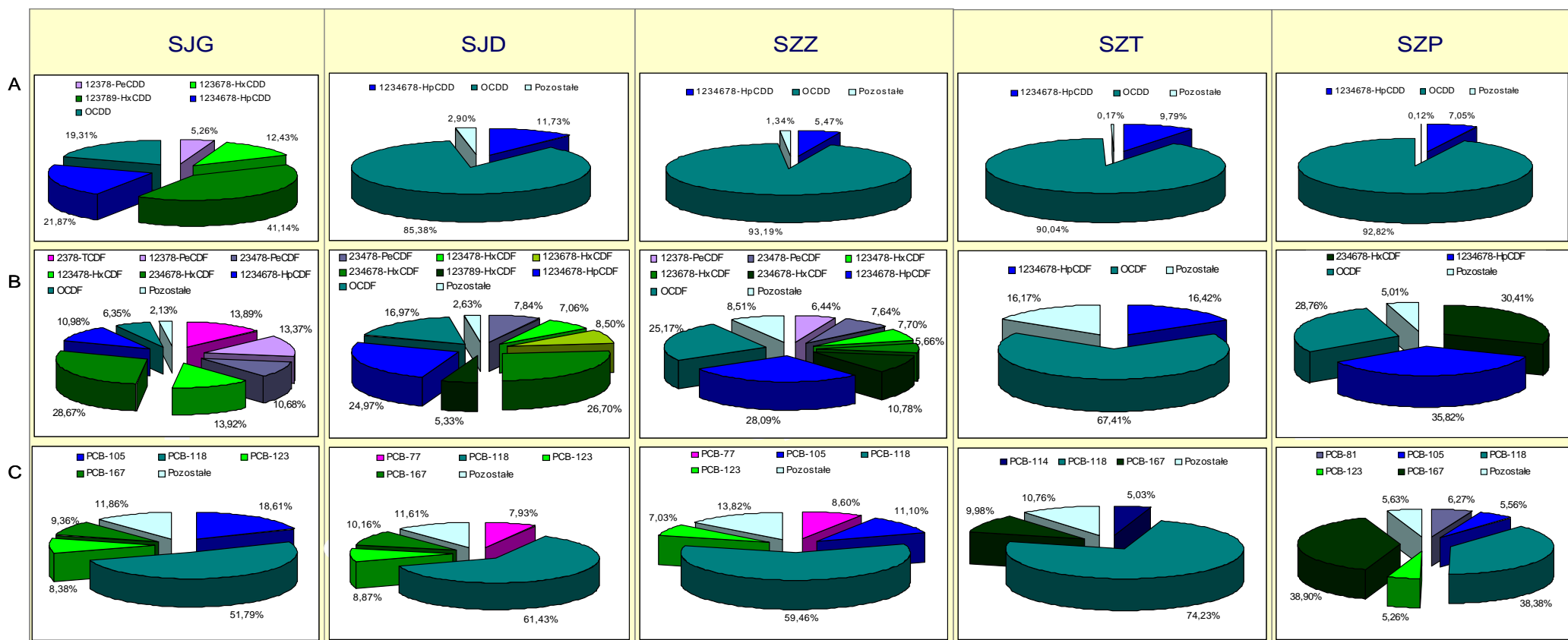
W przypadku dl-PCB stężenia sumy kongenerów wahały się w granicach od 10,47 ng/kg s.m. do 3741,34 ng/kg s.m., ze średnimi wartościami wynoszącymi odpowiednio: 243,53 dla SJG, 150,72 dla SJD, 40,88 dla SZZ, 1003,64 dla SZT oraz 759,36 ng/kg s.m. dla SZP (Rys. 29, Załącznik 2). Jednocześnie średnie wartości stężenia sumy kongenerów non-ortho wynosiły odpowiednio 11,92, 15,43, 5,11 52,54 i 80,46 ng/kg s.m. na stanowiskach SJG, SJD, SZZ, SZT i SZP, co stanowiło 4,89%, 10,24%, 12,51%, 5,23% i 10,60% ogólnego stężenia dl-PCB. Z kolei średnia zawartość sumy kongenerów mono-ortho kształtowała się w granicach od 87,49% na stanowisku SZZ do 95,11% na stanowisku SJD. Tak wysoki procentowy udział kongenerów mono-ortho generowany był głównie dużym udziałem kongeneru PCB-118, którego średnia procentowa zawartość w ogólnym stężeniu dl-PCB wahała się w graniach od 38% do 74% (Rys.30, Załącznik 3). Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu ANOVA Friedmana i współczynnika zgodności Kendalla wykazała istotne statystycznie różnice stężeń dl-PCB pomiędzy badanymi stanowiskami ( $\chi^2$  ANOVA=13,97; współczynnik zgodności=0,30; p=0,0074).

W zakresie poziomu toksyczności badanych prób najwyższą wartość zanotowano w próbach pobranych z ostatniego zbiornika - SZP, wynoszącą 18,89 ng TEQ/kg s.m. podczas gdy wartości TEQ w pozostałych zbiornikach były ok. 6-krotnie niższe i wahały się w granicach od 1,31 do 2,94 ng TEQ/kg s.m. Najniższym poziomem toksyczności charakteryzował się środkowy, nowo skonstruowany zbiornik (SZZ) (1,23 ng TEQ/kg s.m.) (Rys.31). Analiza statystyczna wykazała istotne statystycznie różnice poziomu toksyczności pomiędzy stanowiskami (test ANOVA Friedmana:  $\chi^2$  ANOVA=12,92; współczynnik zgodności Kendalla=0,11; p=0,01).

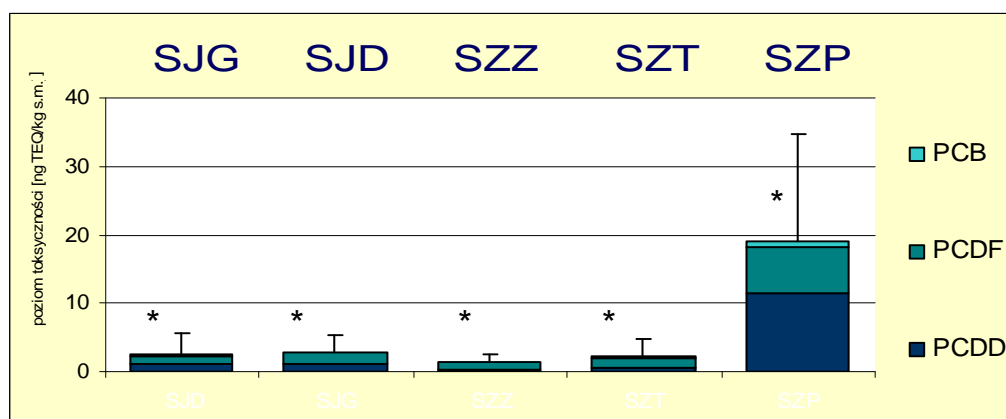


**Rys. 29.** Zróżnicowanie średnich stężeń sumy PCDD, PCDF i dl-PCB na stanowiskach usytuowanych wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce (szczegóły w Załączniku 2);

\* zaznaczono istotne statystyczne różnice stężenia dl-PCB pomiędzy stanowiskami/zbiornikami usytuowanymi wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce.



**Rys.30.** Zróżnicowanie średniej procentowej zawartości kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB na stanowiskach badań wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce: A – zawartość procentowa kongenerów PCDD; B – zawartość procentowa kongenerów PCDF; C- zawartość procentowa kongenerów dl-PCB (kongenery o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 3).



**Rys.31.** Zróżnicowanie poziomu toksyczności prób (TEQ) pobranych ze stanowisk badań usytuowanych wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce;

\* zaznaczono istotne statystycznie różnice poziomu toksyczności pomiędzy stanowiskami/zbiornikami usytuowanymi wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce.

#### 4.1.3. Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w kaskadzie miejskich zbiornikach małej retencji na rzece Sokołówce

W zebranych materiale osadów dennych z kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce stwierdzono wyższe wartości stężeń PCDD/PCDF w okresie jesiennym w trzech pierwszych zbiornikach kaskady, tj. SJG, SJD oraz SZZ, ze średnimi wartościami wynoszącymi odpowiednio 9,30; 109,57 i 183,67 ng/kg s.m. dla PCDD i 22,24; 39,38 i 22,27 ng/kg s.m. dla PCDF. W tych samych zbiornikach stężenia PCDD i PCDF w okresie wiosennym kształtowały się następująco: 7,94; 4,41 i 69,72 ng/kg s.m. dla PCDD i 4,33; 10,80 i 7,64 ng/kg s.m. dla PCDF. Z kolei średnie stężenia PCDD/PCDF w dwóch ostatnich zbiornikach: SZT i SZP były wyższe w sezonie wiosennym i wynosiły odpowiednio 539,57 i 15399,39 ng/kg s.m. dla PCDD oraz 129,12 i 136,84 ng/kg s.m dla PCDF, podczas gdy w próbach pobranych w okresie jesieni zanotowano stężenia 67,07 i 5457,07 ng/kg s.m. dla PCDD oraz 8,90 i 192,17 ng/kg s.m. dla PCDF (Rys. 32, Załącznik 4).

W przypadku średnich stężeń dl-PCB wyższe wartości zanotowano w próbach pobranych w sezonach wiosennych we wszystkich badanych zbiornikach, wynoszące 433,07; 257,77; 54,09; 1943,59 i 1371,47 ng/kg s.m., odpowiednio na stanowiskach SJG, SJD, SZZ, SZT i SZP, podczas gdy w sezonie jesiennym stężenia te kształtowały się następująco: 53,99; 43,64; 27,67; 63,67 i 147,54 ng/kg s.m., odpowiednio dla tych samych stanowisk (Rys. 32, Załącznik 4).

Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu Wilcoxona nie wykazała istotnych statystycznie różnic pomiędzy średnimi stężeniami kongenerów PCDD w próbach pobranych w sezonie wiosennym i jesiennym na 4 spośród 5 stanowisk tj. SJG, SJD, SZT oraz SZP (SJG:  $T=6$ ;  $p=0,68$ ; SJD:  $T=2$ ;  $p=0,13$ ; SZT:  $T=3$ ;  $p=0,46$ ; SZP:  $T=10$ ;  $p=0,91$ ). Jedynie wartości otrzymane dla prób pobranych ze stanowiska SZZ wykazały istotne statystycznie różnice pomiędzy sezonami wiosennym i jesiennym ( $T=1$ ;  $p=0,046$ ).

W przypadku PCDF istotnych statystycznie różnic pomiędzy średnimi stężeniami kongenerów w sezonie wiosennym i jesiennym nie wykazano na stanowisku pierwszym - SJG ( $T=7$ ;  $p=0,06$ ) oraz ostatnim – SZP ( $T=8$ ;  $p=0,60$ ). W pozostałych zbiornikach stwierdzono istotne sezonowe różnice (SJD:  $T=1$ ;  $p=0,01$ ; SZZ:  $T=5$ ,  $p=0,02$ ; SZT:  $T=0$ ;  $p=0,005$ ).

Również w przypadku średnich sezonowych wartości dl-PCB potwierdzono



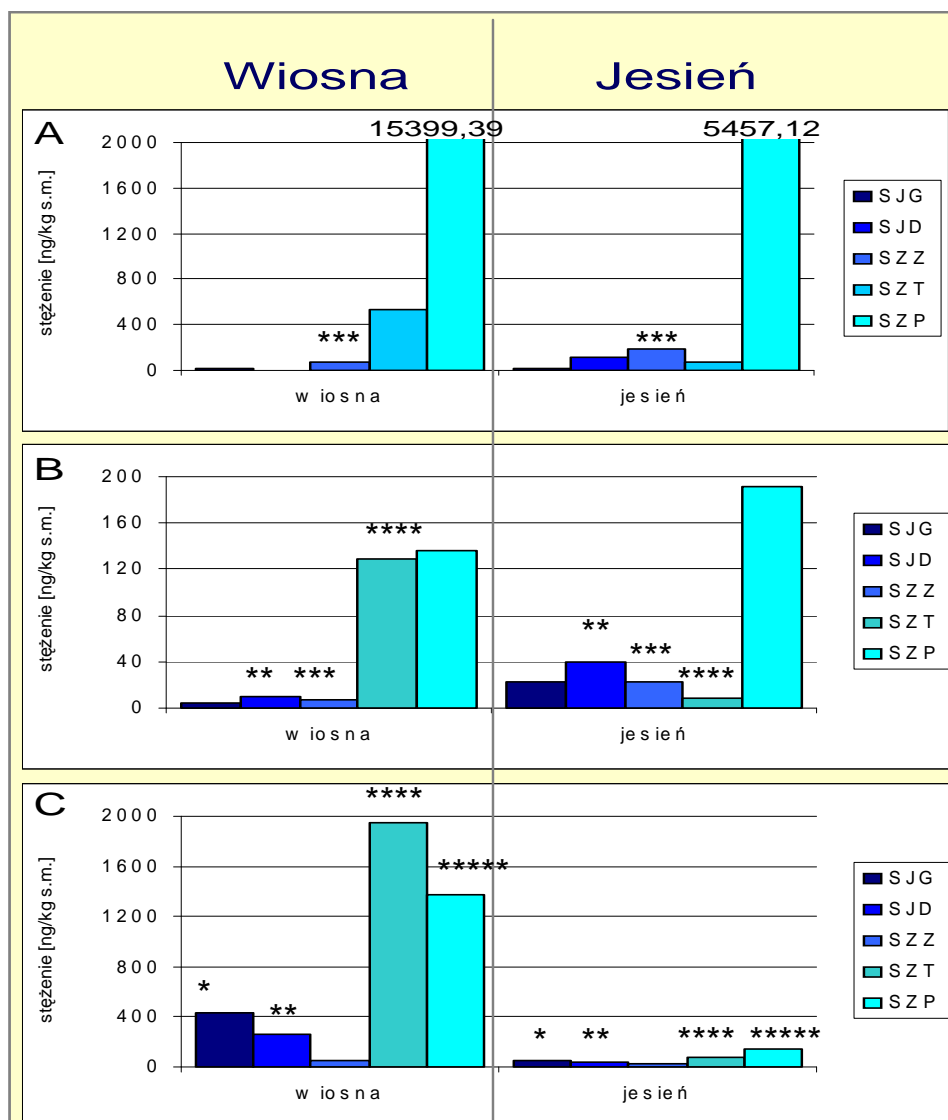
istnienie zmienności dla prób pobranych prawie ze wszystkich zbiorników: SJG ( $T=3$ ;  $p=0,004$ ), SJD ( $T=8$ ;  $p=0,015$ ), SZT ( $T=0$ ;  $p=0,003$ ), SZP ( $T=1$ ;  $p=0,007$ ). Wyjątkiem były próby pobrane ze stanowiska środkowego - SZZ, dla którego nie wykazano istotnych statystycznie sezonowych różnic ( $T=25$ ;  $p=0,27$ ).

Jednocześnie należy podkreślić sezonową zmienność udziału procentowego poszczególnych kongenerów, zwłaszcza na dwóch pierwszych stanowiskach, tj. SJG i SJD, gdzie zanotowano największą zmienność sezonową udziału kongenerów PCDD, wahającą się w granicach od ok. 8 do 44%, podczas gdy na pozostałych stanowiskach nie odnotowano znacznych różnic udziału poszczególnych kongenerów pomiędzy sezonem wiosennym i jesiennym (Rys. 33, Załącznik 5).

W przypadku zmienności kongenerów PCDF nie odnotowano trendu w zmienności sezonowej, jednakże na uwagę zasługuje fakt znacznego udziału kongeneru 2,3,7,8-TCDF na pierwszym stanowisku badań, tj. SJG, wynoszący 70,81%, podczas gdy w pozostałych zbiornikach wartości te wahały się w granicach od 0,00 do 3,68%. Udział pozostałych kongenerów wahał się w granicach od 2,19 do 58,39% dla 2,3,4,6,7,8-HxCDF, od 13,13 do 61,73% dla 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF oraz od 0,00 do 49,24% dla OCDF (Rys. 34, Załącznik 5).

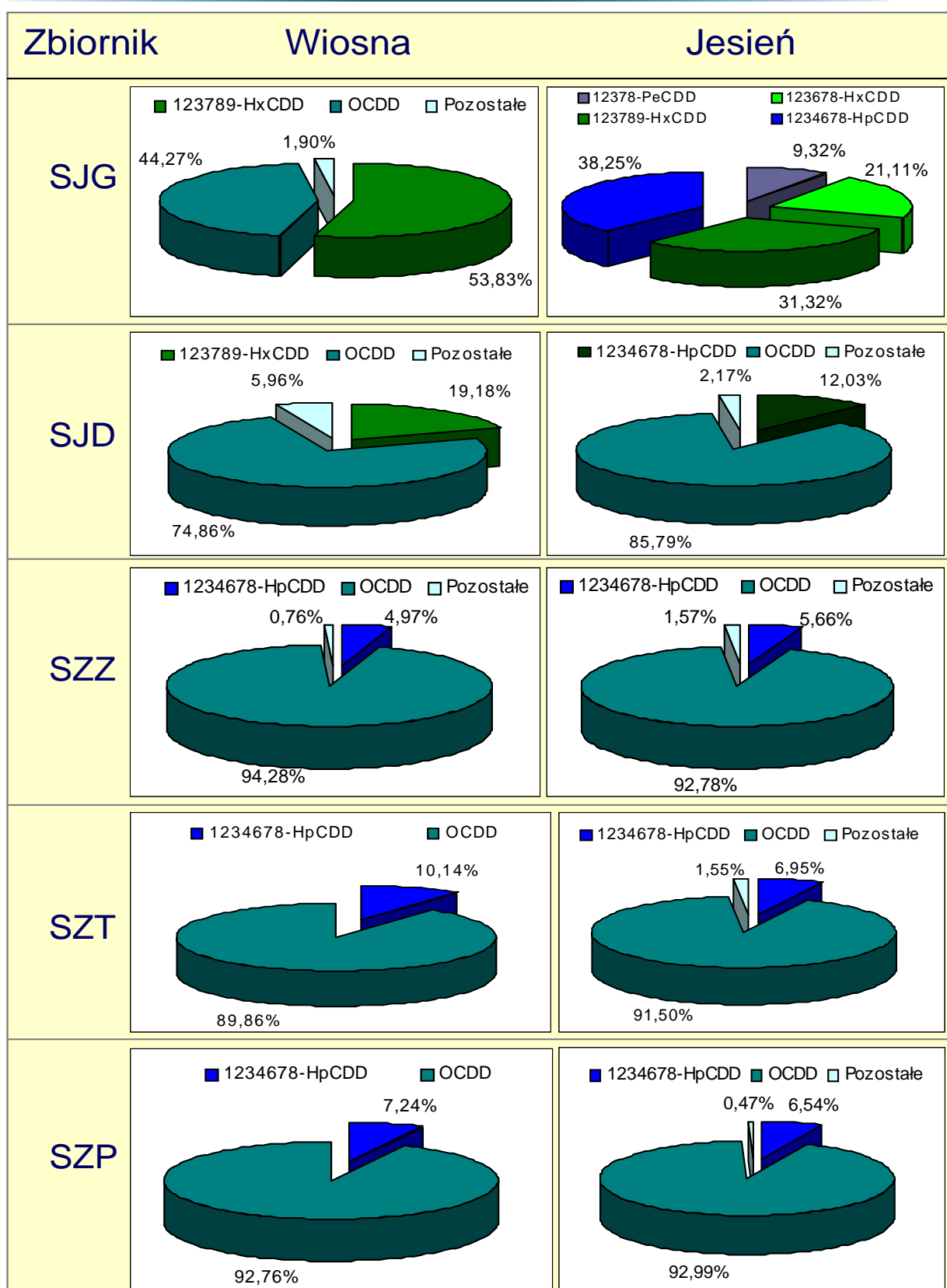
W zakresie sezonowej zmienności dl-PCB największym wahaniami uległ kongener PCB-118, którego udział na stanowisku pierwszym (SJG) i ostatnim (SZP) wzrósł w sezonie jesiennym odpowiednio o 11,30% i 45,32%, podczas gdy zbiorniki środkowe wykazywały spadek jego udziału o 0,04%, 16,79% i 24,61%, odpowiednio na stanowiskach SJD, SZZ i SZT. W przypadku pozostałych kongenerów tendencję spadkową w sezonie jesiennym zauważono dla PCB-167 (od 4,81% do 39,80%) oraz PCB-105, którego udział na stanowisku SJG i SZP spadł o 12,98% i 4,87%, natomiast wzrósł o 5,89%, 6,75% i 13,08%, odpowiednio na stanowiskach SJD, SZZ i SZT (Rys. 35, Załącznik 5).

Analiza sezonowej zmienności toksyczności prób wykazała, iż w zbiornikach usytuowanych na początku kaskady, tj. SJG, SJD i SZZ, wyższe poziomy notowano w próbach pobranych w okresie jesiennym, podczas gdy w zbiornikach końcowych – SZT i SZP, stwierdzono tendencję odwrotną, z wyższymi wartościami w sezonie wiosennym (Rys. 36). Jednakże test Wilcozona nie wykazał istotnych sezonowych różnic pomiędzy poziomem toksyczności ( $p=0,28$  dla SJG;  $p=0,28$  dla SJD;  $p=0,11$  dla SZZ;  $p=0,11$  dla SZT i  $p=0,28$  dla SZP).

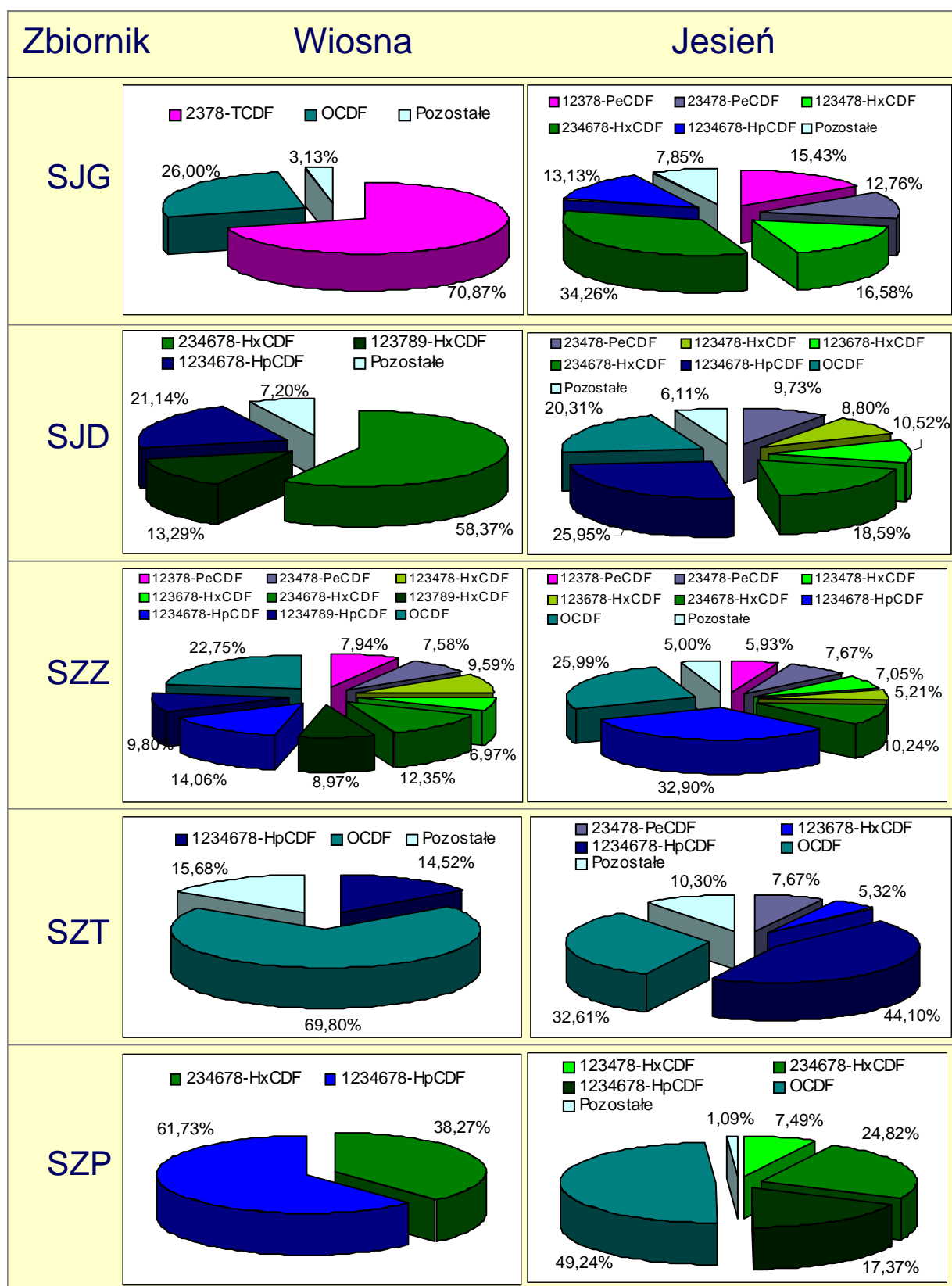


**Rys. 32.** Sezonowa zmienność sumy średnich stężeń PCDD (A), PCDF (B) i dl-PCB (C) w kaskadzie miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce (szczegóły w Załączniku 4);

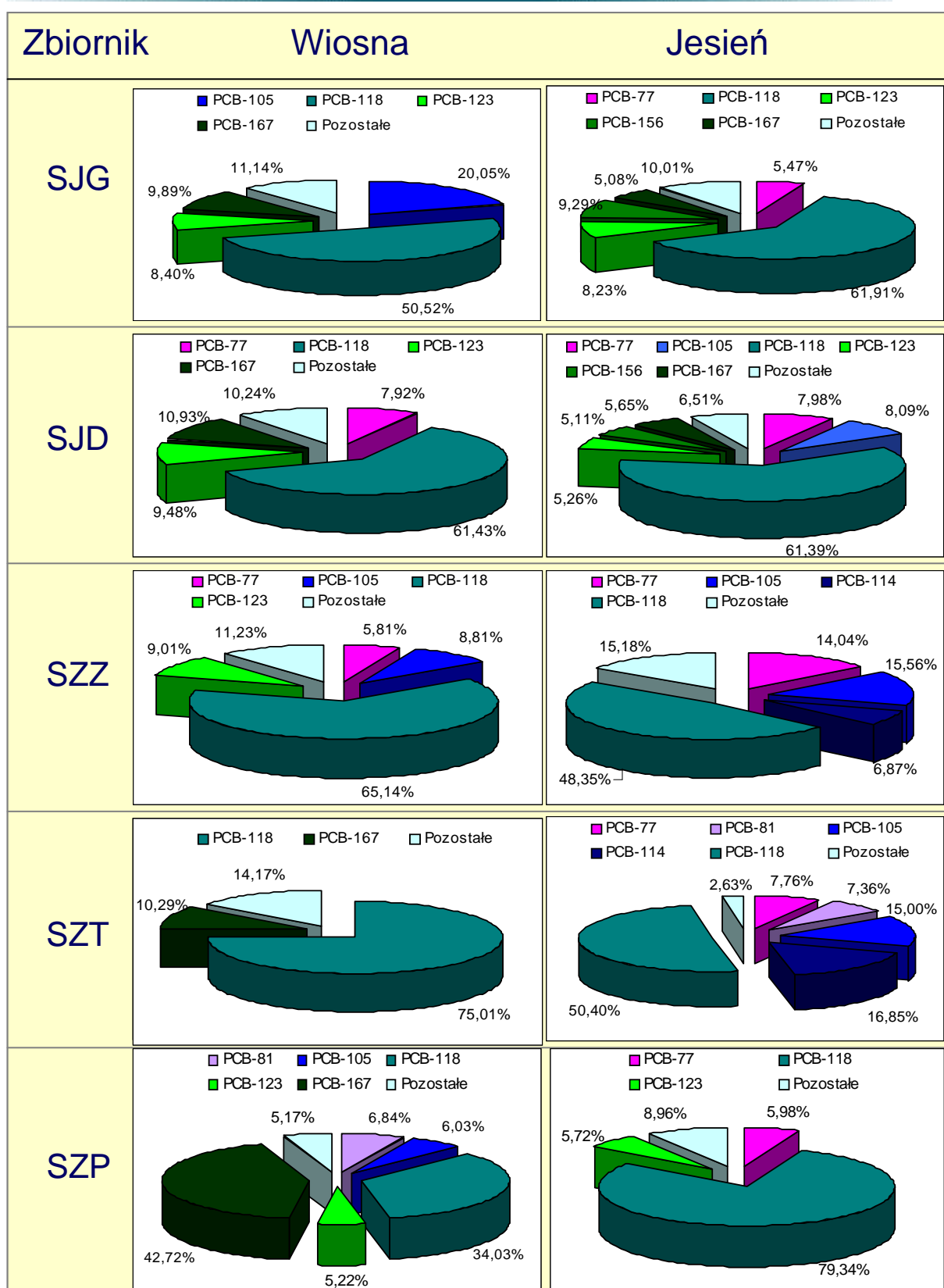
\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia PCDD (A) lub PCDF (B) lub dl-PCB (C) na stanowisku SJG; \*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia PCDD (A) lub PCDF (B) lub dl-PCB (C) na stanowisku SJD; \*\*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia PCDD (A) lub PCDF (B) lub dl-PCB (C) na stanowisku SZZ; \*\*\*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia PCDD (A) lub PCDF (B) lub dl-PCB (C) na stanowisku SZT; \*\*\*\*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia PCDD (A) lub PCDF (B) lub dl-PCB (C) na stanowisku SZP.



**Rys. 33.** Sezonowa zmienność sumy średnich stężeń PCDD w kaskadzie miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce (kongenery o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 5).



**Rys. 34.** Sezonowa zmienność sumy średnich stężeń PCDF w kaskadzie miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołowie (kongenery o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 5).



**Rys. 35.** Sezonowa zmienność sumy średnich stężeń dl-PCB w kaskadzie miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołowiec (kongenery o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 5).



**Rys. 36.** Sezonowa zmienność poziomu toksyczności w kaskadzie miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce.

#### 4.1.4. Zawartość związków PCDD i PCDF w próbach wody z kaskady miejskich zbiorników małej retencji i rzeki Sokołówki

W celu określenia wpływu PCDD/PCDF zawartych w wodzie na stężenia w/w związków w osadach dennych zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce, w roku 2008, w styczniu i lipcu, pobrano serię prób wody, które następnie poddano analizie na obecność 7 kongenerów PCDD i 10 kongenerów PCDF.

Stężenia sumy PCDD/PCDF w próbach wody pobranych w styczniu 2008 przybierały rosnące wartości wzdłuż kaskady i wynosiły: 12,03; 23,46; 16,77; 28,35 i 1327,93 pg/l odpowiednio na stanowiskach SJG, SJD, SZZ, SZT i SZP (Rys. 37, Załącznik 6). Dominującym kongenerem we wszystkich badanych próbach był OCDD, którego stężenia, również rosnące z biegiem rzeki, kształtowały się następująco: 12,04; 14,75; 16,78; 28,36 oraz 429,37 pg/l, co stanowiło odpowiednio 100%, 62,87%, 100%, 100% i 54,87% ogólnego stężenia PCDD/PCDF oraz po 100% ogólnego stężenia PCDD w 4 pierwszych zbiornikach i 58,92% w zbiorniku ostatnim. Tym samym udział PCDF kształtował się na poziomie 0% ogólnego stężenia PCDD/PCDF w SJG, SZZ i SZT; natomiast w zbiornikach SJD oraz SZP, w których wartości stężenia PCDF wynosiły odpowiednio 8,71 i 599,21 pg/l, kształtował się w zakresie 37,13% i 45,13% ogólnego stężenia PCDD/PCDF. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż zarówno w przypadku PCDD jak i PCDF stanowisko SZP charakteryzowało się dużą różnorodnością zawartości kongenerów, wahającą się od 0,50% dla 2,3,7,8-TCDD do 14,67% dla 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD oraz od 3,62% dla 1,2,3,7,8-PeCDF do 11,82% dla 2,3,4,6,7,8-HxCDF. Kongenerami, których nie odnotowano na tym stanowisku były 1,2,3,7,8-PeCDD oraz 2,3,7,8-TCDF.

Testowanie statystyczne wykazało istotne różnice stężeń PCDD ( $\chi^2$  ANOVA = 21,14; współczynnik zgodności 0,71;  $p=0,0003$ ) oraz PCDF pomiędzy badanymi stanowiskami ( $\chi^2$  ANOVA=34,00; współczynnik zgodności=0,85;  $p=0,0001$ ).

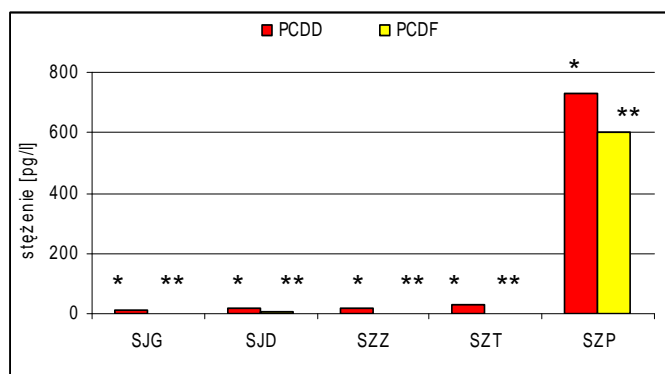
W przypadku prób wody pobranych z tych samych stanowisk w lipcu 2008 zanotowano wzrost stężenia sumy PCDD/PCDF w porównaniu do prób styczniowych. Jednocześnie zauważono sinusoidalny rozkład stężeń z niższymi wartościami notowanymi w zbiornikach pierwszym (SJG), trzecim (SZZ) i piątym (SZP) (w których zanotowano następujące stężenia: 34,93; 26,74 i 113,23 pg/l), w porównaniu do zbiorników usytuowanych pomiędzy nimi, charakteryzującymi się znacznie wyższymi wartościami (44,66 i 1352,50 pg/l na stanowiskach SJD i SZT) (Rys. 38, Załącznik 7).

W porównaniu do wcześniejszych prób, pobranych w styczniu 2008, wzrost udział poszczególnych kongenerów w stężeniu sumy PCDD/PCDF, tym samym zawartość kongeneru OCDD, dominującego w próbach styczniowych, spadła do 42,66%, 48,13%, 67,58%, 18,62% i 29,38% ogólnej zawartości PCDD/PCDF, odpowiednio na stanowiskach SJG, SJD, SZZ, SZT i SZP. Również w tym przypadku analiza statystyczna wykazała istotne różnice stężenia PCDD ( $\chi^2$  ANOVA = 18,70; współczynnik zgodności 0,67;  $p=0,0009$ ) oraz PCDF pomiędzy badanymi stanowiskami ( $\chi^2$  ANOVA=24,95; współczynnik zgodności=0,62;  $p=0,00005$ ).

W tym samym czasie, tj. w lipcu 2008, w celu oceny zawartości PCDD/PCDF w wodzie rzecznej oraz jej wpływu na stężenia notowane w wodzie w zbiornikach, pobrano serię prób wody na stanowiskach usytuowanych powyżej i poniżej zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce. Zanotowane wartości stężenia sumy PCDD/PCDF przedstawione na rysunku 39 i w załączniku 8 wskazują, iż jedynie na dwóch pierwszych stanowiskach, tj. powyżej zbiornika SJG i poniżej zbiornika SJD zanotowano mierzalne (powyżej limitu detekcji) stężenia PCDD/PCDF, wynoszące odpowiednio 0,88 i 12,53 pg/l. Na stanowisku pierwszym otrzymana wartość była w 100% generowana przez stężenie silnie toksycznego kongeneru 2,3,7,8-TCDD. Stanowisko poniżej zbiornika SJD charakteryzowało się bardziej zróżnicowanym składem, w którym udział kongenerów PCDD wynosił 73,18%, a PCDF 26,82%. Kongenerem o najwyższym udziale - 55,94% stężenia PCDD/PCDF oraz 76,44% stężenia PCDD, był 1,2,3,7,8,9-HxCDD. Testowanie statystyczne wykazało brak istotnych statystycznie różnic stężenia PCDD pomiędzy badanymi stanowiskami ( $\chi^2$  ANOVA = 5,33; współczynnik zgodności 0,19;  $p=0,25$ ). Również stężenie PCDF nie różniło się istotnie pomiędzy stanowiskami ( $\chi^2$  ANOVA=12,00; współczynnik zgodności=0,30;  $p=0,02$ ).

W zakresie poziomu toksyczności prób wody najwyższe wartości: 60,368 i 73,461 pg TEQ/l zanotowano w próbach pobranych odpowiednio ze zbiornika SZP w styczniu 2007 i SZT w lipcu 2008 (Rys. 40 i 41). W pozostałych próbach wartości te kształtowały się w zakresie od 0,004 do 0,009 pg TEQ/l dla prób styczniowych oraz od 0,577 do 10,717 pg TEQ/l w próbach pobranych w lipcu 2008 (Rys.39 i 40). Z kolei próby wody rzecznej wykazywały znacznie niższy poziom toksyczności, wynoszący 0,880 i 0,796 pg TEQ/l, odpowiednio dla prób pobranych powyżej zbiornika SJG i poniżej zbiornika SJD (Rys. 42).

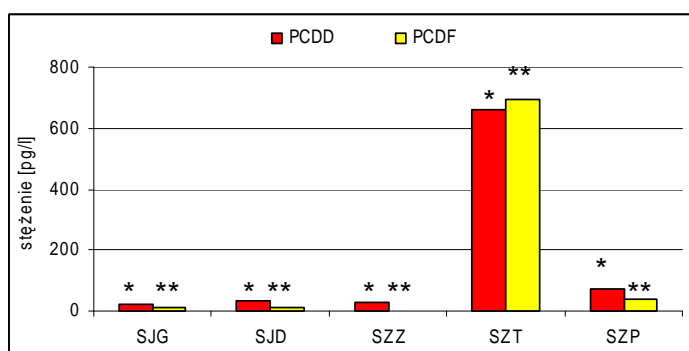




**Rys. 37.** Zawartość sumy kongenerów PCDD i PCDF w próbach wody pobranych z kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce w styczniu 2008 (szczegóły w Załączniku 6);

\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDD pomiędzy stanowiskami;

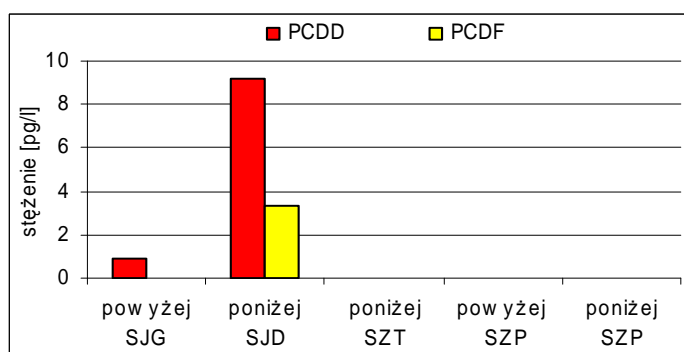
\*\*zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDF pomiędzy stanowiskami.



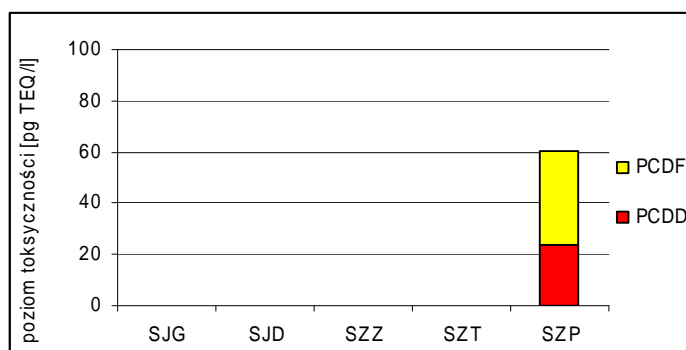
**Rys. 38.** Zawartość sumy kongenerów PCDD i PCDF w próbach wody pobranych z kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce w lipcu 2008 (szczegóły w Załączniku 7);

\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDD pomiędzy stanowiskami;

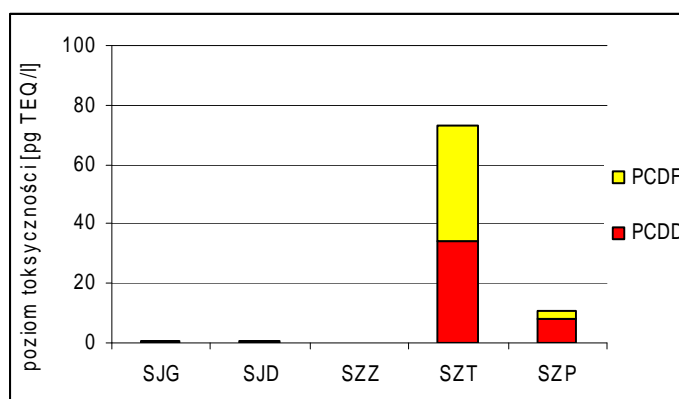
\*\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDF pomiędzy stanowiskami.



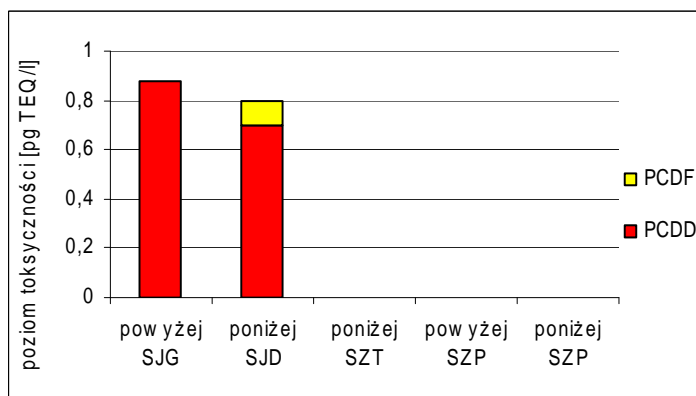
**Rys. 39.** Zawartość sumy kongenerów PCDD i PCDF w próbach wody pobranych z rzeki Sokołówki w lipcu 2008 (szczegóły w Załączniku 8).



**Rys.40.** Zróżnicowanie poziomu toksyczności prób (TEQ) pobranych z kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce, w styczniu 2008.



**Rys. 41.** Zróżnicowanie poziomu toksyczności prób (TEQ) pobranych z kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce, w lipcu 2008.

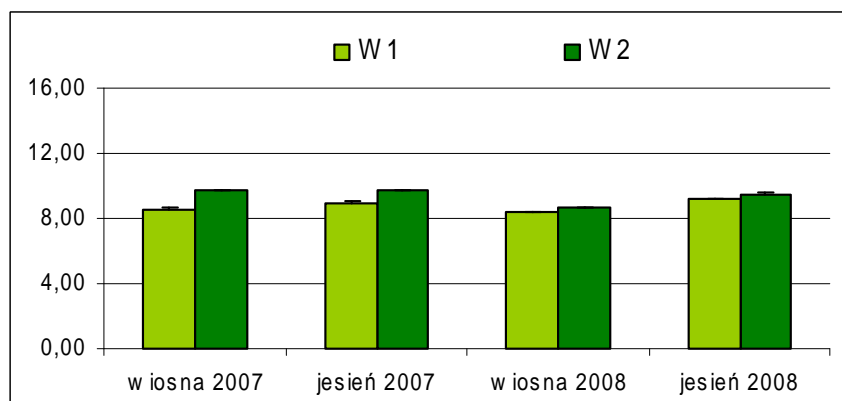


**Rys. 42.** Zróżnicowanie poziomu toksyczności prób (TEQ) w próbach wody pobranych z rzeki Sokołówki w lipcu 2008.

**ZBIORNIKI ZAPOROWE O ROLNICZO-LEŚNYM CHARAKTERZE ZLEWNI****4.2.1. Zbiornik Włocławski****4.2.1.1. Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego**

Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego wynosiła 8,59% i 8,43% w próbach pobieranych ze stanowiska W1 w sezonie wiosennym, odpowiednio w roku 2007 i 2008 oraz 8,97% i 9,20% w próbach z tego samego stanowiska pobieranych jesienią 2007 i 2008.

W przypadku prób ze stanowiska W2 wartości te wynosiły odpowiednio 9,71% i 8,61% w sezonie wiosennym 2007 i 2008 oraz 9,75% i 9,52% w sezonie jesiennym 2007 i 2008. Zauważyć można wyrównany poziom materii organicznej w sezonach z nieznacznie wyższymi wartościami w próbach pobranych na stanowisku usytuowanym przy tamie (W2) (Rys. 43, Załącznik 1).



**Rys. 43.** Zawartość materii organicznej [%] w osadach Zbiornika Włocławskiego (szczegóły w Załączniku 1).

#### **4.2.1.2. Zróźnicowanie przestrzenne zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego**

Stężenia sumy PCDD/PCDF w osadach dennych pobranych ze Zbiornika Włocławskiego kształtowały się w zakresie od 104,91 do 1933,04 ng/kg s.m., ze średnimi wartościami 764,86 ng/kg s.m i 515,29 ng/kg s.m., odpowiednio dla stanowisk W1 i W2. Stężenia te były istotnie wyższe na stanowisku W1 (Test Wilcoxona:  $T=16$ ;  $p=0,004$ ).

Również stężenia z podziałem na PCDD oraz PCDF były wyższe na stanowisku W1 usytuowanym w środkowej części zbiornika, wynosząc odpowiednio 676,21 i 88,65 ng/kg s.m., podczas gdy na stanowisku W2 wartości te kształtowały się w granicach 444,56 i 70,73 ng/kg s.m. (Rys. 44, Załącznik 9). Również w tym przypadku różnice te były istotne statystycznie (Test Wilcoxona:  $T=1$ ;  $p=0,03$  dla PCDD oraz  $T=8$ ;  $p=0,05$  dla PCDF).

We wszystkich badanych próbach ogólna procentowa zawartość PCDD w stosunku do PCDF przeważała i wynosiła średnio 79,13% ogólnego stężenia PCDD/PCDF (maksymalna 91,54%, minimalna 33,58%). Tak wysoki udział PCDD generowany był wysokim stężeniem kongeneru OCDD, którego zawartość wahała się w granicach od 16,02% do 86,37%, w odniesieniu do sumy PCDD/PCDF oraz od 47,69% do 94,41% dla sumy PCDD (Załącznik 10). Podobnie jak w przypadku stężeń ogólnych, wyższą procentową zawartość PCDD zanotowano na stanowisku W1 - 88,36%, podczas gdy na stanowisku W2 wartość ta wyniosła 69,88%.

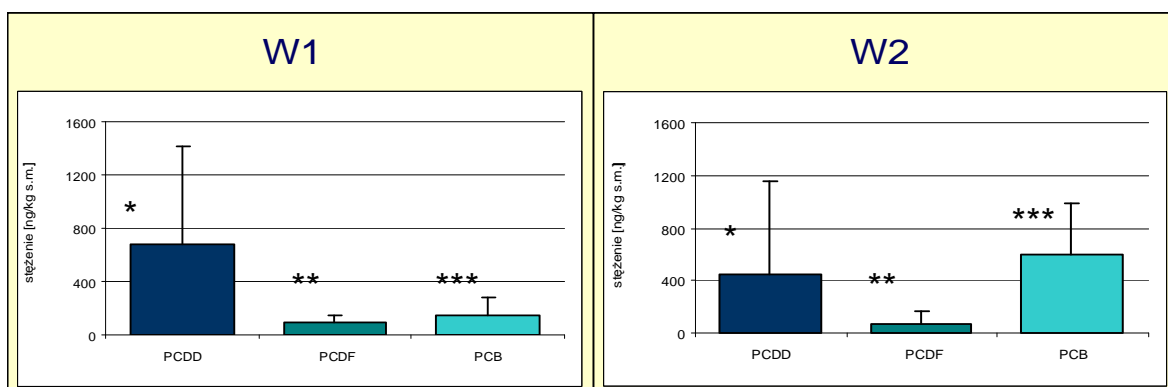
W zakresie zmienności profilu PCDD zanotowano wzrost udziału 5 kongenerów na stanowisku W2 w porównaniu do stanowiska W1. Wzrost ten wahał się w granicach od 1,11% do 5,99%. Wyjątkiem były kongenery 1,2,3,7,8-PeCDD i OCDD, których zawartość na stanowisku W2 spadła odpowiednio o 0,13% i 13,08%. W przypadku profilu kongenerów PCDF zaobserwowano tendencję odwrotną, tj. nastąpił spadek zawartości 7 i wzrost zawartości 3 kongenerów na stanowisku W2 (Rys. 45, Załącznik 10).

W przypadku dl-PCB - stężenia wahały się w granicach 38,32 do 981,57 ng/kg s.m. i w przeciwieństwie do stężeń PCDD i PCDF, były wyższe na stanowisku W2, ze średnią sumą równą 592,27 ng/kg s.m., podczas gdy na stanowisku W1 wartość ta wyniosła 150,78 ng/kg s.m (Rys.44, Załącznik 9).

Testowanie z wykorzystaniem testu Wilcoxona potwierdziło, iż należy odrzucić

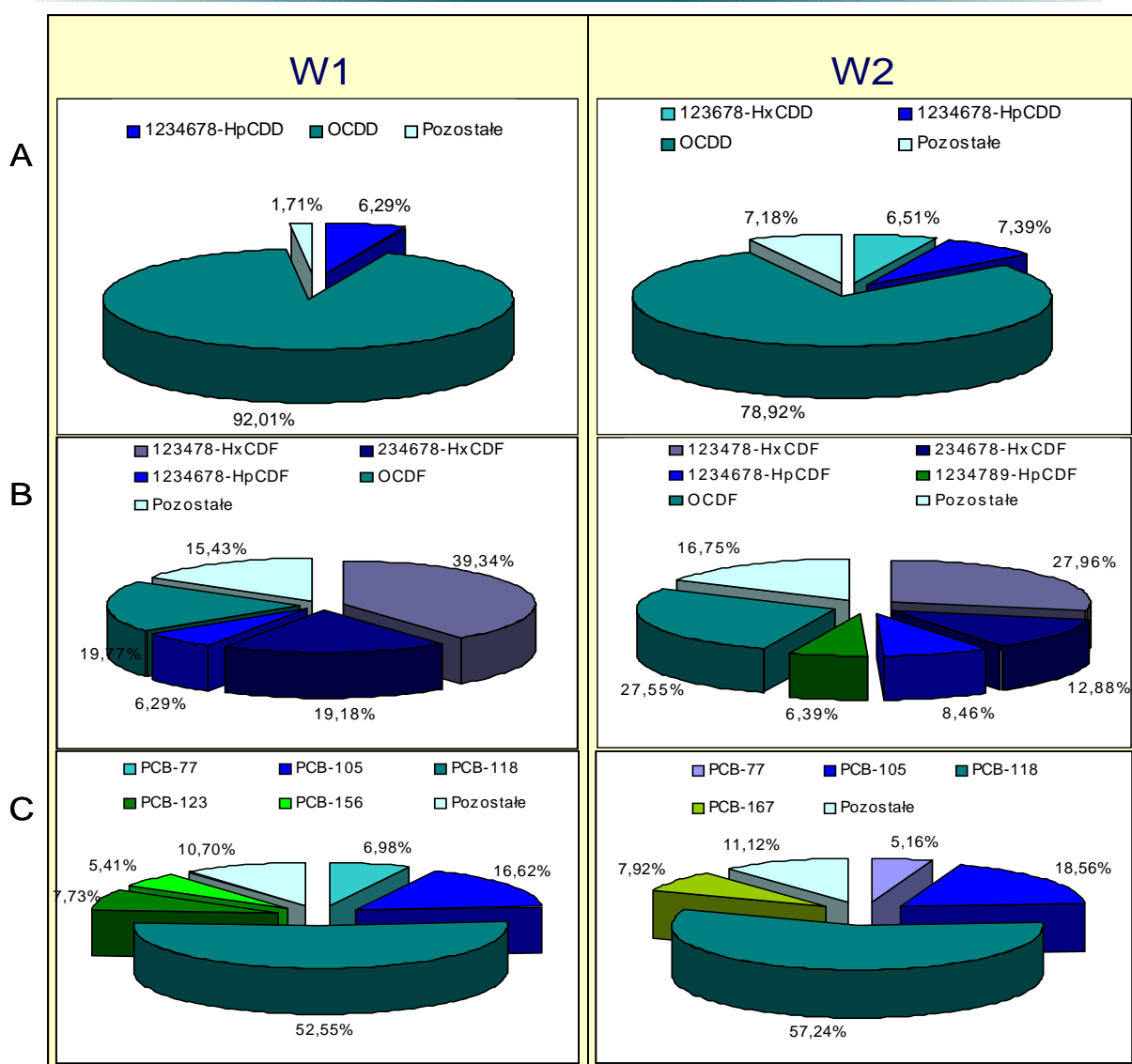
hipotezę o równości rozkładów ( $T=0$ ;  $p=0,002$ ). Również stężenia ogólne z podziałem na kongenery non-*ortho* były wyższe na stanowisku W2, wynosząc odpowiednio 52,59 i 539,68 ng/kg s.m., podczas gdy na stanowisku W1 wartości te kształtowały się następująco: 13,47 i 137,31 ng/kg s.m. Procentowy udział poszczególnych kongenerów w ogólnym stężeniu dl-PCB był wyrównany i wahał się od 0,00 do 0,19% dla PCB-169 i od 52,55 do 57,24% dla PCB-118, odpowiednio na stanowisku W1 i W2 (Rys. 45, Załącznik 10).

W zakresie poziomu toksyczności prób, wyższą wartość zanotowano na stanowisku W1 (11,58 ng TEQ/kg s.m.) w stosunku do stanowiska W2 (8,83 ng TEQ/kg s.m.). Otrzymane wartości generowane były dużym udziałem PCDD, głównie kongeneru 1,2,3,7,8-PeCDD posiadającego wysoki współczynnik TEF (Rys. 46). Testowanie z wykorzystaniem testu Wilcozona potwierdziło istotne statystycznie różnice poziomu toksyczności pomiędzy stanowiskami na poziomie istotności  $p=0,002$ .

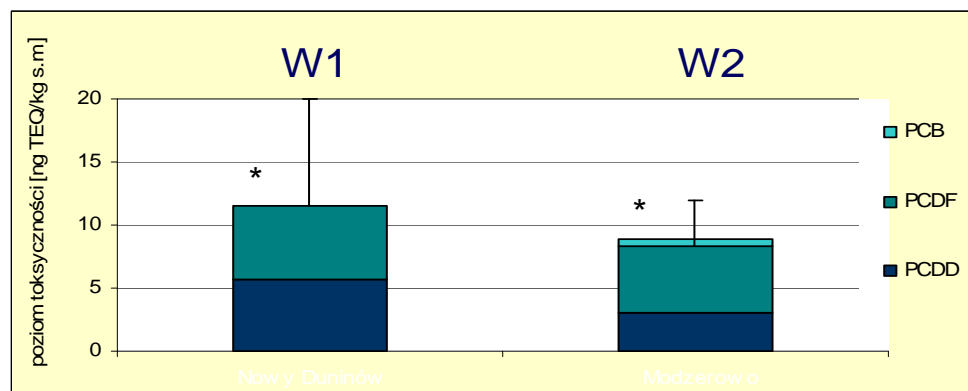


**Rys. 44.** Zróznicowanie średnich stężeń ogólnych PCDD, PCDF i dl-PCB na stanowiskach usytuowanych wzdłuż Zbiornika Włocławskiego (szczegóły w Załączniku 9);

- \* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDD pomiędzy stanowiskami;
- \*\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDF pomiędzy stanowiskami;
- \*\*\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia dl-PCB pomiędzy stanowiskami.



**Rys. 45.** Zróżnicowanie średniej procentowej zawartości kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB na stanowiskach badań usytuowanych wzdłuż Zbiornika Włocławskiego: A – zawartość procentowa kongenerów PCDD; B – zawartość procentowa kongenerów PCDF; C- zawartość procentowa kongenerów dl-PCB (kongenery o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 10).



**Rys. 46.** Zróżnicowanie poziomu toksyczności prób (TEQ) pobranych ze stanowisk badań usytuowanych wzdłuż Zbiornika Włocławskiego;

\* zaznaczono istotne statystyczne różnice poziomu toksyczności pomiędzy stanowiskami.

#### 4.2.1.3. Sezonowa zmienność stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiornika Włocławskiego

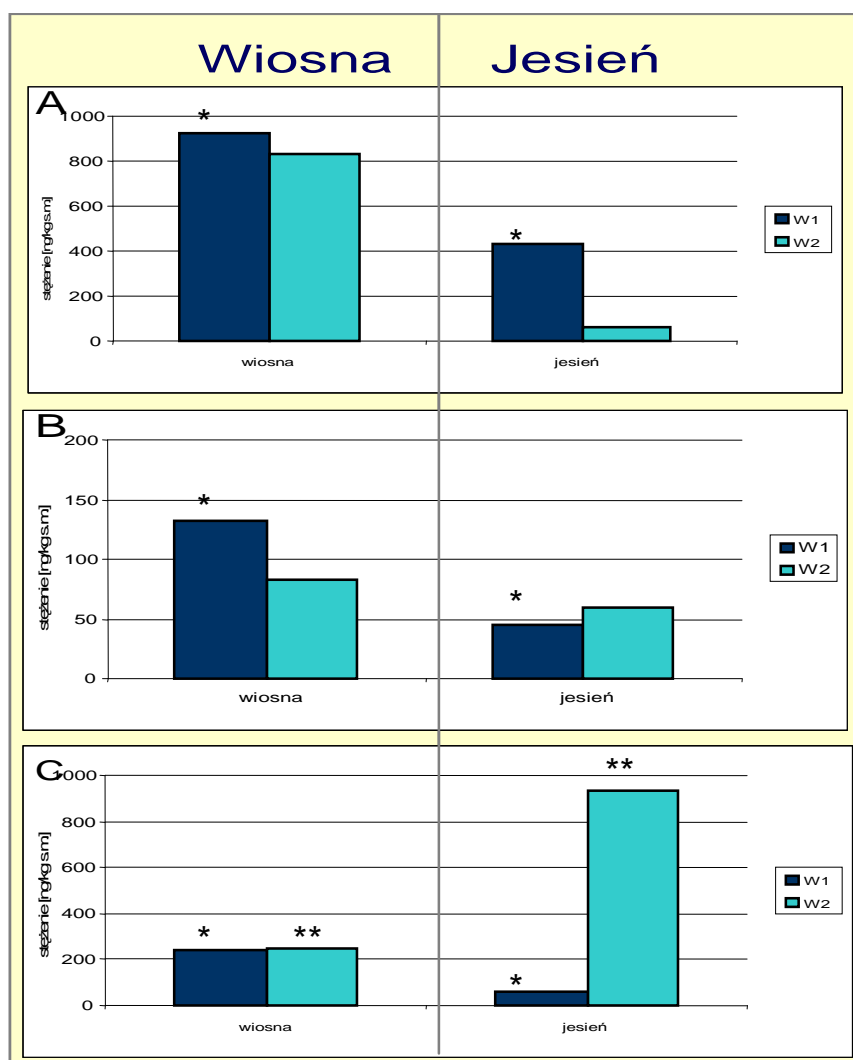
W zebranych materiale osadów dennych Zbiornika Włocławskiego stwierdzono wyższe wartości stężeń PCDD, PCDF oraz dl-PCB w sezonie wiosennym w porównaniu do sezonu jesiennego, na obu badanych stanowiskach, wynoszące na stanowisku W1 dla PCDD 925,23 (wiosna) i 427,19 ng/kg s.m. (jesień) oraz 829,01 (wiosna) i 60,12 ng/kg s.m. (jesień) na stanowisku W2. W przypadku stężeń sumy PCDF wartości te również były wyższe w próbach pobieranych w sezonie wiosennym i kształtowały się następująco: 132,40 (wiosna) i 44,99 ng/kg s.m. (jesień) na stanowisku W1 oraz 82,79 (wiosna) i 58,76 ng/kg s.m. (jesień) na stanowisku W2. Również średnie stężenie dl-PCB na stanowisku W1 było wyższe w sezonie wiosennym – 240,70 ng/kg s.m., podczas gdy w sezonie jesiennym wyniosło 60,92 ng/kg s.m. (Rys. 47, Załącznik 11). Wyjątkiem było średnie stężenia sumy dl-PCB na stanowisku W2 - wyższe w sezonie jesiennym – 932,84 ng/kg s.m., podczas gdy w sezonie wiosennym wyniosło 251,76 ng/kg s.m. (Rys. 47, Załącznik 11). Na stanowisku W1 różnice te były we wszystkich trzech przypadkach istotne statystycznie (Test Wilcoxona:  $T=0$ ;  $p=0,02$  dla PCDD;  $T=0$ ;  $p=0,005$  dla PCDF oraz  $T=0$ ;  $p=0,003$  dla dl-PCB). W przypadku stanowiska W2 istotne statystycznie różnice pomiędzy stężeniem badanych związków w sezonie wiosennym i jesiennym stwierdzono jedynie dla dl-PCB ( $T=6$ ;  $p=0,01$ ). W przypadku PCDD i PCDF nie zanotowano istotnych statystycznie różnic (Test Wilcoxona:  $T=5$ ;  $p=0,13$  dla PCDD oraz  $T=5$ ;  $p=0,44$  dla PCDF).

Sezonową zmienność zanotowano także w przypadku zawartości procentowej poszczególnych kongenerów, w szczególności kongeneru OCDD, którego udział na stanowisku W1 wzrósł z 88,79% wiosną do 92,10% jesienią. Na stanowisku W2 sytuacja uległa odwróceniu i zanotowano spadek udziału OCDD z 91,08% wiosną do 72,80% jesienią. W przypadku kongeneru OCDF zaobserwowano podobną sytuację, tj. zwiększenie średniego udziału na stanowisku W1 (z 23,30% wiosną do 36,61% jesienią) oraz spadek (z 31,61% wiosną do 16,88% jesienią) na stanowisku W2. Jednocześnie stwierdzono, iż średni udział pozostałych kongenerów PCDF, w tym głównie 1,2,3,4,7,8-HxCDF i 2,3,4,6,7,8-HxCDF, wzrósł o ponad 10% na stanowisku W2 (11,19% dla 1,2,3,4,7,8-HxCDF i 16,03 % dla 2,3,4,6,7,8-HxCDF). Na stanowisku W1 procentowy udział wymienionych kongenerów był znacznie niższy i nie przekraczał 4% (Rys. 48, Załącznik 12). Również udział kongenerów dl-PCB uległ

zróżnicowaniu sezonowemu. Największym wahaniom podlegał udział kongeneru PCB-118, którego średnia zawartość procentowa na stanowisku W1 w sezonie wiosennym wyniosła 45,28%, podczas gdy w sezonie jesiennym – 52,27%. Podobnie, na stanowisku W2 wartości te różniły się pomiędzy wiosną i jesienią, wynosząc odpowiednio 54,80% i 56,41%. Zanotowano również znaczny spadek średniej procentowej zawartości PCB-167 na stanowisku W2, którego udział w sezonie wiosennym kształtował się na poziomie 15,42%, podczas gdy w sezonie jesiennym wyniósł zaledwie 3,16% (Rys. 48, Załącznik 12).

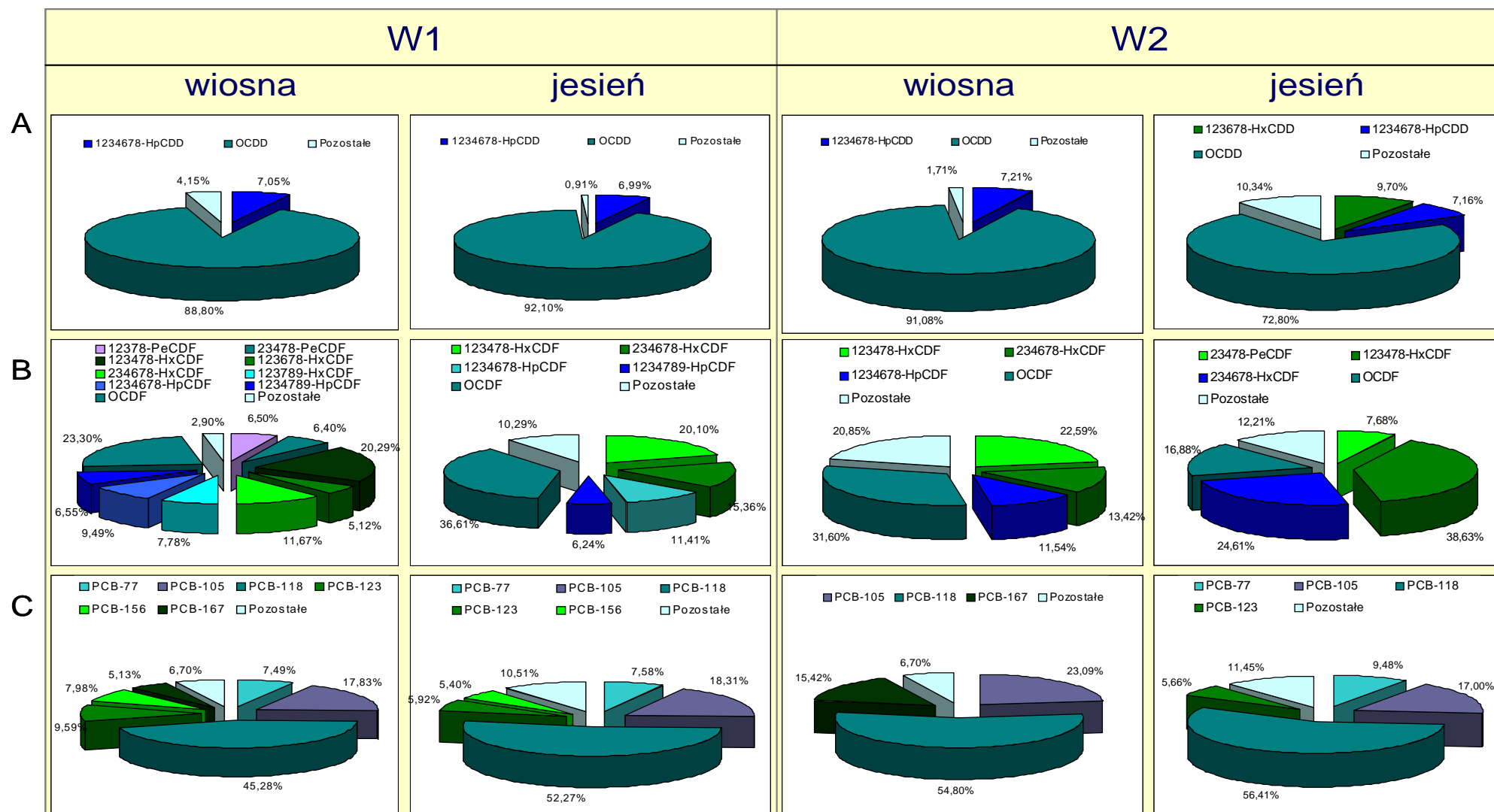
W zakresie zmienności poziomu toksyczności prób osadów dennych w Zbiorniku Włocławskim na stanowisku W1 zanotowano znacznie wyższe stężenia TEQ w sezonie wiosennym, ze średnią wynoszącą 20,15 ng TEQ/kg s.m., podczas gdy w sezonie jesiennym wartość ta wyniosła 2,99 ng TEQ/kg s.m. Na stanowisku W2 średni poziom toksyczności był wyrównany, wynosząc 8,71 i 8,93 ng TEQ/kg s.m., odpowiednio w sezonie wiosennym i jesiennym (Rys. 49). Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu Wilcoxa potwierdziła istnienie sezonowych różnic dla prób ze stanowiska W1 ( $Z=4,62$ ;  $p=0,000004$ ), których nie potwierdzono w przypadku prób pobranych ze stanowiska W2 ( $Z=0,22$ ;  $p=0,82$ ).



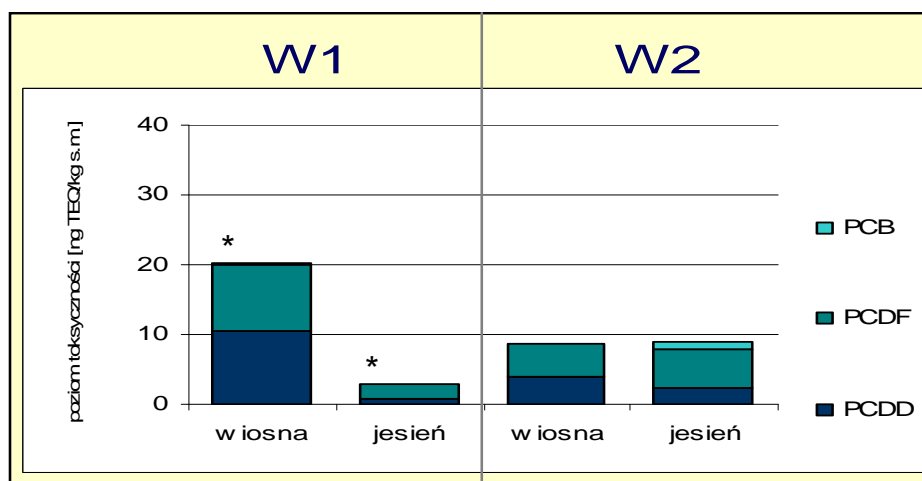


**Rys. 47.** Sezonowa zmienność sumy średnich stężeń PCDD (A), PCDF (B) i dl-PCB (C) w Zbiorniku Włocławskim (szczegóły w Załączniku 11);

\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia PCDD (A), PCDF (B), dl-PCB (C) na stanowisku W1; \*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice dl-PCB na stanowisku W2.



**Rys. 48.** Sezonowa zmienność udziału procentowego PCDD (A), PCDF (B) i dl-PCB (C) w Zbiorniku Włocławskim (kongenery o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 12).

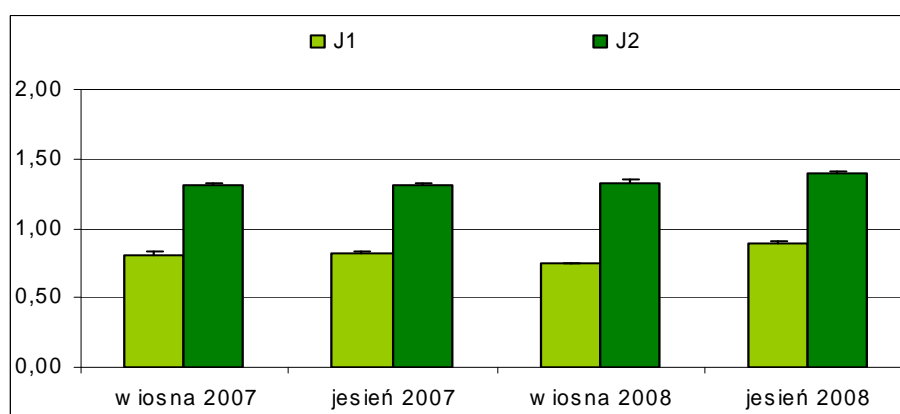


**Rys. 49.** Sezonowa zmienność poziomu toksyczności prób w Zbiorniku Włocławskim;  
 \* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice poziomu toksyczności na stanowisku W1.

#### 4.2.2. Zbiornik Jeziorsko

##### 4.2.2.1. Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko

Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko wynosiła 0,81% i 0,75 % na stanowisku J1 oraz 1,315 i 1,31% na stanowisku J2, odpowiednio wiosną 2007 i 2008. Sezon jesienny charakteryzował się następującymi wartościami: 0,81% i 0,89% na stanowisku J1 oraz 1,31% i 1,40% na stanowisku J2, odpowiednio w roku 2007 i 2008. Uzyskane dane wskazują na przestrzenne zróżnicowanie zawartości materii organicznej, z wyższymi wartościami na stanowisku J2 (Rys. 50, Załącznik 1).



**Rys. 50.** Zawartość materii organicznej [%] w osadach Zbiornika Jeziorsko (szczegóły w Załączniku 1).

#### **4.2.2.2. Zróźnicowanie przestrzenne zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko**

Stężenia sumy PCDD/PCDF w osadach dennych pobranych na stanowiskach J1 i J2 wahały się od 124,48 do 750,52 ng/kg s.m., ze średnią 269,40 dla J1 i 518,13 ng/kg s.m. dla J2. Testowanie z wykorzystaniem testu Wilcoxona wykazało brak istotnych statystycznie różnic stężenia PCDD/PCDF pomiędzy stanowiskami ( $T=55$ ;  $p=0,50$ ).

Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku zawartości PCDD, gdzie średnie stężenie na stanowisku J1 wyniosło 231,54 ng/kg s.m., podczas gdy na stanowisku J2 wyniosło 489,45 ng/kg s.m. (Rys. 51, Załącznik 13). Testowanie statystyczne również i w tym przypadku potwierdziło brak różnic pomiędzy rozkładami zmiennych PCDD na badanych stanowiskach (Test Wilcoxona:  $T=10$ ;  $p=0,92$ ).

Wyniki dotyczące stężenia sumy PCDF były znacznie niższe i wyniosły odpowiednio 37,86 ng/kg s.m. na stanowisku J1 oraz 28,68 ng/kg s.m. na stanowisku J2, co wskazuje, iż w przeciwieństwie do PCDD były wyższe w środkowej części zbiornika (Rys. 51, Załącznik 13). Analiza statystyczna wykazała brak istotnych statystycznie różnic pomiędzy stężeniami PCDF na badanych stanowiskach (Test Wilcoxona:  $T=22$ ;  $p=0,57$ ).

We wszystkich badanych próbach ogólna zawartość PCDD w stosunku do PCDF przeważała i wynosiła średnio 91,89% ogólnego stężenia PCDD/PCDF, w tym 88,82% na stanowisku J1 i 94,96% na stanowisku J2, podczas gdy procentowa zawartość PCDF kształtowała się w granicach 11,18% i 5,09%, odpowiednio dla J1 i J2, ze średnią 8,14%. Również w tym przypadku, podobnie jak to miało miejsce w Zbiorniku Włocławskim, dominował udział kongeneru OCDD, generując wysoki stosunek PCDD względem PCDF.

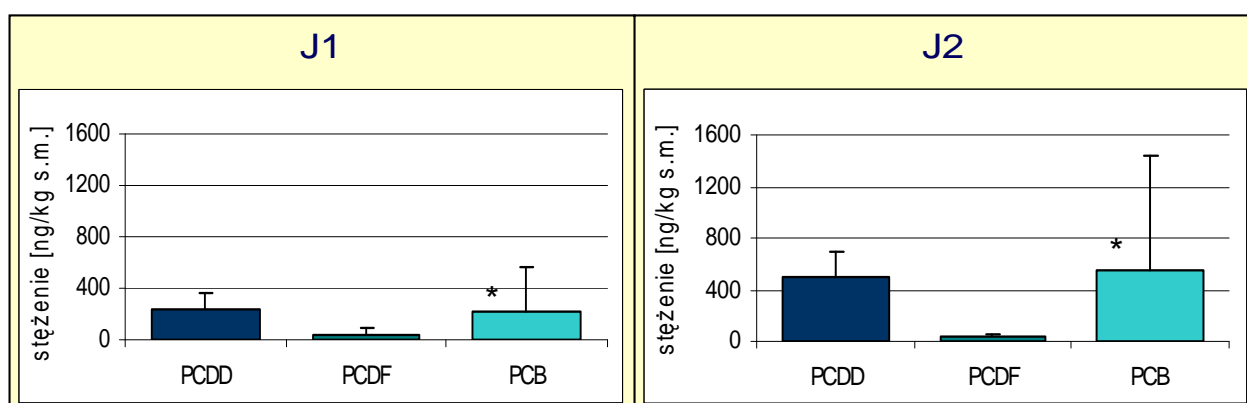
W zakresie zmienności profilu kongenerów PCDD stwierdzono wzrost udziału kongeneru OCDD o 6,71% na stanowisku J2 w porównaniu do stanowiska J1. W przypadku profilu PCDF zanotowano wzrost udziału procentowego 4 kongenerów (2,3,7,8-TCDF o 11,06%, 123678-HxCDF o 2,32%, 2,3,4,6,7,8-HxCDF o 13,00% i OCDF o 19,55%) na stanowisku J2 względem J1. Udział pozostałych 6 kongenerów w ogólnym stężeniu PCDF uległ spadkowi od 0,09% dla 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF do 30,03% dla 1,2,3,7,8-PeCDF (Rys. 52, Załącznik 14).

W przypadku dl-PCB, stężenia wahały się w granicach od 12,88 ng/kg s.m. na

stanowisku J1, ze średnią 220,06 ng/kg s.m., do 1875,25 ng/kg s.m. na stanowisku J2, ze średnią 546,69 ng/kg s.m. (Rys. 51, Załącznik 13). Uzyskane wartości poddane testowaniu statystycznemu z wykorzystaniem testu Wilcozona wykazały istotne statystycznie różnice stężenia dl-PCB pomiędzy badanymi stanowiskami ( $T=10$ ;  $p=0,02$ ).

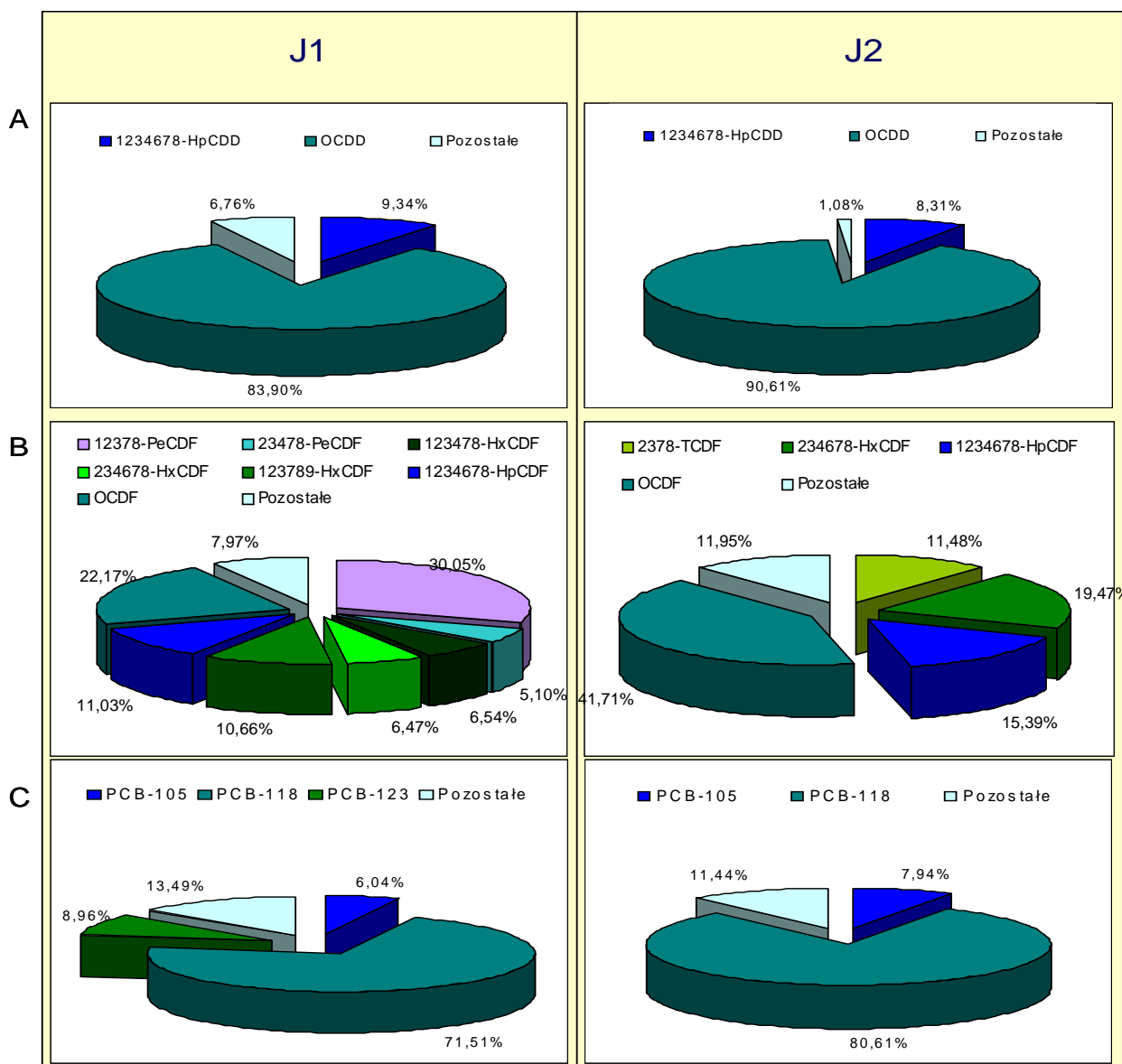
Wartości *non-ortho* i *mono-ortho* kongenerów dl-PCB kształtowały się następująco: 15,28 i 204,78 ng/kg s.m. dla prób ze stanowiska J1 oraz 28,55 i 518,14 ng/kg s.m. dla prób ze stanowiska J2, co stanowiło odpowiednio 6,94%, 93,06% oraz 5,22% i 94,78% ogólnego stężenia dl-PCB. Również w tym zbiorniku podobnie jak w wyżej opisanym Zbiorniku Włocławskim, nie zanotowano dużych różnic pomiędzy udziałem poszczególnych kongenerów; wyjątkiem jest PCB-123, którego procentowy udział na stanowisku J1 wyniósł 8,96% podczas gdy na stanowisku J2 - 0,71%; oraz PCB-118, którego udział na stanowisku J2 wzrósł o 9,11% w porównaniu do J1 (Rys. 52, Załącznik 15).

W zakresie poziomu toksyczności badanych prób, w przeciwieństwie do stężeń sumy PCDD, PCDF i dl-PCB, stwierdzono wyższą toksyczność prób pobranych ze stanowiska J1 (7,34 ng TEQ/kg s.m.), w porównaniu z próbami ze stanowiska J2 (3,40 ng TEQ/kg s.m.) (Rys. 53). Jednakże testowanie z wykorzystaniem testu Wilcozona wykazało brak istotnych statystycznie różnic poziomu toksyczności pomiędzy stanowiskami ( $Z=0,24$ ;  $p=0,81$ ).

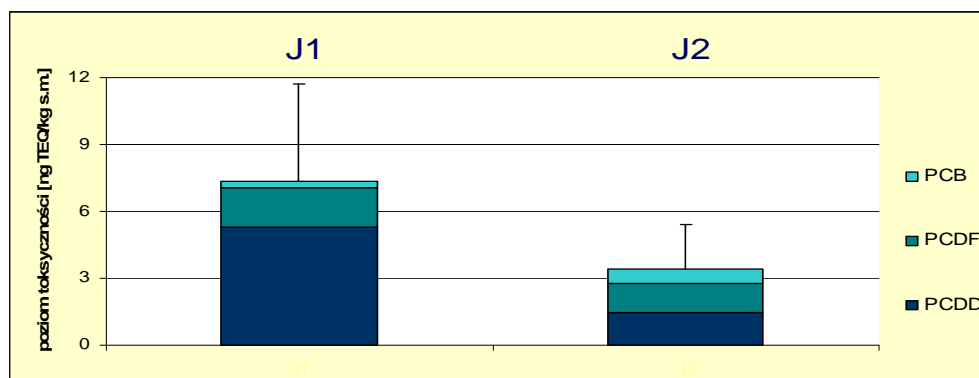


**Rys. 51.** Zróżnicowanie średnich stężeń ogólnych PCDD, PCDF i dl-PCB na stanowiskach usytuowanych wzdłuż Zbiornika Jeziersko (szczegóły w Załączniku 13);

\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia dl-PCB pomiędzy stanowiskami J1 i J2.



**Rys. 52.** Zróżnicowanie średniej procentowej zawartości kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB na stanowiskach badań usytuowanych wzdłuż Zbiornika Jeziorsko: A – zawartość procentowa kongenerów PCDD; B – zawartość procentowa kongenerów PCDF; C- zawartość procentowa kongenerów dl-PCB (kongenery o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 15).



**Rys. 53.** Zróżnicowanie poziomu toksyczności prób (TEQ) pobranych ze stanowisk badań usytuowanych wzdłuż Zbiornika Jeziorsko.

#### 4.2.2.3. Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko

W materiale osadów dennych pobranych ze Zbiornika Jeziorsko stwierdzono, iż średnie stężenie sumy PCDD/PCDF było wyższe w sezonie wiosennym, wynosząc 278,72 i 569,68 ng/kg s.m., podczas gdy w sezonie jesiennym wartości te kształtowały się w zakresie 260,09 i 466,59 ng/kg s.m., odpowiednio na stanowiskach J1 i J2. Średnie stężenie sumy kongenerów PCDD na stanowisku J1 wyniosło 217,05 ng/kg s.m. w okresie wiosennym, podczas gdy jesienią wzrosło do 246,04 ng/kg s.m. Odwrotną sytuację zanotowano w przypadku stanowiska J2, na którym wyższe stężenie sumy PCDD zanotowano w okresie wiosennym - 526,40 ng/kg s.m. w porównaniu do jesieni - 452,50 ng/kg s.m.

W zakresie sezonowej zmienności średniej sumy kongenerów PCDF również zauważono wyższe wartości w sezonie wiosennym, wynoszące 61,67 (J1) i 43,28 ng/kg s.m. (J2). W sezonie jesiennym wartości te kształtowały się od 14,05 do 14,09 ng/kg s.m., odpowiednio na stanowiskach J1 i J2. W przypadku średniego stężenia sumy kongenerów dl-PCB zanotowano, podobnie jak to miało miejsce w Zbiorniku Włocławskim, wyższe wartości w sezonie jesiennym, wynoszące 382,20 i 978,32 ng/kg s.m., odpowiednio dla J1 i J2, podczas gdy próby pobrane w sezonie wiosennym charakteryzowały się wartościami 57,92 (J1) i 115,06 ng/kg s.m. (J2) (Rys. 54, Załącznik 15). Wartości PCDD i PCDF poddane testowaniu statystycznemu z wykorzystaniem testu Wilcoxona wykazały istotne sezonowe różnice ( $T=26$ ;  $p=0,03$  na stanowisku J1 i  $T=8$ ;  $p=0,003$  na stanowisku J2). Jednocześnie analiza statystyczna wykonana oddzielnie dla PCDD i PCDF potwierdziła istnienie sezonowych różnic jedynie dla PCDF ( $T=6$ ;  $p=0,03$  na stanowisku J1 oraz  $T=2$ ;  $p=0,015$  na stanowisku J2). Stężenie PCDD nie wykazywało sezonowych różnic ( $T=2$ ;  $p=0,07$  na stanowisku J1 i  $T=7$ ;  $p=0,46$  na stanowisku J2). W przypadku dl-PCB testowanie również nie potwierdziło istnienia sezonowych różnic ( $T=27$ ;  $p=0,34$  na stanowisku J1 oraz  $T=32$ ;  $p=0,58$  na stanowisku J2).

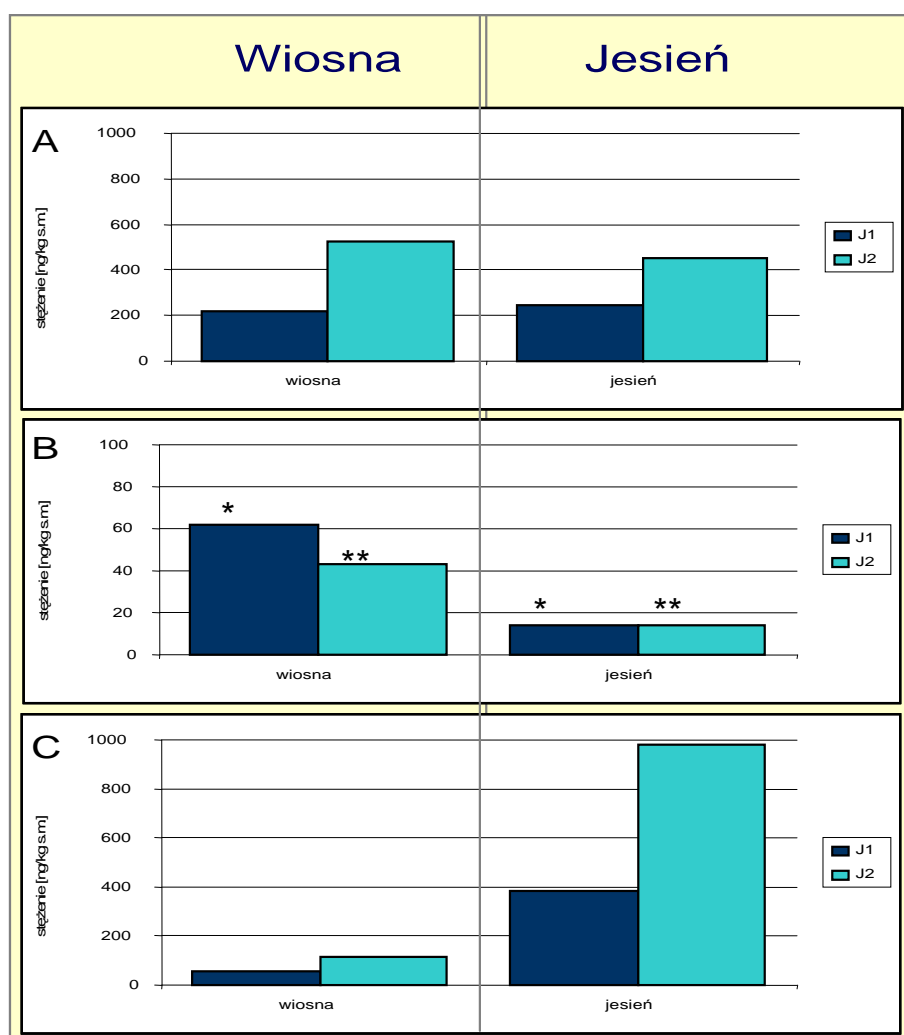
Sezonowe zmiany zaznaczyły się również w zakresie procentowego udziału poszczególnych kongenerów w ogólnym stężeniu PCDD, PCDF i dl-PCB. Na stanowisku J1 zanotowano wzrost stężenia OCDD z 77,00% wiosną do 89,82% jesienią, przy czym udział pozostałych kongenerów uległ spadkowi w graniach od 1%



do 4%. Stanowisko J2 również charakteryzowało się spadkiem udziału procentowego mniej schlorowanych kongenerów w sezonie jesiennym, jednak wartości te nie przekraczały 1%; wzrost o 1,52% i 0,50% zanotowano dla kongenerów 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD i OCDD (Rys. 55, Załącznik 16).

W przypadku profilu kongenerów PCDF, na stanowisku J1 odnotowano jesienny wzrost udziału 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF i 2,3,4,6,7,8-HxCDF w graniach od 1,16% do 44,18%; jednocześnie kongenery 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF i OCDF charakteryzowały się spadkiem udziału (Rys. 55). Z kolei, na stanowisku J2 jesienny wzrost zawartości, wynoszący 16,03% i 19,52%, zanotowano tylko dla kongeneru 2,3,7,8-TCDF oraz OCDF. Również kongenery dl-PCB wykazały zróżnicowanie sezonowe, przy czym w przypadku 10 z nich odnotowano spadek w sezonie jesiennym, wahający się od 0,24% do 18,17% na obu stanowiskach. Jedynie PCB-114 i PCB-118 charakteryzowało się wzrostem udziału w sezonie jesiennym, odpowiednio o 3,13% i 47,21% na stanowisku J1 oraz 2,48% i 52,25% na stanowisku J2 (Rys. 55, Załącznik 16).

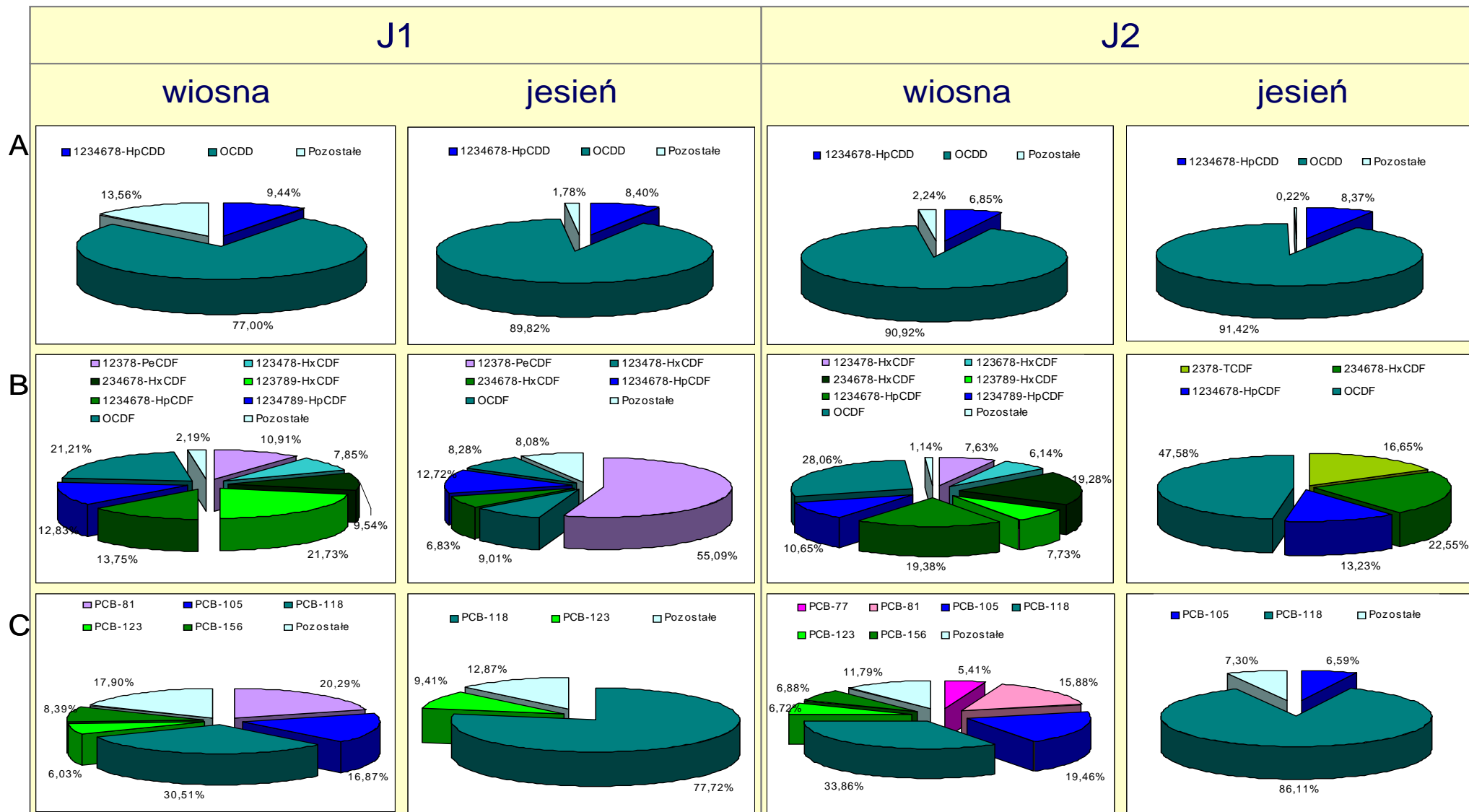
Zróżnicowanie sezonowe średnich stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB generowało zmienność także w przypadku poziomu toksyczności analizowanych prób. Należy podkreślić, iż podobnie jak w przypadku Zbiornika Włocławskiego, wyższe poziomy toksyczności uzyskano w sezonie wiosennym i wyniosły one 12,60 ng TEQ/kg s.m. na stanowisku J1 oraz 4,95 ng TEQ/kg s.m. na stanowisku J2. Średni poziom toksyczności odnotowany w sezonie jesiennym był znacznie niższy i wahał się od 2,06 do 2,30 ng TEQ/kg s.m., odpowiednio na stanowiskach J1 i J2 (Rys. 56). Jednakże analiza statystyczna z wykorzystaniem testu Wilcoxona dla prób ze stanowiska J1 nie potwierdziła istnienia sezonowych różnic poziomu toksyczności ( $Z=1,75$ ;  $p=0,08$ ), w przeciwieństwie do prób ze stanowiska J2, gdzie takowe różnice zanotowano ( $Z=2,50$ ;  $p=0,01$ ).



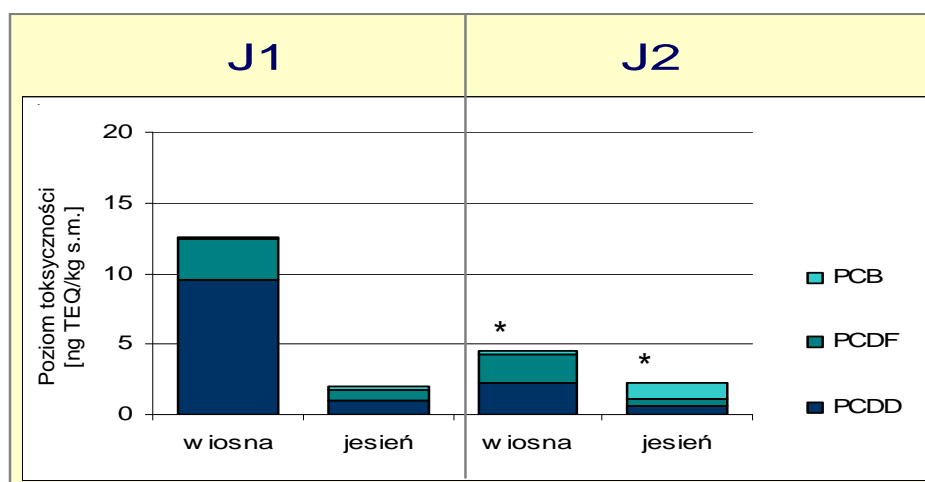
**Rys. 54.** Sezonowa zmienność sumy średnich stężeń PCDD (A), PCDF (B) i dl-PCB (C) w Zbiorniku Jezioro (szczegóły w Załączniku 15);

\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia PCDF na stanowisku J1;

\*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia PCDF na stanowisku J2.



**Rys. 55.** Sezonowa zmienność udziału procentowego PCDD (A), PCDF (B) i dl-PCB (C) w Zbiorniku Jezioro (kongenery o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 16).



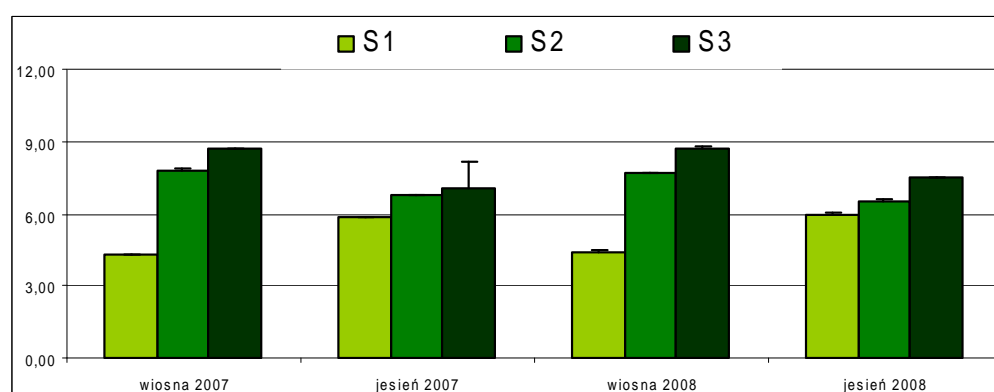
**Rys. 56.** Sezonowa zmienność poziomu toksyczności prób w Zbiorniku Jezioro;

\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice poziomu toksyczności na stanowisku J2.

### 4.2.3. Zbiornik Sulejowski

#### 4.2.3.1. Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Sulejowskiego

Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Sulejowskiego w sezonie wiosennym 2007 i 2008 kształtowała się w zakresie od 4,32% do 4,37% na stanowisku S1, od 7,82% do 7,67% na stanowisku S2 oraz od 8,69% do 8,73% na stanowisku S3. W przypadku prób pobieranych w okresie jesieni najmniejsze stężenie odnotowano na stanowisku S1 (5,85% w roku 2007 i 5,94% w roku 2008), a najwyższe na stanowisku S3 (7,04% w roku 2007 i 7,53% w roku 2008), stanowisko S2 charakteryzowało się pośrednimi wartościami (6,76% w roku 2007 i 6,54% w roku 2008). Tym samym zaznacza się przestrzenna zmienność zawartości materii organicznej w osadach z maksymalnymi wartościami na stanowisku usytuowanym przy tamie – S3. Jednocześnie, w zakresie zmienności sezonowej, odnotowano wyższe wartości w próbach pobieranych w okresie wiosny na dwóch stanowiskach, tj. S2 i S3, oraz wyższe w próbach jesiennych na stanowisku S1 (Rys. 57, Załącznik 1).



**Rys.57.** Zawartość materii organicznej [%] w osadach dennych Zbiornika Sulejowskiego (szczegóły Załączniku 1).

#### 4.2.3.2. Zróźnicowanie przestrzenne zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Sulejowskiego

Stężenia sumy PCDD/PCDF w osadach dennych pobranych ze Zbiornika Sulejowskiego kształtowały się w zakresie 17,49 do 454,97 ng/kg s.m., ze średnią wartością na stanowisku S1 wynoszącą 175,95 ng/kg s.m., 313,83 ng/kg s.m. na stanowisku S2 oraz 224,15 ng/kg s.m. na stanowisku S3. Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu ANOVA Friedmana i współczynnika zgodności Kendalla wykazała istotne statystycznie różnice średnich stężeń PCDD/PCDF pomiędzy badanymi stanowiskami ( $\chi^2$  ANOVA=12,75; współczynnik zgodności=0,37; p=0,002).

Podobnie, stężenia ogólne z podziałem na PCDD oraz PCDF były najwyższe na stanowisku S2, wynosząc odpowiednio 274,95 i 38,88 ng/kg s.m., podczas gdy na stanowisku S3 wartości te kształtowały się w granicach 210,66 i 13,49 ng/kg s.m., a na stanowisku S1: 153,63 i 22,32 ng/kg s.m. (Rys. 58, Załącznik 17). W tym miejscu należy zaznaczyć, iż analiza statystyczna nie wykazała istotnych statystycznie różnic średnich stężeń PCDD pomiędzy badanymi stanowiskami ( $\chi^2$  ANOVA=4,52; współczynnik zgodności=0,32; p=0,10), w przeciwieństwie do średnich stężeń PCDF, które wykazały istnienie takowych różnic ( $\chi^2$  ANOVA=8,60; współczynnik zgodności=0,43; p=0,01).

We wszystkich badanych próbach ogólna zawartość PCDD w stosunku do PCDF przeważała i wynosiła średnio 85,31%, w tym na stanowisku S3 wyniosła 89,88%, na stanowisku S2 - 81,66% i na stanowisku S1 - 84,39%. Procentowa zawartość PCDF kształtowała się w granicach 1,07% – 36,12%, ze średnią 14,69%. Również w tym przypadku, podobnie jak to miało miejsce w wyżej omawianych zbiornikach: Włocławskim i Jeziorsko, dominował udział kongeneru OCDD, generując wysoki stosunek PCDD względem PCDF.

W zakresie zmienności profilu kongenerów PCDD stwierdzono wzrost udziału OCDD na stanowiskach S2 i S3, odpowiednio o 2,75% i 6,25%, w porównaniu do stanowiska S1. W przypadku kongenerów HxCDD i PeCDD zanotowano spadek udziału wzdłuż zbiornika, jednak nie przekraczał on 1% (Rys. 59, Załącznik 18).

Profile PCDF charakteryzowały się większym udziałem procentowym mniej schlorowanych kongenerów takich jak: 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF oraz 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, zwłaszcza na stanowisku S2, w porównaniu do pozostałych

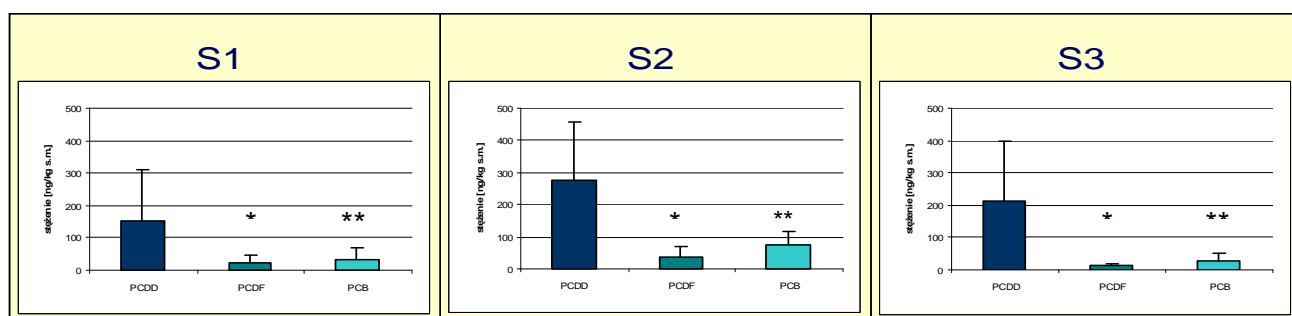
dwóch stanowisk (Rys. 59, Załącznik 18).

Stężenie sumy dl-PCB wahało się w granicach od 0,56 ng/kg s.m. na stanowisku S3, ze średnią 26,17 ng/kg s.m., do 126,81 ng/kg s.m. na stanowisku S2, ze średnią 73,69 ng/kg s.m. Stanowisko S1 charakteryzowało się średnią wartością 32,98 ng/kg s.m. (Rys. 58, Załącznik 17). Uzyskane dane poddane testowaniu statystycznemu wykazały istotne różnice na badanych stanowiskach ( $\chi^2$  ANOVA=9,50; współczynnik zgodności=0,39; p=0,0086).

Średnie wartości sumy kongenerów non-*ortho* kształtowały się następująco: 4,67; 13,51 i 2,70 ng/kg s.m. odpowiednio dla prób ze stanowisk S1, S2, i S3, stanowiąc 14,16%, 18,34% i 10,29% ogólnego stężenia PCB. Z kolei średnie stężenia sumy kongenerów mono-*ortho* wynosiły odpowiednio: 28,31; 60,17 i 23,48 ng/kg s.m., dla stanowisk S1, S2, i S3, co stanowiło 85,83%, 81,66% i 89,71% ogólnego stężenia PCB.

W Zbiorniku Sulejowskim, podobnie jak w wyżej opisanych zbiornikach: Włocławskim i Jeziorsko, nie zanotowano dużych różnic pomiędzy udziałem poszczególnych kongenerów; wyjątkiem jest PCB-156, którego procentowy udział na stanowisku S1 wyniósł 8,62%, na stanowisku S3 - 11,09%, podczas gdy na stanowisku S2 - zaledwie 0,60%; oraz PCB-114, którego udział na stanowisku S2 wzrósł o 6,88% w stosunku do stanowiska S1. Również kongener PCB-118, który charakteryzował się najwyższym procentowym udziałem spośród wszystkich analizowanych izomerów dl-PCB, wykazał ok. 13% wzrost wzdłuż zbiornika (Rys. 59, Załącznik 18).

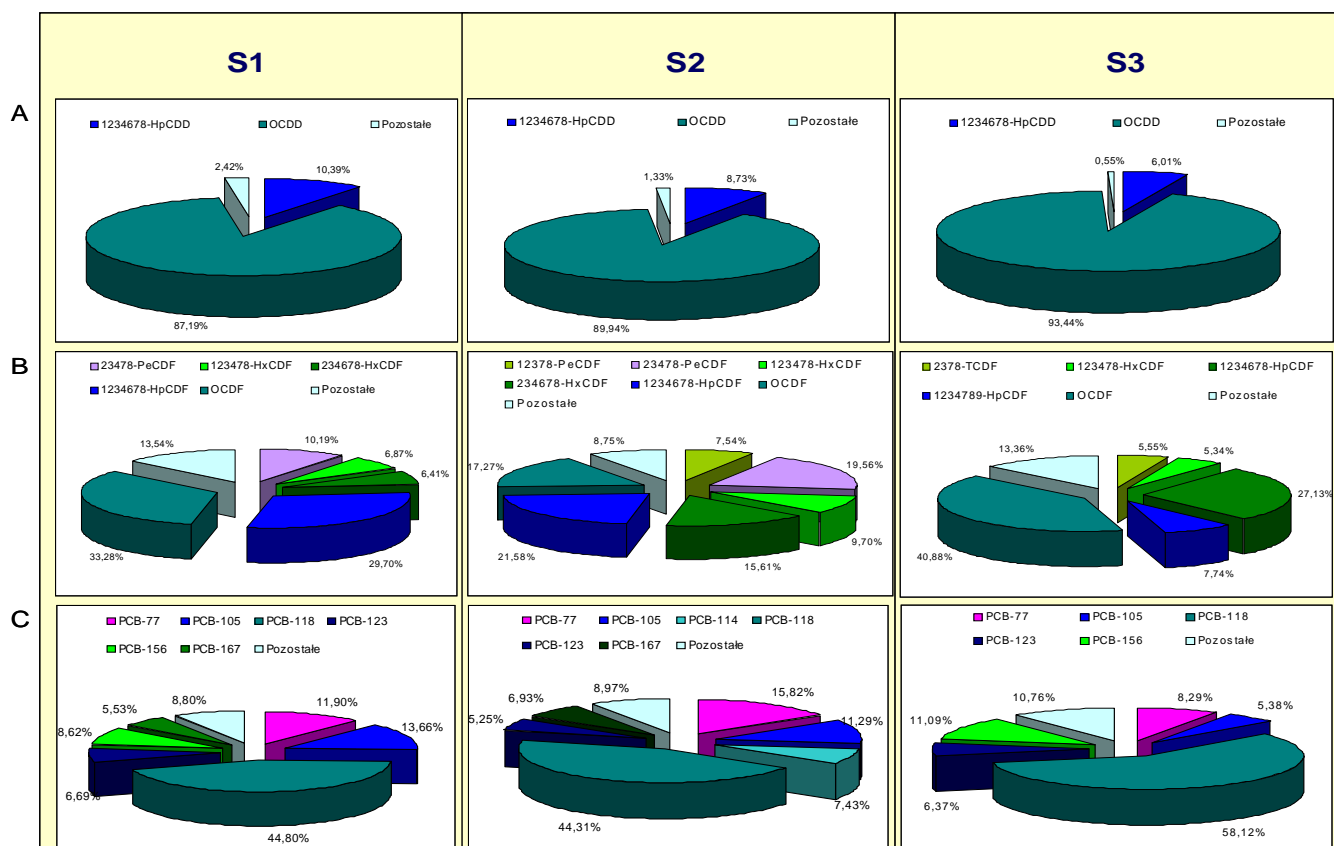
W zakresie poziomu toksyczności badanych prób najwyższą wartość zanotowano w próbach pobranych ze stanowiska S2 (3,07 ng TEQ/kg s.m.), następnie S1 (1,40 ng TEQ/kg s.m.), z najniższą wartością w próbach ze stanowiska S3 (0,73 ng TEQ/kg s.m.) (Rys. 60). Testowanie wykazało istotne statystycznie różnice poziomu toksyczności pomiędzy stanowiskami ( $\chi^2$  ANOVA=10,67; współczynnik zmienności=0,44; p=0,005).



**Rys. 58.** Zróżnicowanie średnich stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB na stanowiskach usytuowanych wzdłuż Zbiornika Sulejowskiego (szczegóły w Załączniku 17);

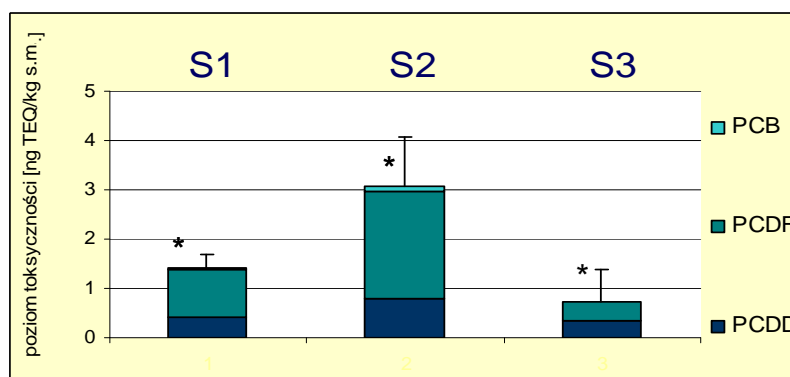
\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDF pomiędzy stanowiskami;

\*\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia dl-PCB pomiędzy stanowiskami.



**Rys. 59.** Zróżnicowanie średniej procentowej zawartości kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB na stanowiskach badań usytuowanych wzdłuż Zbiornika Sulejowskiego: A – zawartość procentowa kongenerów PCDD; B – zawartość procentowa kongenerów PCDF; C- zawartość procentowa kongenerów dl-PCB (kongenery o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 18).





**Rys.60.** Zróżnicowanie poziomu toksyczności prób (TEQ) pobranych ze stanowisk badań usytuowanych wzdłuż Zbiornika Sulejowskiego;

\* zaznaczono istotne statystycznie różnice poziomu toksyczności pomiędzy stanowiskami.

#### 4.2.3.3. Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiornika Sulejowskiego

Na podstawie analizy stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych pobranych ze Zbiornika Sulejowskiego, stwierdzono wyższe wartości w próbach z sezonu wiosennego na stanowiskach usytuowanych w środkowej części zbiornika, tj. S1 i S2, przy czym różnica pomiędzy zanotowanymi stężeniami w sezonie wiosennym i jesiennym była wyższa na stanowisku S1 (Rys. 61, Załącznik 19).

Otrzymane średnie wartości sumy PCDD w sezonie wiosennym na stanowisku S1 wyniosły 286,94 ng/kg s.m. PCDD wiosną i 20,18 ng/kg s.m. PCDD jesienią; również średnie stężenie sumy PCDF było wyższe w sezonie wiosennym i wyniosło 40,05 ng/kg s.m., podczas gdy jesienią - 4,59 ng/kg s.m. Także stanowisko S2 charakteryzowało się wyższym średnim stężeniem sumy PCDD oraz PCDF w czasie wiosny, wnoszącym odpowiednio 309,04 i 63,67 ng/kg s.m., podczas gdy sezon jesienny charakteryzował się stężeniem 240,85 i 14,09 ng/kg s.m. Z kolei próby pobrane ze stanowiska usytuowanego przy tamie - S3, charakteryzowały się wyższym stężeniem

w okresie jesiennym, wynoszącym 369,95 ng/kg s.m. PCDD i 17,88 ng/kg s.m. PCDF, podczas gdy w sezonie wiosennym wartości te kształtowały się na poziomie 51,24 i 9,10 ng/kg s.m. (Rys. 61, Załącznik 19). Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu Wilcoxa potwierdziła występowanie istotnych statystycznie różnic dla sumy PCDD, PCDF pomiędzy wiosną i jesienią na stanowisku S1 na poziomie istotności  $p=0,002$  ( $T=10$ ), na stanowisku S2 na poziomie istotności 0,002 ( $T=8$ ) oraz na stanowisku S3 na poziomie istotności  $p=0,008$  ( $T=10$ ). W przypadku testowania z podziałem na PCDD i PCDF na stanowisku S1 wartości PCDD nie wykazały sezonowych różnic ( $T=6$ ;  $p=0,18$ ) w przeciwieństwie do PCDF ( $T=1$ ;  $p=0,007$ ). Z kolei stanowisko S2 charakteryzowało się istotnie różnymi wartościami zarówno PCDD jak i PCDF pomiędzy sezonem wiosennym i jesiennym ( $p=0,03$  i  $T=0$  dla PCDD i  $p=0,02$  i  $T=4$ ). W przypadku stanowiska S3 podobnie jak S1 nie otrzymano istotnych statystycznie różnic stężenia PCDD pomiędzy sezonami ( $T=1$ ;  $p=0,08$ ), w przeciwieństwie do PCDF, dla których testowane wartości były istotnie statystycznie różne ( $T=5$ ;  $p=0,04$ ).

Również w zakresie średnich stężeń sumy dl-PCB zauważono sezonową

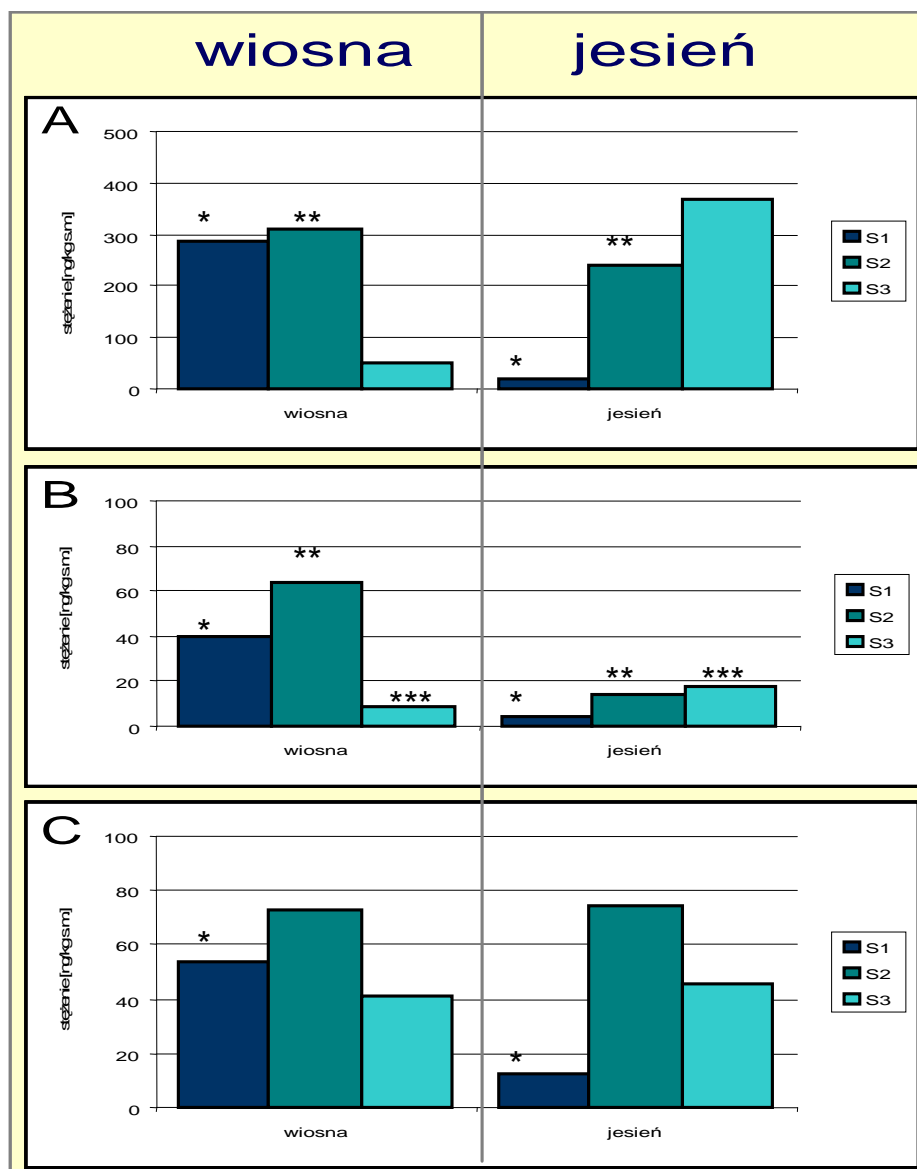
zmiennosć wartości z maksimum w okresie wiosny i spadkiem stężenia w sezonie jesiennym. Wyjątkiem są próby pobrane ze stanowiska S3, charakteryzujące się tendencją odwrotną, tzn. wzrostem stężenia sumy dl-PCB podczas jesieni. Najwyższe sezonowe różnice zanotowano na stanowisku S1 (53,67 wiosną i 12,28 ng/kg s.m. jesienią). Stanowiska S2 i S3 charakteryzowały się wyrównanym poziomem, wynoszącym odpowiednio: 73,00 (wiosna) i 74,38 ng/kg s.m. (jesień) oraz 41,20 (wiosna) i 45,74 ng/kg s.m. (jesień) (Rys. 61, Załącznik 19).

Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu Wilcozona potwierdziła istnienie sezonowych różnic pomiędzy zmiennymi jedynie na stanowisku S1 ( $p=0,008$ ;  $T=5$ ). W przypadku stanowisk S2 i S3 testowanie statystycznie nie potwierdziło istotnych statystycznie różnic ( $T=26$ ;  $p=0,30$  i  $T=31$ ;  $p=0,53$ ).

Sezonowa zmienność sumy PCDD, PCDF i dl-PCB generowała również zmienność profili badanych związków, przy czym zauważono wzrost zawartości procentowej kongeneru OCDD na stanowiskach S2 i S3 pomiędzy sezonem wiosennym i jesiennym, odpowiednio o 9,25% i 4,51%. Jednocześnie, kongener 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD charakteryzował się spadkiem zawartości na wyżej wspomnianych stanowiskach, odpowiednio o 7,98% i 5,07% pomiędzy wiosną i jesienią. W przypadku stanowiska S1 sytuacja uległa odwróceniu, tj. nastąpił ponad 10% spadek zawartości OCDD w okresie jesiennym, przy ponad 9% wzroście udziału kongeneru 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. Dla pozostałych kongenerów PCDD zanotowano niewielkie wahania nieprzekraczające 1% (Rys. 62, Załącznik 20). Z kolei zmienność profili kongenerów PCDF była zbliżona na stanowiskach S1 i S3, z tendencją do wzrostu zawartości OCDF o 12,37% i 4,58%, pomiędzy wiosną i jesienią. Stanowisko S2 charakteryzowało się 15% spadkiem udziału procentowego kongeneru OCDF w okresie jesiennym. Spośród pozostałych kongenerów dominacją zaznaczyły się 2,3,4,6,7,8-HxCDF i 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, których udział zmniejszył się na stanowiskach S1 i S3 w okresie jesiennym, podczas gdy na stanowisku S2 zanotowano ich wyrównany poziom pomiędzy sezonami. Istotne jest również podkreślenie jesiennego spadku zawartości 2,3,7,8-TeCDF na stanowiskach S1 (2,27% wiosną i 0,67% jesienią) i S2 (3,56% wiosną i 0,00% jesienią), podczas gdy próby pobrane przy tamie charakteryzowały się wzrostem udziału (2,80% wiosną do 6,97% jesienią) pomiędzy sezonem wiosennym i jesiennym. (Rys. 62, Załącznik 19 i 20). W zakresie zmienności sezonowej profilu dl-PCB zauważono tendencję do spadku udziału kongenerów non-ortho w sezonie

jesiennym z wyjątkiem PCB-81. Spośród kongerów mono-*ortho* najwyższe wahania zauważono dla kongeneru PCB-118, którego udział w próbach pobranych okresie jesiennym wzrósł średnio o 20%. Również kongener PCB-105 podlegał znacznym sezonowym wahaniom, z tendencją do spadku w okresie jesiennym o 7,38%, 10,16% i 9,82%, odpowiednio na stanowiskach S1, S2 i S3. Podobną sytuację zanotowano dla PCB-123, PCB-167 i PCB-189 (Rys. 62, Załącznik 20).

W zakresie sezonowej zmienności poziomu toksyczności analizowanych prób można stwierdzić, podobnie jak to miało miejsce w przypadku stężeń ogólnych PCDD, PCDF i dl-PCB, wyższe wartości w sezonie wiosennym, wynoszące 2,28 i 4,68 ng TEQ/kg s.m., podczas gdy w sezonie jesiennym wyniosły one 0,52 i 1,46 ng TEQ/kg s.m., odpowiednio na stanowiskach S1 i S2. Odwrotną sytuację stwierdzono na stanowisku S3, na którym zanotowano wyższy poziom toksyczności w okresie jesieni, wynoszący 1,07 ng TEQ/kg s.m., w czasie gdy sezon wiosenny charakteryzował się wartością 0,44 ng TEQ/kg s.m. Analiza statystyczna potwierdziła istnienie sezonowych różnic na stanowisku S1 ( $Z=2,98$ ;  $p=0,003$ ) oraz S2 ( $Z=2,47$ ;  $p=0,013$ ). Jedynie na stanowisku S3 nie potwierdzono statystycznie istotnych różnic pomiędzy sezonami ( $Z=1,89$ ;  $p=0,06$ ).

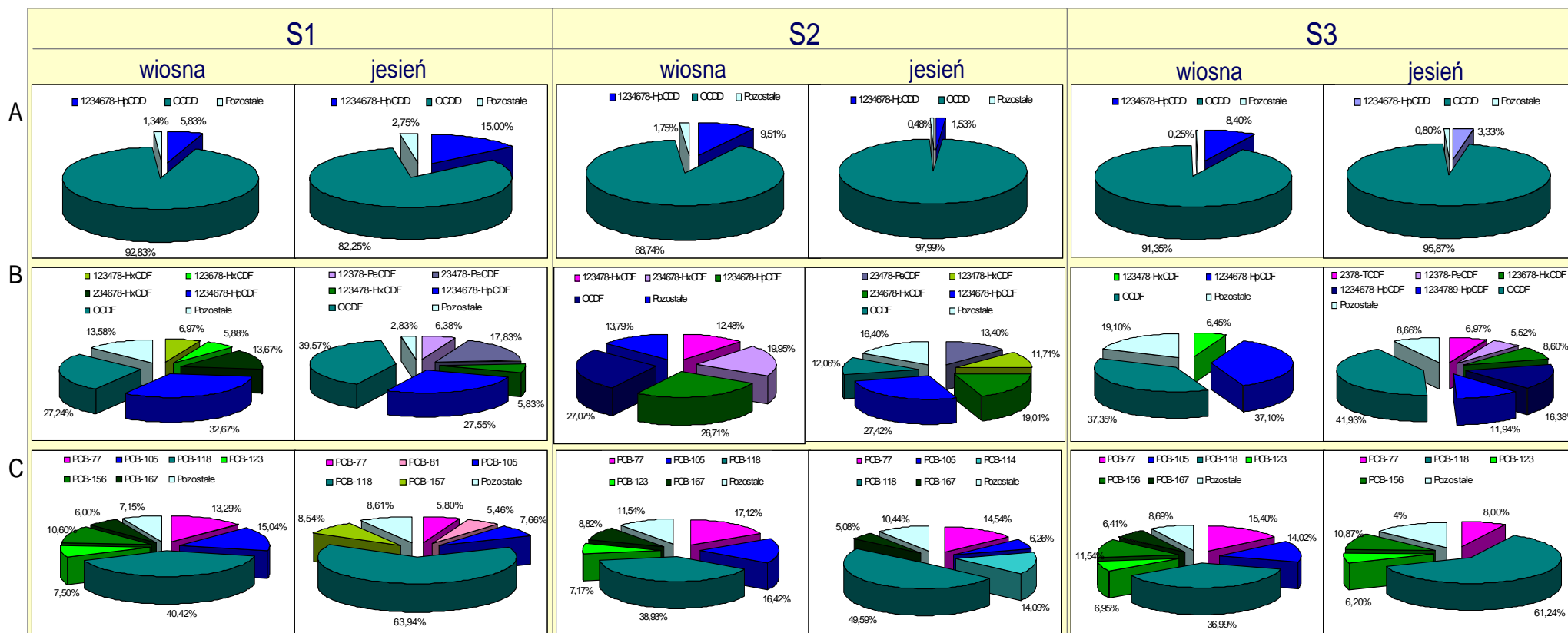


**Rys. 61.** Sezonowa zmienność średnich stężeń PCDD (A), PCDF (B) i dl-PCB (C) w Zbiorniku Sulejowskim (szczegóły w Załączniku 19);

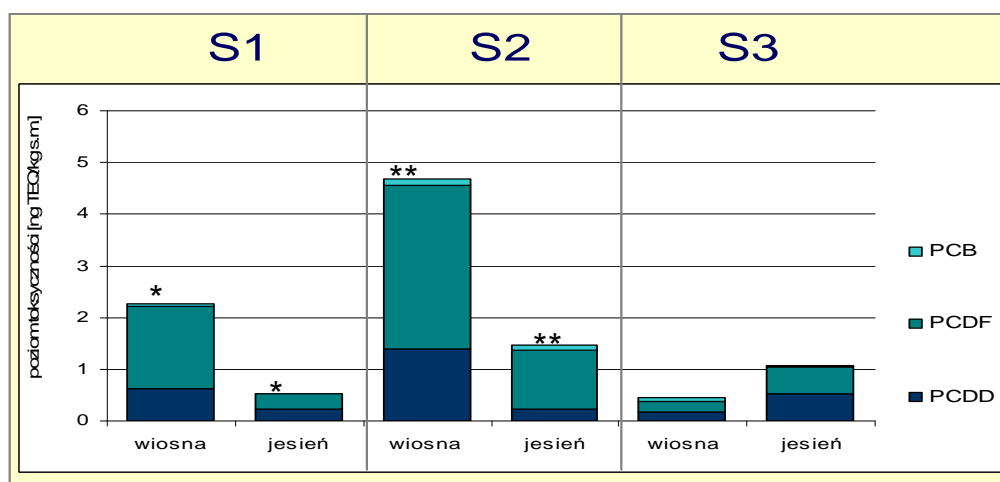
\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice na stanowisku S1;

\*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice na stanowisku S2;

\*\*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice na stanowisku S3.



**Rys. 62.** Sezonowa zmienność udziału procentowego PCDD (A), PCDF (B) i dl-PCB (C) w Zbiorniku Sulejowskim (kongenery PCDD o udziale poniżej 1,50% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe; kongenery PCDD oraz dl-PCB o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 20).



**Rys. 63.** Sezonowa zmienność poziomu toksyczności prób w Zbiorniku Sulejowskim;

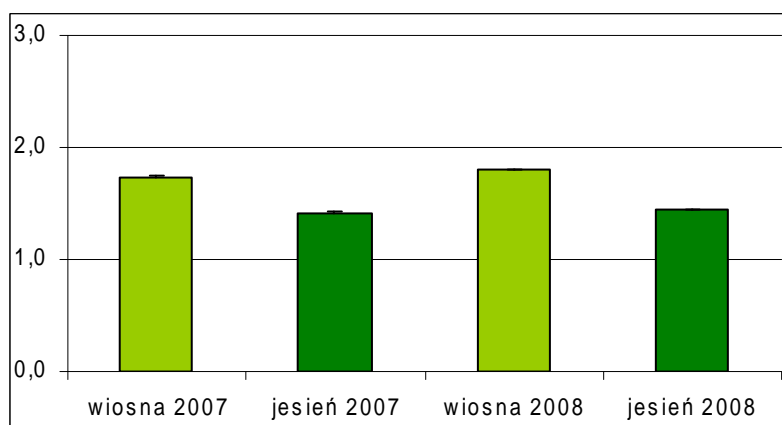
\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice na stanowisku S1;

\*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice na stanowisku S2.

#### 4.2.4. Zbiornik Barycz

##### 4.2.4.1. Zawartość materii organicznej w osadach dennych Zbiornika Barycz

Zawartość materii organicznej w osadach dennych pobranych ze Zbiornika Barycz wyniosła 1,74% wiosną 2007 i 1,80% wiosną roku 2008. Z kolei próby jesienne charakteryzowały się mniejszą zawartością materii organicznej, odpowiednio 1,42% i 1,44% w roku 2007 i 2008 (Rys. 64, Załącznik 1).



**Rys. 64.** Zawartość materii organicznej [%] w osadach dennych Zbiornika Barycz (szczegóły w Załączniku 1).



#### 4.2.4.2. Sezonowa zmienność zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiornika Barycz

W celu porównania zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w wyżej opisanych dużych zbiornikach zaporowych (powierzchnia powyżej 10000 m<sup>2</sup>) z niewielkim zbiornikiem usytuowanym na jednej z najczystszych rzek Polski Środkowej – rzece Grabi, pobrano serię prób ze Zbiornika Barycz.

Na podstawie analizy zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych pobranych ze Zbiornika Barycz, zanotowano wyższe wartości w próbach z sezonu wiosennego, wynoszące 216,56 ng/kg s.m. i 123,01 ng/kg s.m. dla PCDD, 16,93 i 8,21 ng/kg s.m dla PCDF oraz 759,64 i 29,89 ng/kg s.m. dla dl-PCB, odpowiednio w sezonie wiosennym i jesiennym (Rys. 65, Załącznik 21).

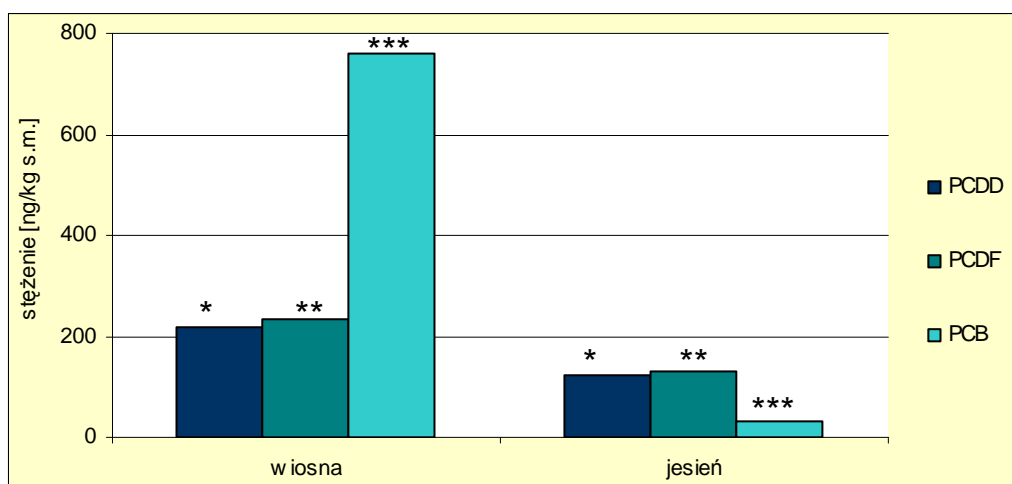
Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu Wilcozona potwierdziła występowanie istotnych statystycznie różnic pomiędzy wiosną i jesienią dla sumy PCDD/PCDF ( $T=5$ ;  $p=0,001$ ). Również w przypadku testowania z podziałem na PCDD i PCDF, wartości były istotnie statystycznie różne ( $T=0$ ;  $p=0,04$  dla PCDD oraz  $T=4$ ;  $p=0,01$  dla PCDF), podobnie dla dl-PCB ( $T=1$ ;  $p=0,003$ ).

Sezonowa zmienność sumy PCDD, PCDF i dl-PCB generowała również zmienność profili badanych związków. Przy czym zauważono, iż w sezonie jesiennym spośród 7 analizowanych PCDD wykryto jedynie 2 kongery (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD oraz OCDD), spośród 10 PCDF wykryto 6 kongenerów, podczas gdy w sezonie wiosennym wykryto 5 kongenerów PCDD oraz wszystkie PCDF. Jednocześnie zauważono wzrost zawartości procentowej kongeneru OCDD w sezonie jesiennym, o ok. 2%, oraz spadek zawartości kongeneru OCDF o ponad 12%. Spośród pozostałych kongenerów na uwagę zasługuje 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, którego zawartość w sezonie jesiennym gwałtownie wzrosła z 12 do 52% oraz kongener 2,3,4,7,8-PeCDF, którego udział w sezonie wiosennym wyniósł ponad 10% stężenia sumy PCDF, podczas gdy w sezonie jesiennym nie został odnotowany (Rys. 66, Załącznik 22).

W zakresie zmienności udziału procentowego dl-PCB na uwagę zasługują dwa dominujące kongery: PCB-105 oraz PCB-118, których udział wyniósł odpowiednio 23,35% i 48,15% podczas wiosny oraz 19,41% i 41,86% podczas jesieni. Dla pozostałych kongenerów zanotowano niewielki wzrost udziału w okresie jesiennym.

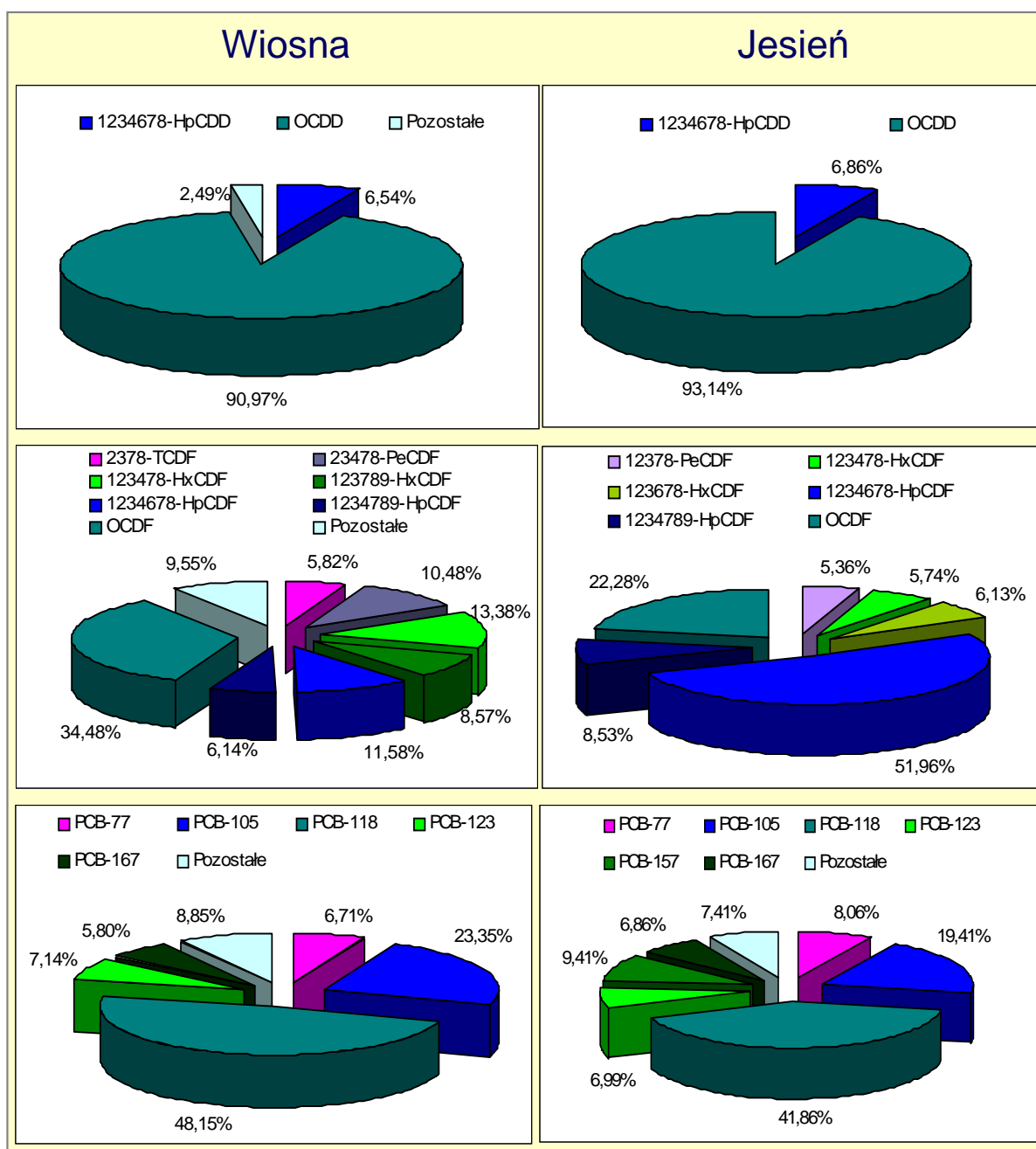
W zakresie sezonowej zmienności poziomu toksyczności analizowanych prób można stwierdzić, podobnie jak to miało miejsce w przypadku średnich stężeń sumy

PCDD, PCDF i dl-PCB, wyższe wartości w sezonie wiosennym, wynoszące 2,10 ng TEQ/kg s.m., oraz zaledwie 0,33 ng TEQ/kg s.m. w okresie jesiennym (Rys. 67). Również analiza statystyczna potwierdziła istnienie sezonowych różnic poziomu toksyczności ( $Z=3,89$ ;  $p=0,0001$ ).

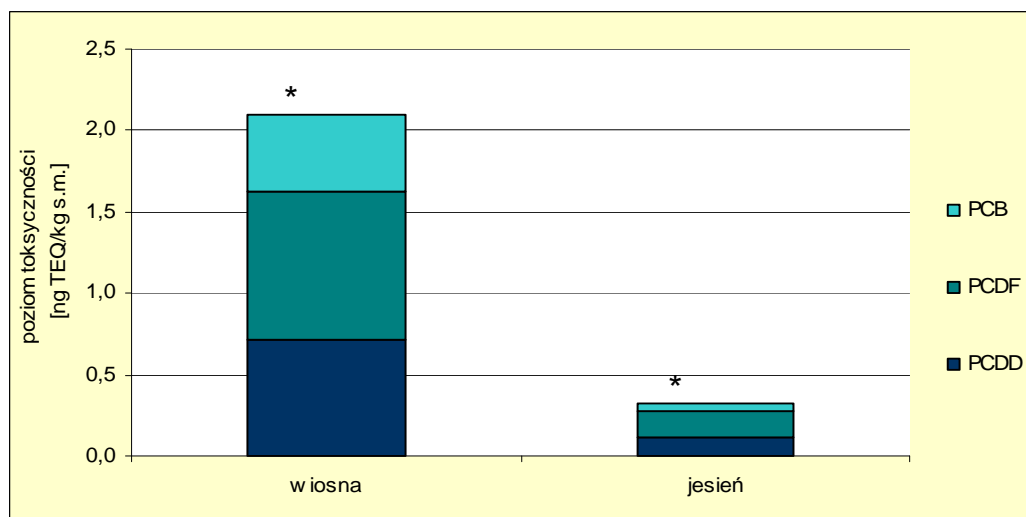


**Rys. 65.** Sezonowa zmienność sumy średnich stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB w Zbiorniku Barycz (szczegóły w Załączniku 21);

- \* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia PCDD;
- \*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia PCDF;
- \*\*\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice stężenia dl-PCB.



**Rys.66.** Sezonowa zmienność sumy średnich stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB w Zbiorniku Barycz (kongenery o udziale poniżej 5% zostały zsumowane i uwzględnione jako Pozostałe) (szczegóły w Załączniku 22).



**Rys.67.** Sezonowa zmienność poziomu toksyczności prób (TEQ) pobranych ze Zbiornika Barycz;  
\* zaznaczono istotne statystycznie sezonowe różnice poziomu toksyczności.

***ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB ORAZ POZIOMU TOKSYCZNOŚCI PRÓB OSADÓW DENNYCH OD FORM INTENSYWNOŚCI UŻYTKOWANIA ZLEWNI***

Przedstawione wyżej wyniki badań wskazują na znaczne zróżnicowanie stężenia omawianych zanieczyszczeń w osadach dennych.

W przypadku zbiorników zurbanizowanych, reprezentowanych w pracy przez kaskadę zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce najwyższe średnie stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB z całego okresu badań stwierdzono w Zbiorniku Pabianka (SZP) (11351,26 ng/kg s.m.) oraz w Zbiorniku Teresa (SZT) (1376,16 ng/kg s.m.). Pozostałe zbiorniki charakteryzowały się wartościami od 182,65 (SZZ) do 265,93 ng/kg s.m. (SJG). Podobnie najwyższy poziom toksyczności wynoszący 18,89 ng TEQ/kg zanotowano w zbiorniku Pabianka (SZP). Pozostałe zbiorniki charakteryzowały się toksycznością prób w zakresie od 1,31 ng TEQ/kg s.m. w SZZ do 2,94 ng TEQ/kg s.m. w SJD (Załącznik 2). Jednocześnie zlewnia rzeki Sokołówki charakteryzuje się najwyższym wskaźnikiem pokrycia terenu obszarami zurbanizowanymi, mieszkalnymi oraz przemysłowymi wynoszącymi od 47% w środkowej części zlewni do 60% w górnej części zlewni. Mnożąc procent pokrycia zlewni (powyżej danego zbiornika) obszarami zurbanizowanymi przez powierzchnię danej zlewni otrzymano wartości: 3,46 km<sup>2</sup> dla SZZ, 3,69 km<sup>2</sup> dla SZT, 3,75 km<sup>2</sup> dla SJG, 4,12 km<sup>2</sup> dla SJD i 6,56 km<sup>2</sup> dla SZP. Podobnie postąpiono w przypadku pokrycia terenu zlewni obszarami rolniczymi, co dało następujące wartości: 0,81 km<sup>2</sup> dla SJG, 0,89 km<sup>2</sup> dla SJD, 1,69 km<sup>2</sup> dla SZZ, 1,81 km<sup>2</sup> dla SZT i 3,21 km<sup>2</sup> dla SZP.

Jak wynika z powyższych danych największa pod względem powierzchni terenów zurbanizowanych i rolniczych zlewnia (zlewnia powyżej SZP) generuje największą ilość zanieczyszczeń (Rys. 68 i 69). Również w zakresie poziomu toksyczności prób najwyższe wartości, wynoszące 18,89 ng TEQ/kg s.m., odnotowano w przypadku zbiornika SZP (Rys. 68 i 69). Dodatkowo można zauważyć iż 2-krotny wzrost powierzchni zlewni zurbanizowanej (z 3,64 dla SJG do 6,56 km<sup>2</sup> dla SZP) spowodował ok. 7-krotny wzrost poziomu toksyczności prób (z 2,64 do 18,89 ng TEQ/kg s.m.). W przypadku wielkości obszarów zagospodarowanych rolniczo 4-krotny wzrost powierzchni terenów rolniczych (z 0,81 do 3,21 km<sup>2</sup>) spowodował 7-krotny wzrost poziomu toksyczności.

Spośród zbiorników o rolniczo-leśnym charakterze zlewni najwyższymi

wartościami charakteryzował się Zbiornik Włocławki, ze średnią sumą PCDD, PCDF i dl-PCB z całego sezonu badań z obu stanowisk wynoszącą 1011,60 ng/kg s.m. oraz poziomem toksyczności równym 10,20 ng TEQ/kg s.m. (Rys. 68 i 69). Jednocześnie zbiornik ten posiadał największy obszar zlewni pokrytej terenami zurbanizowanymi i rolniczymi (odpowiednio: 12483 km<sup>2</sup> i 111150 km<sup>2</sup>) (Rys. 68 i 69).

Spośród pozostałych zbiorników warto przyrzeć się Zbiornikowi Jeziorsko oraz Zbiornikowi Sulejowskiemu, które charakteryzują się podobnym zagospodarowaniem terenu (szczegóły w Tabeli 8, rozdz.: Teren badań). Jednakże mnożąc powierzchnię zlewni Warty powyżej Zbiornika Jeziorsko przez procentowy udział terenów zurbanizowanych i rolniczych otrzymano większą powierzchnię omawianych obszarów w porównaniu do zlewni rzeki Pilicy powyżej Zbiornika Sulejowskiego wynoszące odpowiednio: 1287,3 km<sup>2</sup> i 5517 km<sup>2</sup> dla Zbiornika Jeziorsko i 439,56 km<sup>2</sup> i 3125,76 km<sup>2</sup> dla Zbiornika Sulejowskiego (Rys. 68 i 69). Dodatkowo w zlewni Warty powyżej Zbiornika Jeziorsko zlokalizowane są dwa miasta o liczbie mieszkańców przekraczającej 100 000. Tym samym widoczne są różnice w zakresie zanieczyszczenia osadów dennych obu zbiorników, wynoszące w Zbiorniku Jeziorsko 777,14 ng/kg s.m. i 5,37 ng TEQ/kg s.m. (średnie sumy PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomu toksyczności z całego sezonu badań z obu stanowisk) (Rys. 68 i 69). W Zbiorniku Sulejowskim, z kolei, wartości te kształtowały się następująco: 282,25 ng/kg s.m. oraz 1,73 ng TEQ/kg s.m (Rys. 68 i 69).

Na przykładzie powyższych zbiorników tj. Włocławskiego, Jeziorsko i Sulejowskiego, można zauważyć iż ok. 3-krotny wzrost powierzchni zlewni zurbanizowanej (z 439,56 dla Zbiornika Sulejowskiego do 1287,3 km<sup>2</sup> dla Zbiornika Jeziorsko) spowodował ponad 3-krotny wzrost poziomu toksyczności prób (z 1,73 do 5,37 ng TEQ/kg s.m.). Z kolei 10-krotny wzrost powierzchni zlewni zurbanizowanej (z 1287,3 dla Zbiornika Jeziorsko do 12483 km<sup>2</sup> dla Zbiornika Włocławskiego) wygenerował 2-krotny wzrost poziomu toksyczności (z 5,37 do 10,20 ng TEQ/kg s.m.). Podobne tendencje można zauważyć w przypadku wielkości zlewni pokrytej terenami rolniczymi. Również tutaj ok. 2-krotny wzrost powierzchni terenów użytkowanych rolniczo pomiędzy Zbiornikiem Sulejowskim i Jeziorsko spowodował wzrost poziomu toksyczności 3-razy (z 1,7 do 5,37 ng TEQ/kg s.m.). W przypadku Zbiornika Jeziorsko i Włocławskiego wzrost ten jest znacznie mniejszy, gdyż 20-krotnie większy obszar rolniczy na terenie zlewni Zbiornika Włocławskiego generował prawie 2-krotny wzrost

poziomu toksyczności prób (z 5,37 ng TEQ/kg s.m. w Zbiorniku Jeziorsko do 10,20 ng TEQ/kg s.m. w Zbiorniku Włocławskim).

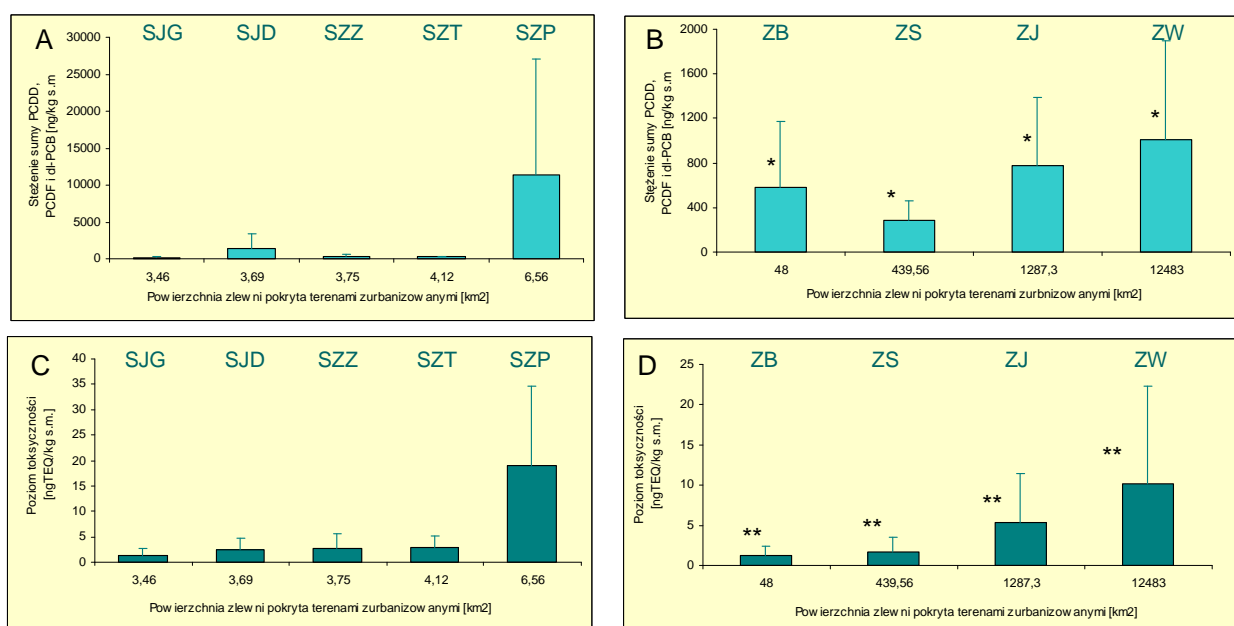
Dla porównania Zbiornik Barycz, usytuowany w zlewni typowo rolniczej (63,2%) z elementami zlewni leśnej (24,7%), charakteryzował się niższymi wartościami niż w przypadku Zbiornika Jeziorsko i wyższymi niż dla Zbiornika Sulejowskiego, z średnią sumą PCDD, PCDF i dl-PCB z całego sezonu badawczego wynoszącą 777,14 ng/kg s.m. Poziom toksyczności prób ze Zbiornika Barycz charakteryzował się najniższą wartością spośród w/w zbiorników (1,21 ng TEQ/kg s.m.) (Rys. 68 i 69). Należy tutaj zaznaczyć i powierzchni terenów zurbanizowanych oraz rolniczych w zlewni rzeki powyżej zbiornika była odpowiednio 9- i 12-krotnie niższa niż w Zbiorniku Sulejowskim i wyniosła odpowiednio 48 i 252 km<sup>2</sup>.

Podane wyżej dane poddane testowaniu statystycznemu z wykorzystaniem współczynnika korelacji rang Spearmana nie wykazały istotnych statystycznie zależności pomiędzy procentem zurbanizowania zlewni a średnim stężeniem sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w zbiornikach ( $R=-0,43$ ;  $p=0,24$ ), jak również poziomem toksyczności prób ( $R=0,06$ ;  $p=0,88$ ). Również w przypadku zsumowania procentowego udziału terenów zurbanizowanych i rolniczych nie zanotowano istotnej statystycznie korelacji zarówno w przypadku korelacji ze średnim stężeniem PCDD, PCDF i dl-PCB ( $R=0,10$ ;  $p=0,79$ ) jak i w przypadku korelacji ze średnim poziomem toksyczności ( $R=-0,24$ ;  $p=0,53$ ). Statystycznie istotnych zależności nie zanotowano również pomiędzy powierzchnią zlewni pokrytej obszarami zurbanizowanymi (w km<sup>2</sup>) a stężeniem sumy PCDD, PCDF i dl-PCB i poziomem toksyczności prób (odpowiednio  $R=0,40$ ;  $p=0,31$  oraz  $R=0,40$ ;  $p=0,28$ ). W przypadku powierzchni zlewni pokrytej obszarami rolniczymi również nie zanotowano istotnych statystycznie zależności ( $R=0,52$ ;  $p=0,15$  i  $R=0,23$ ;  $p=0,54$ ).

Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu ANOVA Rang Kruskala-Wallisa wykonana dla zbiorników zaporowych na rzece Sokołówce, gdzie zmienną grupującą była powierzchnia zlewni pokryta obszarami zurbanizowanymi bądź rolniczymi (w km<sup>2</sup>), wykazała brak istotnych statystycznie różnic w przypadku testowania średniego stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB, zarówno w sytuacji gdy zmienną grupującą była powierzchnia zlewni pokrytej terenami zurbanizowanymi ( $H=0,05$ ;  $p=0,99$ ) jak i rolniczymi ( $H=0,50$ ;  $p=0,99$ ). Również w przypadku poziomu toksyczności nie uzyskano istotnych różnic ( $H=0,24$ ;  $p=0,62$  dla powierzchni zurbanizowanej jako

zmiennej grupującej;  $H=0,26$ ;  $p=0,88$  dla powierzchnia zlewni zagospodarowanej rolniczo jako zmiennej grupującej).

Z kolei analiza statystyczna z wykorzystaniem testu ANOVA Rang Kruskala-Wallisa wykonana dla zbiorników zaporowych: Włocławskiego, Jeziorsko, Sulejowskiego i Barycz wykazała istotne różnice średniego stężenia kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB pomiędzy w/w zbiornikami ( $H=14,91$ ;  $p=0,002$ ). W przypadku testowania z wykorzystaniem, jako zmiennej grupującej, powierzchni zlewni pokrytej terenami rolniczymi (w  $\text{km}^2$ ) również otrzymano istotne różnice ( $H=14,91$ ;  $p=0,002$ ). Istotne różnice zanotowano także w przypadku toksyczności prób ( $H=8,75$ ;  $p=0,033$  dla powierzchni zlewni pokrytej terenami zurbanizowanymi jako zmiennej grupującej oraz  $H=8,75$ ;  $p=0,033$  dla powierzchni zlewni pokrytej terenami rolniczymi jako zmiennej grupującej).

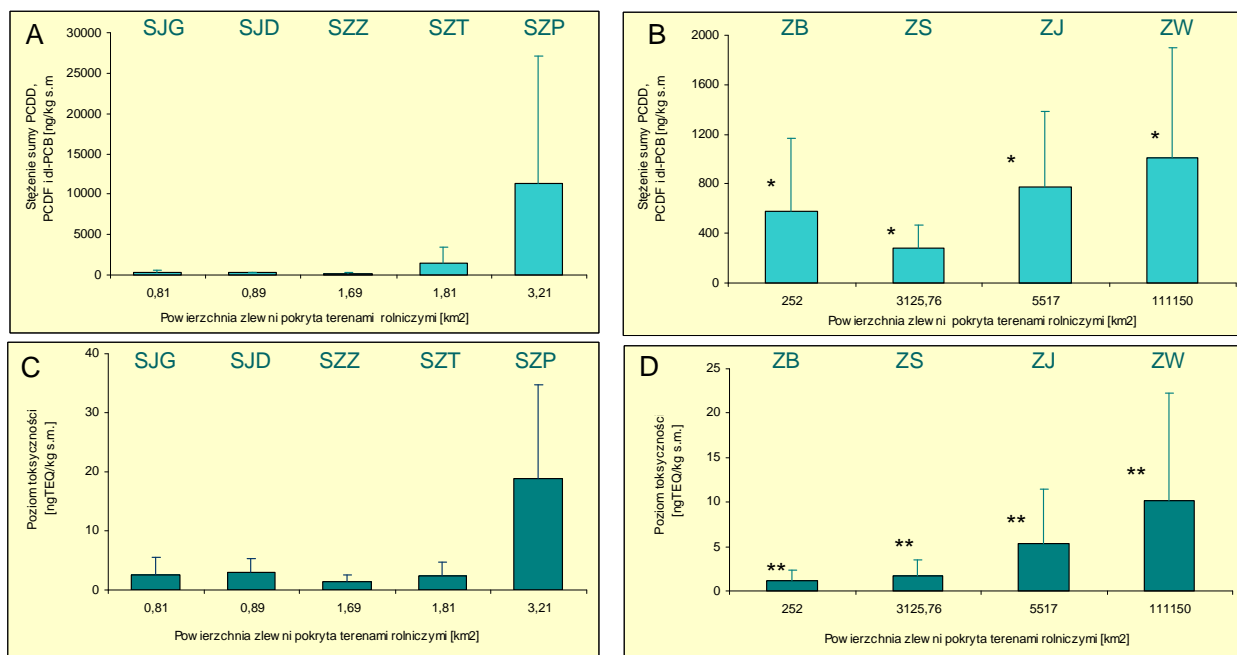


**Rys. 68.** Zależność średnich stężeń sumy PCDD, PCDF i dl-PCB (A i B) i poziomu toksyczności prób (C i D) od powierzchni zlewni zurbanizowanej: SJG – Julianów Górny, SJD – Julianów Dolny, SZZ – Zbiornik Zgierska, SZT – Zbiornik Teresa, SZP – Zbiornik Pabianka, ZW – Zbiornik Włocławki, ZJ – Zbiornik Jeziorsko, ZS – Zbiornik Sulejowski, ZB- Zbiornik Barycz;

\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB pomiędzy zbiornikami;

\*\* zaznaczono istotne statystycznie różnice poziomu toksyczności pomiędzy zbiornikami.





**Rys. 69.** Zależność średnich stężeń sumy PCDD, PCDF i dl-PCB (A i B) i poziomów toksyczności prób (C i D) od powierzchni zlewni zagospodarowanej rolniczo: SJG – Julianów Górny, SJD – Julianów Dolny, SZZ – Zbiornik Zgierska, SZT – Zbiornik Teresa, SZP – Zbiornik Pabianka, ZW – Zbiornik Włocławki, ZJ – Zbiornik Jeziorsko, ZS – Zbiornik Sulejowski, ZB- Zbiornik Barycz;

\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB pomiędzy zbiornikami;

\*\* zaznaczono istotne statystycznie różnice poziomu toksyczności pomiędzy zbiornikami.

***ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB ORAZ POZIOMU TOKSYCZNOŚCI PRÓB OSADÓW DENNYCH OD WIELKOŚCI ZLEWNI RZEK POWYŻEJ ZBIORNIKÓW***

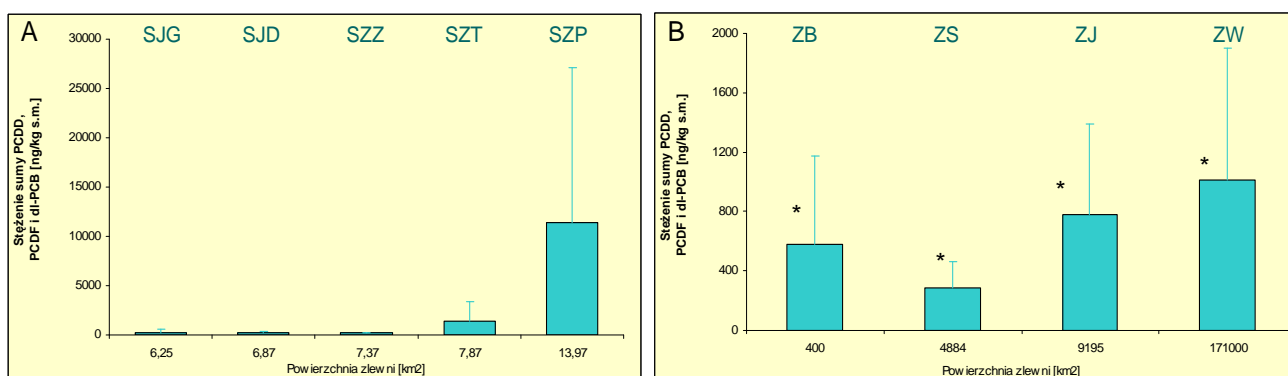
Analizując średnie stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce, zaobserwowano wyższe wartości w próbach pobieranych na końcu kaskady, tj. w zbiorniku SZT (1376,16 ng/kg s.m.) i SZP (11351,26 ng/kg s.m.) (Załącznik 2), które posiadają największą powierzchnię zlewni, wynoszącą odpowiednio 7,87 km<sup>2</sup> oraz 13,97 km<sup>2</sup> (Rys. 70). Dla porównania zbiorniki usytuowane na początku kaskady, a tym samym o mniejszej powierzchni zlewni, charakteryzowały się wartościami średniej sumy stężeń na poziomie: 265,93; 233,65 oraz 182,65 ng/kg s.m. (Rys. 70 i Załącznik 2). Również poziom toksyczności był niższy w zbiornikach usytuowanych na początku kaskady a uzyskiwał maksymalną wartość w ostatnim zbiorniku - SZP (Rys. 71 i Załącznik 2).

Spośród pozostałych zbiorników na uwagę zasługują zwłaszcza duże zbiorniki zaporowe o powierzchni zlewni przekraczającej 1000 km<sup>2</sup>, tj. Zbiornik Włocławski, Zbiornik Jeziorsko oraz Zbiornik Sulejowski. Najwyższą wartość średniej sumy PCDD, PCDF i dl-PCB (1011,60 ng/kg s.m.) oraz poziomu toksyczności (10,20 ng TEQ/kg s.m.) zanotowano w próbach pobieranych ze Zbiornika Włocławskiego, charakteryzującego się największą powierzchnią zlewni spośród w/w (171000 km<sup>2</sup>) (Rys. 70 i 71). Zbiornikiem o najmniejszej wartości średniej sumy PCDD, PCDF i dl-PCB, wynoszącej 282,25 ng/kg s.m. oraz najniższym stopniu toksyczności prób wynoszącym 1,73 ng TEQ/kg s.m. był Zbiornik Sulejowski. Jednocześnie zbiornik ten posiada najmniejszą powierzchnię zlewni. Zbiornikiem o pośrednim stężeniu średniej sumy analizowanych związków (777,14 ng/kg s.m.) oraz poziomem toksyczności prób 5,37 ng TEQ/kg s.m.), jak również powierzchnią zlewni (9195 km<sup>2</sup>) był Zbiornik Jeziorsko (Rys. 70 i 71).

Zbiornik Barycz, charakteryzował się wyższymi wartościami sumy PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomem toksyczności niż Zbiornik Sulejowski i niższymi niż Zbiornik Jeziorsko (577,12 ng/kg s.m. oraz 1,21 ng TEQ/kg s.m.), przy czym powierzchnia zlewni była ok. 12-23 krotnie mniejsza od wyżej opisanych zbiorników (szczegóły w Tabeli 8, rozdz.: Teren badań) (Rys. 70 i 71).

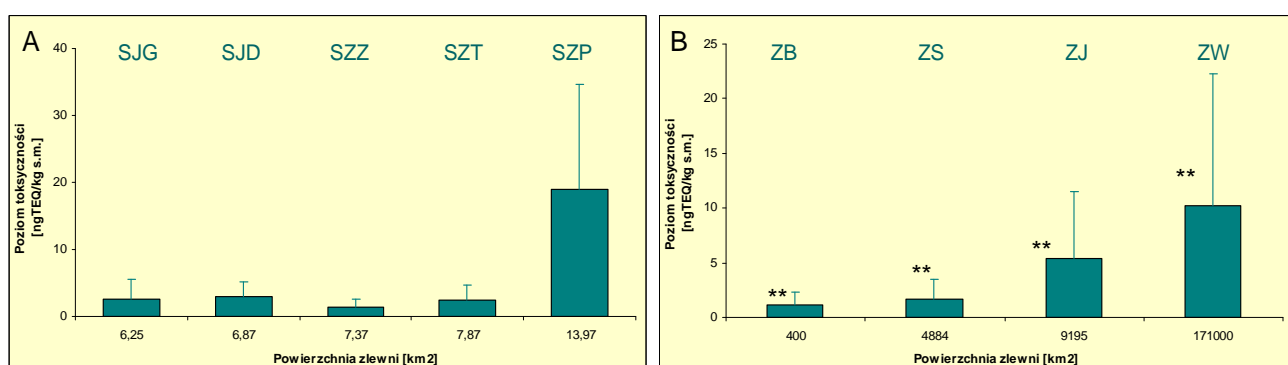
Analiza statystyczna z wykorzystaniem współczynnika korelacji rang Spearmana pomiędzy średnią sumą PCDD, PCDF i dl-PCB i wielkością zlewni, wykazała zależność wynoszącą  $R=0,52$ , która jednak nie była istotna statystycznie ( $p=0,15$ ). Również słaba korelacja pomiędzy poziomem toksyczności prób a wielkością zlewni nie była statystycznie istotna ( $R=0,23$ ;  $p=0,55$ ).

Również testowanie z wykorzystaniem testu ANOVA Rang Kruskala-Wallisa, gdzie zmienną grupującą była wielkość zlewni a zmienną zależną średnie stężenie kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB, wykazało brak istotnych statystycznie różnic dla kaskady miejskich zbiorników zaporowych ( $H=3,22$ ;  $p=0,36$ ). Podobny wynik uzyskano dla poziomu toksyczności ( $H=0,56$ ;  $p=0,90$ ). Natomiast istotne różnice uzyskano dla zbiorników Włocławskiego, Jeziorsko, Sulejowskiego i Baryczy, zarówno dla stężeń kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB ( $H=14,70$ ;  $p=0,002$ ) jak i poziomu toksyczności ( $H=8,75$ ;  $p=0,033$ ).



**Rys. 70.** Zależność średnich stężeń sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w próbach osadów dennych od wielkości zlewni miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce (A) gdzie: SJG – Julianów Górny, SJD – Julianów Dolny, SZZ – Zbiornik Zgierska, SZT – Zbiornik Teresa, SZP – Zbiornik Pabianka; oraz w zbiornikach (B): Włocławskiego (ZW), Jeziorsko (ZJ), Sulejowskiego (ZS) i Barycz (ZB);

\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB pomiędzy zbiornikami.



**Rys. 71.** Zależność średnich poziomów toksyczności prób osadów dennych od wielkości zlewni miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce (A) gdzie: SJG – Julianów Górny, SJD – Julianów Dolny, SZZ – Zbiornik Zgierska, SZT – Zbiornik Teresa, SZP – Zbiornik Pabianka; oraz zbiorników (B): Włocławskiego (ZW), Jeziorsko (ZJ), Sulejowskiego (ZS) i Barycz (ZB);

\*\* zaznaczono istotne statystycznie różnice poziomu toksyczności pomiędzy zbiornikami.

***ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB ORAZ POZIOMU TOKSYCZNOŚCI PRÓB OSADÓW DENNYCH OD CZASU RETENCJI WODY W ZBIORNIKACH***

W przypadku zależności średniego stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych pobranych ze zbiorników usytuowanych na rzece Sokołówce od czasu retencji wody zanotowano, iż najwyższe stężenia występowały w zbiornikach o najkrótszym czasie retencji, tj. 1,2 doby (SZT) i 3,4 doby (SZP) i wynosiły odpowiednio 1376,16 ng/kg s.m. oraz 11351,26 ng/kg s.m. Zbiorniki SJG, SJD i SZZ, charakteryzujące się czasem zatrzymania wody odpowiednio 8,7, 3,9 oraz 7,7 doby, posiadały średnie wartości sumy PCDD, PCDF i dl-PCB wynoszące odpowiednio: 265,93; 233,65; oraz 182,65 ng/kg s.m. (Załącznik 2). W przypadku poziomu toksyczności prób najwyższą wartość zanotowano w zbiorniku SZP (18,89 ng TEQ/kg s.m.) oraz w zbiorniku SJD (2,94 ng TEQ/kg s.m.), które jednocześnie posiadały czas retencji wody wynoszący odpowiednio 3,4 oraz 3,9 doby (Rys. 72 i 73).

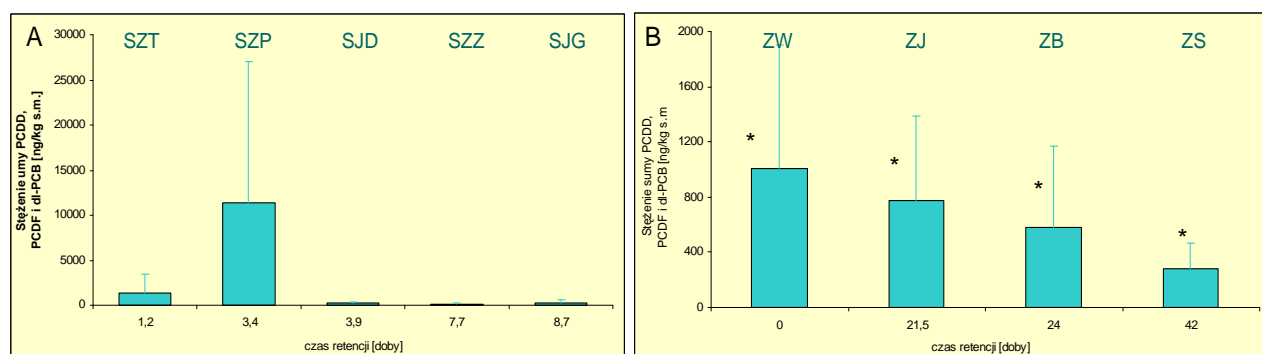
Spośród pozostałych zbiorników zauważono, iż próby pobierane ze zbiorników o krótszym czasie retencji charakteryzowały się wyższymi wartościami zarówno średniego stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB jak i wyższym poziomem toksyczności prób (Rys. 72 i 73), wynoszącymi:

- dla zbiornika Włocławskiego (zbiornik przepływowy) – 1011,60 ng/kg s.m. oraz 10,20 ng TEQ/kg s.m.;
- dla Zbiornika Jeziorsko (czas retencji 21,5 doby) – 777,14 ng/kg s.m. oraz 5,37 ng TEQ/kg s.m.;
- dla Zbiornika Barycz (czas retencji 24 doby) – 557,12 ng/kg s.m. oraz 1,21 ng TEQ/kg s.m.;
- dla Zbiornika Sulejowskiego (czas retencji 42 doby) – 282,25 ng/kg s.m. oraz 1,73 ng TEQ/kg s.m. (Rys. 72 i 73).

Testowanie statystyczne z wykorzystaniem korelacji rang Spearmana nie potwierdziło istotnej statystycznie zależności pomiędzy średnimi PCDD, PCDF i dl-PCB a czasem retencji ( $R=0,43$ ;  $p=0,24$ ). Również w przypadku korelacji poziomu toksyczności prób i czasu retencji wody w zbiorniku nie wykazano istotnej statystycznie zależności ( $R=-0,56$ ;  $p=0,11$ ).

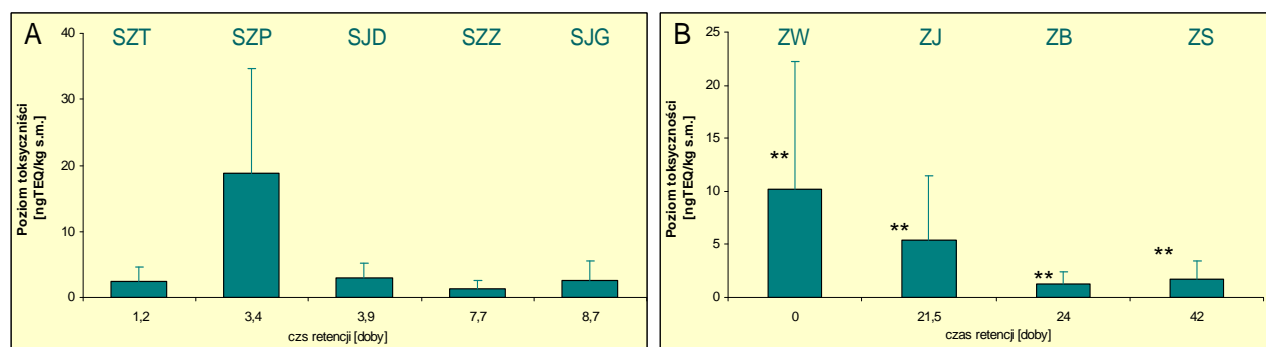
Testowanie z wykorzystaniem testu ANOVA Rang Kruskala-Wallisa,

z czasem retencji jako zmienną grupującą, nie wykazało istotnych różnic pomiędzy zbiornikami na rzece Sokołówce zarówno w przypadku średnich stężeń kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB jak i poziomu toksyczności (odpowiednio:  $H=4,19$ ;  $p=0,38$  i  $H=0,68$ ;  $p=0,95$ ). Natomiast różnice takie otrzymano dla zbiorników Włocławskiego, Jeziorsko, Sulejowskiego i Baryczy ( $H=14,68$ ;  $p=0,002$  w przypadku średnich stężeń kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB oraz  $H=8,75$ ;  $p=0,033$  w przypadku poziomu toksyczności poszczególnych kongenerów).



**Rys.72.** Zależność średnich stężeń sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w próbach osadów dennych od czasu retencji wody w miejskich zbiornikach małej retencji na rzece Sokołówce (A) gdzie: SJG – Julianów Górny, SJD – Julianów Dolny, SZZ – Zbiornik Zgierska, SZT – Zbiornik Teresa, SZP – Zbiornik Pabianka; oraz w zbiornikach (B): Włocławskim (ZW), Jeziorsko (ZJ), Barycz (ZB) i Sulejowskim (ZS);

\* zaznaczono istotne statystycznie różnice stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB pomiędzy zbiornikami.



**Rys. 73.** Zależność średnich poziomów toksyczności prób od czasu retencji wody w miejskich zbiornikach małej retencji na rzece Sokołówce (A) gdzie: SJG – Julianów Górny, SJD – Julianów Dolny, SZZ – Zbiornik Zgierska, SZT – Zbiornik Teresa, SZP – Zbiornik Pabianka; oraz w zbiornikach (B): Włocławskim (ZW), Jeziorsko (ZJ), Barycz (ZB) i Sulejowskim (ZS);

\*\* zaznaczono istotne statystycznie różnice poziomu toksyczności pomiędzy zbiornikami.

**STAN ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW DENNYCH BADANYCH ZBIORNIKÓW**

Oszacowania stanu zanieczyszczenia osadów dennych badanych zbiorników zaporowych dokonano na podstawie Canadian Sediment Quality Guidelines

([www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English/Html/GAAG\\_DioxinsFuransSediment\\_e.cfm](http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English/Html/GAAG_DioxinsFuransSediment_e.cfm)).

Dokument ten podaje limit toksyczności PCDD i PCDF wynoszący 0,85 ng TEQ/kg s.m. oraz poziom prawdopodobnego wystąpienia skutków (*ang.* Probable Effects Level) którego wartość wynosi 21,5 ng TEQ/kg s.m. Obie wartości mierzone są jako iloczyn sumy PCDD i PCDF oraz ich współczynników toksyczności TEF.

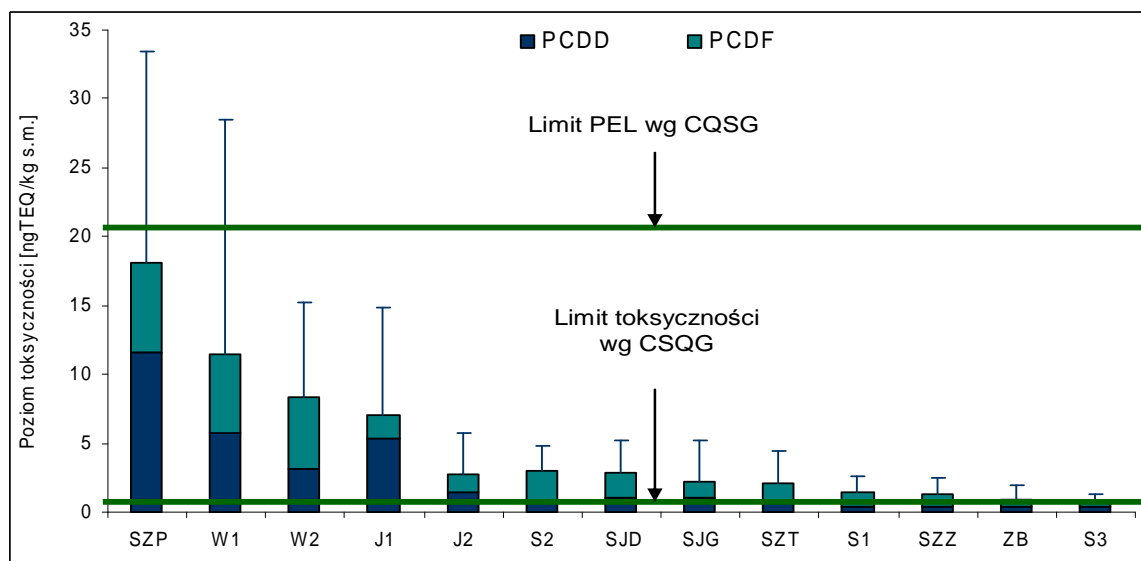
W przypadku osadów dennych pobranych z miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce limit toksyczności został przekroczony we wszystkich zbiornikach, natomiast przekroczenie wartości PEL zanotowano dla zbiornika SZP (32,55 i 24,04 ngTEQ/kg s.m., odpowiednio wiosną i jesienią 2007). Natomiast w przypadku wartości średnich limit PEL nie został przekroczony w żadnym z badanych zbiorników na rzece Sokołówce.

W przypadku Zbiornika Włocławskiego i Jeziorsko poziomy toksyczności wszystkich prób przekroczyły podany wyżej limit toksyczności, natomiast poziom PEL został przekroczony w przypadku prób pobieranych ze Zbiornika Włocławskiego na stanowisku W1 wiosną 2008 roku (36,82 ng TEQ/kg s.m.).

Średni poziomu toksyczności prób ze Zbiornika Sulejowskiego, charakteryzującego się najniższym stopniem zanieczyszczenia, przekroczył dopuszczalną wartość poziomu toksyczności na stanowisku S2, przy czym żadna z analizowanych prób nie wykazała przekroczenia wartości PEL.

W Zbiorniku Barycz, limit toksyczności nie został przekroczony dla wartości średnich, natomiast próby z wiosny 2007 (2,32 ng TEQ/kg s.m.) i wiosny 2008 (0,92 ng TEQ/kg s.m.) przekroczyły ten próg, jednocześnie żadna próba nie przekroczyła poziomu PEL (Rys. 74).

W efekcie 65% wszystkich przebadanych prób osadów dennych przekroczyło limit zanieczyszczenia 0,85 ng TEQ/kg s.m., przy czym zaledwie 5,8% przekroczyło wartość PEL 21,5 ng TEQ/kg s.m.



**Rys. 74.** Porównanie poziomu toksyczności prób osadów dennych na tle limitu poziomu toksyczności oraz PEL wg Canadian Sediment Quality Guidelines (SZP – Zbiornik Pabianka, W1 – stanowisko Nowy Duninów na Zbiorniku Włocławski, W2- stanowisko Modzerowo na zbiorniku Włocławskim, J1 –stanowisko Miłkowice na Zbiorniku Jeziorsko, J2 – stanowisko Siedlątków na Zbiorniku Jeziorsko, S2 – stanowisko Bronisławów na Zbiorniku Sulejowskim, SJD – Zbiornik Julianów Dolny, SJG – Zbiornik Julianów Górny, SZT – Zbiornik Teresa, S1 – stanowisko Zarzęcin na zbiorniku sulejowskim, SZZ – Zbiornik Zgierska, ZB – Zbiornik Barycz, S3- stanowisko Tresta na Zbiorniku Sulejowskim).



## 5. DYSKUSJA

PCDD (polichlorowane dibenzo-*para*-dioksyne), PCDF (polichlorowane dibenzofurany) i dl-PCB (polichlorowane bifenyle) to związki występujące we wszelkich typach i strukturach ekosystemów. Ich transfer następuje poprzez cykl hydrologiczny oraz cykle biogeochemiczne, z kolei trwałość w środowisku, zdolność do akumulacji i biomagnifikacji w wodnych i lądowych łańcuchach troficznych oraz toksyczność, stanowią o ich długoterminowym i wielkoskalowym zagrożeniu dla środowiska i człowieka. W efekcie jednym z priorytetowych zadań współczesnej nauki o PCDD, PCDF i dl-PCB jest scharakteryzowanie procesów determinujących transport i depozycję w/w związków w ekosystemach w celu regulacji ich alokacji.

Kluczowym elementem teorii Ekohydrologii jest założenie, iż nadmiar związków biogennych oraz negatywne oddziaływanie substancji toksycznych, w tym PCDD, PCDF i dl-PCB, transferowanych z lądu do ekosystemów wodnych, można ograniczać poprzez tzw. „*dual regulation*” (więcej informacji w podrozdz. 1.1 Wstępu). Do tej pory powyższą metodykę wykorzystano dla ograniczania występowania toksycznych zakwitów sinicowych, będących wynikiem nadmiernego dopływu fosforu do wód. Koncepcja ta polega na wykorzystaniu procesów hydrologicznych do regulacji ilości i stopnia alokacji fosforu w strukturze ekosystemów (abiotycznych i biotycznych) oraz kształtowaniu struktury biotycznej w celu kontroli dynamiki procesów hydrologicznych (kontrola transferu fosforu w środowisku poprzez zwiększenie biofiltracji oraz depozycji w pulu trudnodostępnej) (ZALEWSKI, 1997)

Analogicznie, w celu ograniczenia ilości PCDD, PCDF i dl-PCB w środowisku oraz ich transferu i bioakumulacji w żywności (np. rybach), istotnym wydaje się być podjęcie prac dotyczących możliwości alokacji w/w związków w pulach trudnodostępnych. Przyczynić się to może do ograniczenia transportu PCDD, PCDF i dl-PCB wzdłuż kontinuum rzeczno i ich biomagnifikacji wzdłuż łańcucha troficznego. Jednakże pierwszym krokiem w tym celu winna być ocena istniejącego stanu środowiska pod kątem zanieczyszczenia związkami PCDD, PCDF i dl-PCB.

Stąd, w niniejszej rozprawie dokonano analizy stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomów toksyczności prób osadów dennych wybranych zbiorników zaporowych z uwzględnieniem analizy przestrzennej i sezonowej w/w związków. Ponadto przeanalizowano wpływ form zagospodarowania terenu zlewni, wielkości zlewni oraz czasu retencji wody w zbiorniku na wielkość notowanych stężeń.

### **5.1. KASKADA MIEJSKICH ZBIORNIKÓW MAŁEJ RETENCJI NA RZECIE SOKOŁÓWCE**

Ludzie od wieków kształtowali otoczenie, w którym żyli w celu zapewnienia bytu i bezpieczeństwa sobie i rodzinie. Proces ten przybierał różne formy: od wykorzystania naturalnych właściwości ekosystemów i ich usług (*ang.* ecosystem services) po rabunkową eksploatację zasobów przyrody. W efekcie w krajobrazie zaczęły dominować formy mniej lub bardziej przekształcone przez człowieka, a efektem tego jest zmiana procesów biogeochemicznych zachodzących w skali danego ekosystemu. Szczególną postać prezentują tutaj ekosystemy wodne w obszarach zurbanizowanych.

Jednym z efektów wpływu urbanizacji na środowisko przyrodnicze jest zmiana obiegu wody i materii w zlewni co bezpośrednio wpływa na degradację ekosystemów rzecznych. Uszczelnienie powierzchni zlewni miejskich powoduje przyspieszenie spływu powierzchniowego, redukcję infiltracji i ewapotranspiracji, przyczyniając się do powstawania zagrożeń powodziowych, przedłużających się okresów niżówek oraz nasilenia odpływu ładunku zanieczyszczeń do wód. (ZALEWSKI, 2007; KRAUZE I WAGNER, 2008; KRAUZE I IN., 2008; WAGNER I IN., 2008; WAGNER I ZALEWSKI 2008; ZALEWSKI I WAGNER 2008; ZALEWSKI I IN., 2008). Przykładem takiego zurbanizowanego ekosystemu jest Łódź, w której zlokalizowana jest zlewnia rzeki Sokołówki.

Sytuację hydrologiczną Łodzi determinują cztery główne czynniki:

- położenie na wododziale I rzędu między dorzeczami Wisły i Odry, biegnącym przez północną część miasta;
- związana z tym sytuacja na głównych ciekach, które stanowią odcinki źródłowe, w przeważającej części biegnące ze wschodu na zachód i prowadzące znikome ilości wód własnych wobec zniszczenia w wyniku urbanizacji i uszczelnienia koryt i dolin, dawnych źródeł i obszarów naturalnego zasilania w wodę;
- silne obciążenie cieków spływami powierzchniowymi podczas opadów deszczu, a niekiedy i nielegalnie odprowadzanymi ściekami bytowymi;
- sztuczne uregulowanie koryt większości cieków z zamiarem stworzenia z nich odbiorników wód opadowych, a w niektórych przypadkach wręcz krytych kanałów miejskich.

W efekcie, przepływy naturalne w rzekach na terenie aglomeracji łódzkiej, której przykładem jest Sokołówka, są bliskie zeru i formują się głównie z wód drenażowych kanalizacji deszczowej przy minimalnym udziale spływów naturalnych: powierzchniowych i gruntowych. Natomiast przepływy maksymalne mają charakter gwałtowny i występują po opadach ulewnych i (rzadziej) po gwałtownych roztopach. W celu redukcji tych niekorzystnych zjawisk konstruuje się małe zbiorniki retencyjne usytuowane na rzekach, a częściowo i poza nimi.

W przypadku rzeki Sokołówki zbiorniki takie są obiektami istniejącymi od dłuższego czasu, bądź są odtwarzane sukcesywnie wg programu renaturyzacji rzek opracowanego w Katedrze Ekologii Stosowanej UŁ (KES UŁ) i Międzynarodowym Instytucie Polskiej Akademii Nauk – Europejskim Regionalnym Centrum Ekohydrologii p/a UNESCO (MI PAN ERCE) przy współpracy Urzędu Miasta Łodzi. Oprócz funkcji retencjonującej i doczyszczającej wody opadowe odgrywają one również rolę łagodzenia klimatu i wzbogacania krajobrazu. Jednakże zbiorniki te, będące bezpośrednimi recypientami ogromnych ładunków zanieczyszczeń biologicznych i chemicznych oraz wód burzowych z pn-zach części aglomeracji łódzkiej, są systemami wyjątkowo wrażliwymi. Sytuację pogarsza fakt wspomnianego wyżej uszczelnienia zlewni powodującego zwiększony spływ powierzchniowy oraz braku stref buforowych, będących efektem dotychczasowego systemu budownictwa miejskiego, zakładającego minimalizację odległości pomiędzy istotnymi dla funkcjonowania aglomeracji centrami społeczno-gospodarczymi. Z kolei, uregulowanie rzeki Sokołówki i włączenie jej w struktury hydrotechniczne miasta, takie jak system kanalizacyjny, będący odbiornikiem wód deszczowych spłukiwanych z dróg (co dodatkowo zwiększa ładunek zanieczyszczeń w wodzie i ich depozycję w osadach dennych), obniża odporność zbiorników i ich zdolność do elastycznego reagowania. Równocześnie należy podkreślić, iż omawiane miejskie zbiorniki zaporowe na rzece Sokołówce są systemami o znacznej zasobności w zawieszoną materię organiczną, co ma często bezpośredni wpływ na tempo sedymentacji oraz wielkość akumulacji i uwalniania zanieczyszczeń z osadów (ZALEWSKI, 2007; KRAUZE I WAGNER, 2008; KRAUZE I IN., 2008; WAGNER I ZALEWSKI 2008; ZALEWSKI I WAGNER 2008; ZALEWSKI I IN., 2008). Stąd ilość i parametry osadów zdeponowanych w zbiornikach zaporowych na rzece Sokołówce są odzwierciedleniem nie tylko procesów zachodzących w zlewni rzeki, ale również na przyległych obszarach skanalizowanych, z których zbierane są

ścieki deszczowe, co w znaczący sposób wpływa na degradację ekosystemu omawianych zbiorników a poprzez ograniczenie dostępu do czystej wody (a tym samym terenów zielonych) wpływa niekorzystnie na standard życia mieszkańców Łodzi i staje się czynnikiem limitującym zrównoważony rozwój (BREIL I IN., 2008; KRAUZE I IN., 2008; WAGNER I ZALEWSKI 2008; ZALEWSKI I WAGNER 2008).

### 5.1.1. Stężenia i źródła PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce

Analizy stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce, wykonane we współpracy z IMP im. Nofera, wskazują na duże zróżnicowanie wyników z tendencją do wzrostu stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB wzdłuż kaskady (Tabela 14, szczegóły na Rys. 29 i w Załączniku 2).

Uzyskane wyniki analizy osadów dennych, pomimo braku danych referencyjnych z lat poprzednich oraz ograniczonymi publikacjami na temat stężeń występujących w osadach dennych miejskich, małych zbiorników zaporowych, charakteryzują się umiarkowanym zanieczyszczeniem i korespondują z danymi pochodzącymi z innych części świata (Tabela 14).

**Tabela 14.** Porównanie stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomu toksyczności prób osadów dennych kaskady miejskich zbiorników zaporowych na rzece Sokołówce z wartościami notowanymi w różnych częściach świata.

<i>Kraj</i>	<i>Miejsce</i>	<i>Związek/poziom toksyczności</i>	<i>Zanotowane stężenia</i>	<i>Literatura</i>
Niemcy	Małe zbiorniki zaporowe	Σ PCDD PCDF	19 - 20000 ng/kg s.m.	KOH I IN., 2004
Holandia	Rzeka Ren	Σ dl-PCB	200000 ng/kg s.m.	CAMUSSO I IN., 2000
Wielka Brytania	Płytkie jezioro	Σ PCDD PCDF Poziom toksyczności	590 ng/kg s.m. 6 ng TEQ/kg s.m.	ROSE I MCKAY, 1996
Wielka Brytania	Mały zbiornik zaporowy	Σ PCDD PCDF Poziom toksyczności	2000 ng/kg s.m. 92 ng TEQ/kg s.m.	ROSE I MCKAY, 1996
USA	Rzeka Detroit	Σ PCDD PCDF Poziom toksyczności	69 ng/kg s.m. 3,99 ng TEQ/kg s.m.	KANNAN I IN., 2001
USA	Rzeka Lower Rouge	Σ PCDD i PCDF Poziom toksyczności	1415 ng/kg s.m. 62 ng TEQ/kg s.m.	KANNAN I IN., 2001
USA	Rzeka Tittabawassee	Σ PCDD Σ PCDF	59 - 120 ng/kg s.m. 2400 - 53600 ng/kg s.m.	HILSCHEROVA I IN., 2003
USA	Jezioro Ontario	Σ PCDD PCDF	728,6 - 2712 ng/kg s.m.	MARVIN I IN., 2002
	Jezioro Erie	Σ PCDD PCDF	778,8 ng/kg s.m. dla	
USA	Rzeka Housatonic	Σ PCDD, PCDF i dl-PCB	160 - 5400 ng/kg s.m. (maks. 82000 ng/kg s.m.)	EITZNER, 1993
Korea	Zatoka Masan Bay	Σ PCDD PCDF	102 - 6493 ng/kg s.m.	IM I IN., 2002
Północny Tajwan	Mały zbiornik zaporowy	Poziom toksyczności	0,95 - 14,4 ng TEQ/kg s.m	CHI I IN., 2007
<b>Polska</b>	<b>Kaskada miejskich zbiorników zaporowych na rzece Sokołówce</b>	<b>Σ PCDD Σ PCDF Σ dl-PCB Poziom toksyczności</b>	<b>9,10 - 10428,26 ng kg s.m * 13,29 - 164,50 ng/kg s.m * 40,88 - 1003,64 ng/kg s.m * 1,31 -18,19 ng TEQ/kg s.m. ng *</b>	<b>URBANIAK M.</b>

\* wartości średnie dla zbiorników

Jak wynika z powyższych danych, zanieczyszczenie osadów dennych w różnych częściach świata jest zróżnicowane i zależne od wielu lokalnych czynników, np. stopnia zurbanizowania/uprzemysłowienia danego obszaru czy też wielkości zlewni i zbiornika. W przypadku osadów pobieranych ze zbiorników usytuowanych wzdłuż biegu rzeki Sokołówki, zwłaszcza na stanowisku SZP, najbardziej adekwatne do porównań, ze względu na bliskość geograficzną oraz typ i wielość zlewni i zbiornika jak również zbieżność skali zanieczyszczenia, wydają się być przedstawione wyżej badania prowadzone na terenie Wielkiej Brytanii oraz Niemiec (ROSE I MCKAY, 1996; KOH I IN., 2004).

Wysokie zróżnicowanie uzyskanych wyników PCDD, PCDF i dl-PCB wskazuje na wielorakość źródeł ich pochodzenia. U.S. EPA podaje, iż do najważniejszych niekontrolowanych źródeł uwalniania PCDD, PCDF i dl-PCB do środowiska wodnego należą: dopływ ścieków bytowo-przemysłowych, dopływ wód i ścieków deszczowych wraz ze spływem powierzchniowym, depozycja atmosferyczna oraz spływ z powierzchni przemysłowych (U.S. EPA, 1994). Jednocześnie stężenia ogólne sumy PCDD/PCDF oraz udział procentowy poszczególnych kongenerów PCDD i PCDF w ogólnym stężeniu tych związków może być indykatorem źródeł zanieczyszczenia (PAN I IN., 2008). Podobnie, stężenie i profil kongenerów dl-PCB może być wykorzystywany do określania źródeł ich pochodzenia.

### **Źródła historyczne**

Łódź, jest miastem, w którym główną gałęzią przemysłu począwszy od lat 30-tych XIX wieku do lat 80-tych XX wieku był przemysł tekstylny. Skłania to do zastanowienia się nad rolą tego rodzaju działalności na obecnie notowane poziomy PCDD i PCDF oraz dl-PCB w osadach dennych łódzkich rzek. Barwniki takie jak chloranil i substancje powstałe na jego bazie, wykorzystywane do barwienia tekstyliów mogą zawierać od 300-2900 µg TEQ/kg dla chloranilu, od 2 do 200 µg TEQ/kg dla barwników produkowanych na bazie chloranilu oraz od 9 do 7638 ng/kg PCDD/PCDF (5-50 ng TEQ/kg) dla barwników azowych, z dominującą frakcją kongeneru OCDD. Stąd wydaje się być uzasadnione stwierdzenie, iż przemysł włókienniczy mógł stanowić źródło PCDD i PCDF na obszarze Łodzi (ALLOCK I JONES, 1997; BOSTIAN I IN., 2004). Potwierdzeniem tego mogą być symulacje stworzone dla Niemiec, gdzie wykazano, że przemysł tekstylny i skórzaný mogą wprowadzać do ścieków ok. 6,5 kg sumy PCDD i PCDF rocznie (GIHR I IN., 1991), a badania prowadzone w Szwecji dowiodły,

iż przemysł włókienniczy jest odpowiedzialny za znaczący wzrost sumy PCDD i PCDF w osadach ściekowych (LEXEN I IN., 1993).

Z kolei w przypadku dl-PCB pewne ilości technicznych preparatów zawierających chlor takich jak Aroclor, które importowano do Polski w latach 1945-1980, mogą być przyczyną notowanych obecnie znacznych stężeń, głównie kongenerów PCB-118 i PCB-105. Według badań ZIELIŃSKIEGO I IN. (2007) procentowy udział indywidualnych kongenerów PCB w osadach polskich rzek odzwierciedla skład technicznych preparatów Aroclor, głównie 1232 i 1016 (w których udział PCB-118 i PCB-105 wahał się odpowiednio od 25 do 55% oraz od 2% do 30%). Podobnie, wyniki prezentowane w niniejszej pracy, gdzie dominującą frakcją były kongenery PCB-118 oraz PCB-105, mogą mieć związek z wykorzystaniem w/w preparatów w przeszłości.

### **Dopływ ścieków bytowo-przemysłowych**

Bardzo wysokie wartości stężenia sumy PCDD/PCDF dochodzące do 10592,76 ng/kg s.m. w osadach dennych zbiornika SZP, mogą wskazywać na dopływ nieoczyszczonych ścieków. Za powyższym twierdzeniem przemawiają badania STEVENS I IN., (2001), którzy podają, iż stężenie sumy PCDD/PCDF w ściekach pochodzących z 14 oczyszczalni ścieków w Wielkiej Brytanii, wynosiło od 8900 do 428000 ng/kg s.m. oraz praca MOON I IN., (2008), w której stężenia PCDD/PCDF notowane w osadach dennych na wylocie z oczyszczalni ścieków w Masan City (Korea) wyniosły od 1320 do 12320 ng/kg s.m., natomiast wartości poziomu toksyczności wahały się w przedziale 17,4 – 313 ng TEQ/kg s.m. Inne badania prowadzone w różnych częściach świata również potwierdziły wysokie stężenia PCDD i PCDF w ściekach wahające się od kilku do nawet 4100 ng TEQ/kg (HAGENMAIER I IN., 1992; RAPPE I IN., 1994; STEWART I IN., 1995; RAPPE I IN., 1998; ELJARRAT I IN., 1999; ELJARRAT I IN. 2003). Również polskie prace z ostatnich lat potwierdziły wysokie stężenia PCDD/PCDF w ściekach i osadach ściekowych, z wyższym sumarycznym stężeniem PCDD (DUDZIŃSKA, 2002AB; DUDZIŃSKA I CZERWIŃSKI, 2002; DUDZIŃSKA I CZERWIŃSKI, 2003; DUDZIŃSKA, 2004; DUDZIŃSKA I IN., 2004; DUDZIŃSKA, 2005; DUDZIŃSKA I IN., 2008). Stąd, wydaje się być uzasadnione wyjaśnienie wysokich poziomów stężeń sumy PCDD/PCDF z przewagą udziału PCDD, w osadach dennych zbiorników usytuowanych wzdłuż biegu rzeki Sokołówki, będącej odbiornikiem nieoczyszczonych ścieków z okolicznych osiedli mieszkaniowych. Za powyższym twierdzeniem przemawia również publikacja PAN I IN., (2008) w której autorzy podają,



iż niska zawartość kongenerów zawierających 4-7 atomów chloru w cząsteczce i wysoki udział kongeneru OCDD wskazuje na zanieczyszczenia wynikające z dopływu nieoczyszczonych ścieków miejskich. Podobnie prace innych naukowców wskazują na bardzo wysokie stężenia kongeneru OCDD w próbach ścieków wahające się od kilku do kilkunastu a nawet kilkudziesięciu tysięcy ng/kg, co stanowiło do 100% udziału w ogólnym stężeniu PCDD, przy jednoczesnym niskim stężeniu kongeneru 2,3,7,8-TCDD (HAGENMAIER I IN., 1992; RAPPE I IN., 1994; STEWART I IN., 1995; RAPPE I IN., 1998; ELJARRAT I IN., 1999; DUDZIŃSKA, 2002AB; ELJARRAT I IN., 2003). W przypadku badanych zbiorników na rzece Sokołówce, udział kongeneru OCDD był wysoki i wynosił od 19,31% ogólnego stężenia PCDD w zbiorniku SJG do 92,82% w zbiorniku SZP, przy czym zawartość pozostałych kongenerów, w tym głównie zawierających 6 i 7 atomów chloru, uległa zmniejszeniu. Udział kongeneru 2,3,7,8-TCDD wyniósł zaledwie 0,06% ogólnego stężenia PCDD w zbiorniku SZZ; przy czym w pozostałych zbiornikach nie stwierdzono oznaczalnego stężenia tego kongeneru (szczegóły na Rys. 30 i w Załączniku 3).

Dodatkowa analiza związków PCDD/PCDF w wodzie pochodzącej z miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce potwierdziła, iż dominującym kongenerem we wszystkich badanych próbach był OCDD, którego stężenia, rosnące z biegiem rzeki, kształtowały się następująco: 12,04; 14,75; 16,78; 28,36 oraz 429,37 pg/l, co stanowiło odpowiednio 100%, 62,87%, 100%, 100% i 54,87% stężenia sumy PCDD i PCDF oraz 100% stężenia sumy PCDD w 4 pierwszych zbiornikach i 58,92% w zbiorniku ostatnim (próby z zimy 2008) (szczegóły na Rys. 37, Załącznik 6). Poziom toksyczności badanych prób wody kształtował się następująco: 0,004; 0,004; 0,005; 0,009 i 60,369 pg TEQ/l odpowiednio w zbiornikach SJG, SJD, SZZ, SZT i SZP (szczegóły na Rys. 37 i w Załączniku 6). W próbach wody pobranych ze zbiorników w okresie lata (lipiec 2008) nastąpił wzrost stężenia sumy PCDD/PCDF wynoszący 34,935; 44,655; 26,745; 1352,500 i 113,230 pg/l oraz poziomu toksyczności prób: 0,646; 0,577; 0,092; 73,461 i 10,717 pg TEQ/l odpowiednio w zbiornikach SJG, SJD, SZZ, SZT i SZP, przy czym nadal utrzymywała się wysoka zawartość kongeneru OCDD (szczegóły na Rys. 38 i w Załączniku 7).

Powyższe informacje sugerują, iż jednym z głównych źródeł PCDD w osadach dennych badanych zbiorników może być nielegalny dopływ nieoczyszczonych ścieków bytowo-gospodarczych z okolicznych osiedli mieszkaniowych. Potwierdzają to dane



pochodzące z monitoringu wód rzeki Sokołówki, gdzie przewodność elektrolityczna okresowo osiąga wartości powyżej 4500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  charakterystyczne dla nieskoncentrowanych ścieków bytowych (4580  $\mu\text{S}/\text{cm}$  w styczniu 2007 na stanowisku usytuowanym bezpośrednio na rzece powyżej kaskady zbiorników (SKOWRON, 2008AB; SKOWRON I IZYDORCZYK, 2008).

Ponadto, jak podają HORSTMANN I MCLACHLAN, (1995) stężenia sumy PCDD/PCDF w wodach odprowadzanych z gospodarstw domowych wahały się średnio od 1,4 do 14 pg TEQ/l, natomiast w przypadku odprowadzania wód z pralek (*ang.* washing machine effluent) stężenia te wynosiły 17 - 25 pg TEQ/l. Również wody kąpielowe/prysznicowe (*ang.* shower water) zawierały znaczne ilości PCDD/PCDF wynoszące od 12 do 210 pg TEQ/l. W tym miejscu należy zaakcentować, iż profile podanych wyżej zanieczyszczeń bytowych były takie same jak profile ścieków pobieranych z oczyszczalni. W tych samych badaniach autorzy porównali również stężenia sumy PCDD/PCDF w osadach pobieranych z kanalizacji ściekowej otrzymującej ścieki przemysłowe, ścieki z gospodarstw domowych z niewielką domieszką ścieków deszczowych, ścieki deszczowe oraz ścieki o charakterze mieszanym. Najwyższe wartości zanotowano w przypadku osadów pochodzących z kanalizacji otrzymującej ścieki pochodzące z gospodarstw domowych z niewielką dostawą ścieków deszczowych (5,3 ng TEQ/kg s.m.), a najniższe dla osadów z kanalizacji otrzymującej tylko ścieki deszczowe (3,7 ng TEQ/kg s.m.). Dodatkowo autorzy wykazali, że osady ściekowe z kanalizacji otrzymującej wody z gospodarstw domowych charakteryzowały się znaczną zawartością kongenerów wysoko schlorowanych, natomiast te które nigdy nie otrzymywały tego rodzaju ścieków, posiadały wyższe stężenia kongenerów mniej schlorowanych. RAPPE I IN., (1990) z kolei stwierdzili, iż głównym czynnikiem generującym wysokie stężenia PCDD i PCDF w ściekach z gospodarstw domowych były detergenty zawierające pewne ilości omawianych związków, które następnie wraz z wodami „szarymi” (*ang.* grey water – ścieki z gospodarstw domowych) dostawały się do systemu kanalizacyjnego lub (tak jak w przypadku Sokołówki) były nielegalnie odprowadzane do rzeki poprzez wyloty kanalizacji burzowej. Również badania przeprowadzone przez HUNTLEY I IN., (1997) wykazały, iż system kanalizacji ogólnospławnej (*ang.* combined sewer overflows) jest głównym czynnikiem determinującym transport PCDD i PCDF z terenów przemysłowych oraz miejskich i ich depozycję w ekosystemie rzeki Passaic River.

Potwierdziły to badania zarówno rozkładu przestrzennego jak i profili omawianych związków w ściekach i osadach dennych pobranych z rzeki Passaic River. Jednocześnie, autorzy podkreślili rolę punktowych źródeł w generowaniu poszczególnych stężeń PCDD i PCDF, przy czym zwrócili uwagę na prawie identyczny profil badanych związków zarówno w osadach jak i ściekach.

Również wysokie stężenia dl-PCB są charakterystyczne dla ścieków. Jak podaje PHAM I PROLUX, (1997) stężenie PCB w ściekach w Montrealu (Kanada) wynosiło 4,3 ng/l, natomiast w badaniach BLANCHARD I IN., (2004) prowadzonych na terenie Paryża (Francja), stężenia PCB wyniosły od 70000 do 650000 ng/kg s.m. ścieków. Ci sami autorzy wykazali również, iż najwyższe ilości PCB były wnoszone do systemu kanalizacyjnego z terenów zurbanizowanych (do 3,5 kg PCB w ciągu roku). Również w ściekach bytowych oraz przemysłowych notowano pewne ilości PCB, jednakże źródło ich pochodzenia jest ciągle nieznane (CHEVREUIL I IN., 1989; LOGANATHAN I IN., 1997).

Na podstawie powyższej dyskusji można wnosić, iż dopływ wód „szarych” (*ang.* grey water) do wód rzeki Sokołówki, w głównej mierze może determinować wysokie notowane stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych kaskady miejskich zbiorników zaporowych.

#### **Dopływ ścieków deszczowych: spływ z powierzchni zurbanizowanych i przemysłowych**

##### ***Spływ z powierzchni zurbanizowanych***

Stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiorników zaporowych na rzece Sokołowce wahały się w granicach od 9,10 do 10428,26 ng/kg s.m. dla PCDD, od 13,29 do 164,50 ng/kg dla PCDF oraz 40,88 do 1003,64 ng/kg s.m. dl-PCB z najwyższymi wartościami na stanowiskach usytuowanych na końcu kaskady (głównie SZT i SZP). Również poziom toksyczności wykazywał tendencję do wzrostu na końcu kaskady (18,89 ng TEQ/kg s.m. w SZP) (szczegóły na Rys. 29 i w Załączniku 2). Powyższe dane mogą wskazywać na spływ zanieczyszczonych wód deszczowych (ścieki deszczowe) z okolicznych osiedli mieszkaniowych i fabryk (np. Fabryka Pierścieni Tłokowych Prima S.A. przy ul. Liściastej 17, Auto-Komis Nissan, przy ul. Włókniarzy 216). Potwierdzeniem tego mogą być znaczne ilości związków PCDD/PCDF oraz wysoki zanotowany poziom toksyczności prób wody pobranych ze zbiornika SZP w okresie zimy (1327,935 pg/l i 60,368 pg TEQ/l) oraz zbiorników SZT

i SZP w okresie lata (1352,500 pg/l i 73,461 pg TEQ/l dla SZT i 113,230 pg/l i 10,717 pg TEQ/l dla SZP) w porównaniu do pozostałych zbiorników (szczegóły na Rys. 37 i 38 oraz w Załącznikach 6 i 7).

Zwłaszcza spływ powierzchniowy z terenów silnie zurbanizowanych (ulice, parkingi, dachy domów), zawierający substancje ropopochodne, jest uważany za poważne źródło PCDD/PCDF. HORSTMANN I MCLACHLAN, (1995) podają, iż stężenie PCDD/PCDF w wodach deszczowych wynosiło od 1,9 pg TEQ/l do 10,2 pg TEQ/l, przy czym autorzy podkreślają rolę intensywności i czasu trwania opadu w trakcie poborów prób. W przypadku nawałnych burz najwyższe stężenia PCDD/PCDF notowane były na początku trwania opadu, natomiast w przypadku deszczy ciągłych, umiarkowanie silnych, najwyższe wartości PCDD/PCDF notowano w końcowym odcinku trwania opadu. Związane jest to ze zdolnością związków PCDD/PCDF do adsorpcji na cząsteczkach materii organicznej. Stąd, silne, nawałne burze niosące znaczne ilości spłukiwanej materii organicznej w pierwszej fazie opadu i znacznie mniejsze w fazie końcowej, charakteryzowały się wyższymi stężeniami PCDD i PCDF w inicjalnej fazie opadu i niższymi w fazie finałowej. W przypadku deszczy o charakterze umiarkowanym zawartość spłukiwanej materii organicznej i związanych na jej powierzchni cząsteczkach związków PCDD/PCDF była bardziej wyrównana w czasie. Autorzy wskazują również na wyższe stężenia PCDD/PCDF (do 29 ng TEQ/kg) w próbach materii organicznej ze ścieków deszczowych spłukiwanych z ruchliwych ulic (powyżej 20000 samochodów dziennie), przy czym profile kongenerów charakteryzowały się wysokim odsetkiem kongenerów nisko schlorowanych. W przypadku prób wody pobranych ze zbiorników zaporowych na rzece Sokołówce profile kongenerów wykazały wysoki udział kongenerów wysoko schlorowanych (głównie OCDD i OCDF).

W zakresie zanieczyszczania ścieków deszczowych związkami dl-PCB, ROSSI I IN., (2004) na podstawie badań przeprowadzonych w zlewniach usytuowanych z Lozannie i Genewie (Szwajcaria), podają wartości od 0,11 do 403 ng/l, co daje ok. 110-125 kg PCB wprowadzanych do systemu kanalizacyjnego rocznie. W tych samych badaniach autorzy wykazali, iż skład PCB może wskazywać na zanieczyszczenie komercyjnymi mieszaninami Aroclor 1242+1254+1260 (ROSSI I IN., 2004). Również badania innych naukowców potwierdziły wysokie stężenia PCB w ściekach deszczowych, wynoszące 27-179 ng/l (MARSALEK I NG, 1989), 227 ng/l

(KARI I HERMAN, 1989), 150 ng/l (XANTHOPOULOS, 1990), 27-1120 ng/l (WALKER I IN., 1999). Dodatkowo, prace ROSSI I IN., (2004) wykazały, iż w wodzie deszczowej niemającej kontaktu z powierzchnią ziemi stężenia PCB wynoszą od 13 do 35 ng/l, przy czym wartość ta jest ok. 2-krotnie wyższa w przypadku tej samej wody, ale spływającej po powierzchni jezdni, parkingów, dachów domów itd. (ścieki deszczowe). Powyższe dane mogą sugerować, iż zanotowane stężenia dl-PCB w osadach dennych zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce, wahające się od 40,88 do 1003,64 ng/kg s.m., mogą być dwójakiego pochodzenia: (1) atmosferycznego (wody deszczowe) oraz (2) ze spływu powierzchniowego (ścieki deszczowe) (HORSTMANN I MCLACHLAN, 1995).

Z powyższych rozważań wynika, że poważnym źródłem PCDD i PCDF oraz dl-PCB w osadach dennych miejskich zbiorników zaporowych na rzece Sokołówce mogą być obok nieoczyszczonych ścieków bytowych także ścieki deszczowe wprowadzane bezpośrednio do wód rzeki za pomocą przelewów/wylotów burzowych i spływu powierzchniowego z obszarów zurbanizowanych. W tym miejscu należy również podkreślić fakt, iż miejskie ekosystemy wodne są bardziej wrażliwe i zależne od warunków atmosferycznych, zwłaszcza opadów, które jak podaje MARSALEK I IN., (2006) są o około 5 – 10% wyższe na obszarze miejskim niż na terenach wokół miasta, a podczas niektórych nawalnych opadów nawet o 30% wyższe. Prowadzi to do czasowej zmiany charakteru zbiorników miejskich z lotycznego na lenityczny, z okresami o gwałtownym przepływie, które są dodatkowo generowane przez znaczne ilości wprowadzanych do wód rozcieńczonych zanieczyszczeń (ścieki deszczowe i nieoczyszczone ścieki bytowe) poprzez wyloty kanalizacji burzowej. Efektem tego jest nasilenie procesów resuspensji i redystrybucji zanieczyszczeń ze zdeponowanych osadów. Z kolei w okresach spadku przepływu wzrasta tempo sedimentacji w zbiornikach powodując zwiększoną depozycję mikro-zanieczyszczeń w osadach dennych. Należy również podkreślić fakt dopływu znacznie wyższych ilości zanieczyszczonych wód do zbiornika SZP poprzez dopływ rzeki Brzozy, odwadniającej teren osiedli mieszkaniowych "Radogoszcz Wschód" i „Radogoszcz Zachód”.

### ***Spływ z powierzchni przemysłowych***

Zanieczyszczenie osadów dennych zbiorników na rzece Sokołówce związkami PCDF wynoszące od 14,94 w SZZ do 164,50 ng/kg s.m. w SZP, a zwłaszcza kongenerem OCDF, którego udział wahał się w granicach 6,35% w SJG do 67,41% w SZT, może być, jak podają BELLUCCI I IN., (2000) oraz FRIGNANI I IN., (2001), efektem

spływu powierzchniowego z terenów przemysłowych. CZUCZWA I HITES, (1986) sugerują, że wysokie stężenia OCDF wskazują na zanieczyszczenia pochodzenia chemicznego i są wynikiem produkcji i zanieczyszczenia heksachlorobenzenu stosowanego jako plastifikator tworzyw PCW i dodatek do syntetycznych wyrobów gumowych oraz pentachlorofenolu będącego tworzywem używanym do impregnacji drewna. Zanieczyszczenie w/w substancji, zwłaszcza szeroko stosowanego pentachlorofenolu, związkami PCDF może wynosić do 30,21 µg/kg (BAO I IN., 1995). Jednakże,

w warunkach europejskich substancje te nie były stosowane, toteż MCLACHLAN I IN., (1996) wysunęli hipotezę, że to importowana bawełna, w następstwie stosowania defoliantów czasie uprawy krzewów bawełnianych, może zawierać pewne ilości PCDD i PCDF. Hipoteza ta jednak nie została potwierdzona doświadczalnie.

### **Depozycja atmosferyczna**

Inne prace za główne źródło PCDD i PCDF, a zwłaszcza kongeneru OCDD, podają procesy termicznego spalania, a obecność tego kongeneru w osadach dennych tłumaczą depozycją atmosferyczną (BELLUCCI I IN., 2000; FRIGNANI I IN., 2001). Raport U.S. EPA podaje, że spalarnie odpadów medycznych, chemicznych i bytowych oraz spaliny samochodowe i spalarnie węgla w tym domowe piece opalane węglem są głównym źródłem PCDD i PCDF wśród źródeł atmosferycznych (U.S. EPA, 1994). W przypadku doliny Sokołówki, procesy termicznego spalania, głównie spalania śmieci i węgla opałowego czy też oleju napędowego w silnikach Diesla, mogą być źródłem niektórych kongenerów PCDD i PCDF. Wg danych CORREA I IN., (2006) powietrze atmosferyczne w Houston (USA) zawierało średnio od 908 do 1243 fg/m<sup>3</sup> PCDD/PCDF i było wyższe w sezonie zimowym, a średnia depozycja omawianych związków podczas deszczu wynosiła 527 pg/m<sup>2</sup> na dobę. Z kolei ROBSON I HARRAD, (2004) na podstawie badań prowadzonych w rejonie Birmingham (Wielka Brytania), podają wartości zanieczyszczenia powietrza związkami PCB na poziomie 256 pg/m<sup>3</sup> i w przeciwieństwie do pracy cytowanej wyżej, wartość ta rośnie wraz ze wzrostem temperatury tj. w miesiącach letnich, co spowodowane jest znaczną lotnością tych związków. Badania DIUNKER I BOUCHERTALL, (1989) wskazują, że kongenery mniej schlorowane obecne są w powietrzu atmosferycznym, natomiast te o wyższej zawartości atomów chloru obserwowane są w aerozolah i wodzie deszczowej. Dzieje się tak gdyż mono- i dichlorobifenyle, dzięki niskiej rozpuszczalności w wodzie nie są

wymywane wraz z deszczem, natomiast kongenery wyżej schlorowane dzięki adsorpcji na cząsteczkach zawieszonych w powietrzu łatwiej ulegają wymyciu.

Wykorzystywanie węgla jak materiału opałowego w domach jednorodzinnych zlokalizowanych w zlewni rzeki Sokołówki może przyczynić się do zwiększenia stężenia PCDD/PCDF w powietrzu atmosferycznym, które następnie, w wyniku depozycji suchej lub mokrej mogą dostać się do ekosystemu wodnego. Jak podaje GROCHOWALSKI, (2008) komin pieca domowego emituje ok. 100 ng PCDD/PCDF w 1 m<sup>3</sup>, co przy średniej emisji dobowej ok. 100 m<sup>3</sup>, daje emisję ok. 10 µg. Wg U.S. EPA emisja PCDD/PCDF z tego źródła w USA w latach 2002-2004 przekroczyła 600 g TEQ/rok, co stanowiło 60% całkowitej emisji omawianych związków do atmosfery.

Ze względu na gwałtowny wzrost sprzedaży samochodów osobowych w ostatnich latach, które mogą generować od 1-218 pg TEQ/N m<sup>3</sup> PCDD/PCDF uważa się, iż to one są odpowiedzialne za część zanieczyszczeń omawianymi związkami (MARKLUND, 1990; GEUEKE I IN., 1999; RYAN I GULLET, 2000). Spaliny samochodowe mogą zawierać PCDD i PCDF w granicach od 6,5 do 14,5 pg TEQ/N m<sup>3</sup>, z dominującą frakcją kongenerów wysoko-schlorowanych (głównie 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/DF i OCDD/DF) oraz wyższym udziałem PCDF (KIM I IN., 2003). Jak podaje U.S. EPA stężenie sumy PCDD i PCDF w spalinach silnikowych samochodu jadącego z prędkością 50 km/godz. nie powinno być wyższe niż 218 pg TEQ/N m<sup>3</sup> (U.S. EPA, 1994) i wg badań przeprowadzonych przez HAGENMAIER I IN., (1990) oraz GEURKE I IN., (1999) limit ten nie jest przekraczany.

W przypadku prób osadów dennych pobieranych z miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce udział PCDF w ogólnym stężeniu PCDD/PCDF był niewielki, z wyjątkiem zbiornika SJG, gdzie wyniósł niecałe 60%. Przy czym tendencja do zmienności wzdłuż kaskady zbiorników od znacznego udziału kongenerów mniej schlorowanych na stanowisku SJG (głównie TeCDD i PeCDD, których udział wahał się w granicach 10-13%) na rzecz kongenerów bardziej schlorowanych (HpCDD i OCDF, których wartości wzrastały odpowiednio od 10,95 i 6,35% do 35,82% i 28,76% ogólnego stężenia PCDF) dominujących na dwóch ostatnich stanowiskach tj. SZT i SZP mogą wskazywać na dopływ zanieczyszczeń pochodzących ze spalin samochodowych. Dodatkowe analizy wody pobranej w lipcu 2008 z rzeki Sokołówki, na dwóch stanowiskach tj. powyżej zbiornika SJG i poniżej zbiornika SJD (są to stanowiska usytuowane przy ruchliwej ulicy Zgierskiej) wykazały stężenia sumy PCDD i PCDF,



wynoszące odpowiednio 0,88 i 12,53 pg/l, przy czym na stanowisku pierwszym otrzymana wartość była w 100% generowana przez stężenie silnie toksycznego kongeneru 2,3,7,8-TCDD, natomiast stanowisko poniżej zbiornika SJD charakteryzowało się bardziej zróżnicowanym składem, jednakże z przewagą udziału kongeneru 1,2,3,7,8,9-HxCDD (szczegóły na Rys. 39 i w Załączniku 8).

Dane te dowodzą, że bezpośrednia bliskość szlaków komunikacyjnych i cieków wodnych może generować zanieczyszczenie wód związkami PCDD i PCDF, przy czym należy wziąć pod uwagę fakt, iż PCDD i PCDF analizowano w próbach przefiltrowanej uprzednio wody (szczegóły w rozdz. Materiały i metody), co oznacza, iż związki zaadsorbowane na cząsteczkach zawieszanej materii organicznej oraz zakumulowane przez organizmy wodne (np. fito- i zooplankton) nie zostały uwzględnione. Badania te będą kontynuowane i uzupełnione o stężenia PCDD i PCDF w próbach zawieszanej materii organicznej oraz fitoplanktonu.

#### **5.1.2. Zróżnicowanie PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych wzdłuż kaskady miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce**

##### **Transport hydrauliczny**

Tendencja do wzrostu stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomu toksyczności prób w końcowych ogniwach kaskady miejskich zbiorników małej retencji tj. zbiorniku SZT i SZP (szczegóły na Rys. 29 i 31 oraz w Załączniku 2) może być efektem transportu hydraulicznego omawianych związków wzdłuż kontinuum zbiorników a następnie ich depozycji na końcu systemu.

Ze względu na fakt, iż urbanizacja prowadzi do zaburzeń hydrologicznych i geomorfologicznych wzdłuż strumieni, sprzyja w efekcie, przyspieszonemu odpływowi wody, materii oraz substancji organicznych (takich jak PCDD/PCDF i dl-PCB) w dół rzeki (WALKER I IN., 1999; FOSTER I IN., 2000; JARTUN I IN., 2008). Jak już zostało wspomniane w podrozdz. 5.1. Dyskusji, w celu spowolnienia tego procesu konstruuje się małe budowle hydrotechniczne takie jak kaskada zbiorników zaporowych (przykładem jest kaskada miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce), które dzięki zwolnieniu przepływu oraz zwiększeniu ilości zawieszanej w wodzie materii organicznej sprzyjają sedymentacji i depozycji zanieczyszczeń w postaci osadów dennych (KRISHNAPPAN I MARSALEK, 2002). Jednakże, należy podkreślić, iż system usytuowanych wzdłuż kontinuum rzecznych zbiorników, połączonych ze sobą

w postaci kaskady (takich jak kaskada miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce), podlega znacznym wahaniom poziomowi i przepływu wody związanych z nawałnymi opadami deszczu. W efekcie, w czasie tego typu zjawisk atmosferycznych, zbiorniki te mogą pełnić funkcję źródła uwalniającego zanieczyszczenia ze zdeponowanych uprzednio osadów poprzez procesy resuspensji i redystrybucji (LARRSON I IN., 1998; ZENG I IN., 1999; BERGLUND I IN., 2001). W wyniku takiego procesu dochodzi do wymywania zanieczyszczeń ze zbiorników położonych w górnej części kaskady, tj. SJG i SJD, i ich depozycji w zbiornikach zlokalizowanych na końcu systemu (SZP). Podobne wyniki uzyskali SAPOZHNIKOVA I IN., (2005) na podstawie badań Dniestru (Mołdawia). Autorzy podają, że próby pobierane w dolnej części rzeki charakteryzowały się istotnie wyższymi wartościami stężeń PCB w porównaniu do prób pobieranych w odcinku górnym. Podobną tendencję stwierdziła HILSCHEROVA I IN., (2003) na rzece Tittabawassee w USA oraz KOH I IN., (2004) na rzece Hyeongsan w Korei. Dodatkowo, SAPOZHNIKOVA I IN., (2005) zanotowali wzrost stężenia PCB-81 i PEL (*ang.* Probable Effects Level, poziom prawdopodobnego wystąpienia skutków) w próbach pobieranych wzdłuż biegu rzeki. Ponadto badania prowadzone na sześciu stanowiskach usytuowanych wzdłuż rzeki Hyeongsan (Korea), wykazały wzrost stężenia kongenerów *non-ortho* i *mono-ortho* PCB na stanowiskach w dole rzeki z 12 do 4500 ng/kg s.m. (QI I IN., 1999).

W przypadku zbiorników usytuowanych wzdłuż biegu rzeki Sokołówki, również zauważano wzrost stężenia zarówno kongeneru PCB-81 od 1,13 ng/kg s.m. w zbiorniku usytuowanym na początku kaskady tj. SJG do 47,55 ng/kg s.m. w zbiorniku usytuowanym na końcu kaskady, tj. SZP. Wyjątkiem był nowo-wybudowany zbiornik SZZ, w którym zanotowano niższe stężenie PCB-81 w porównaniu do zbiornika go poprzedzającego. Podobną sytuację zanotowano dla sumy kongenerów *non-ortho* PCB (szczegóły w Załączniku 2).

Również, w ramach cotygodniowego monitoringu rzeki Sokołówki obejmującego analizę parametrów fizyko-chemicznych i biologicznych w latach 2006, 2007 i 2008, zanotowano przestrzenny rozkład wyników (SKOWRON, 2008AB; SKOWRON I IZYDORCZYK, 2008). Przy czym najwyższe średnie roczne wartości przewodności elektrolitycznej (będącej miarą ilości jonów i innych substancji rozpuszczonych w wodzie) dochodzące do 953  $\mu\text{S}/\text{cm}$  w roku 2006, 733  $\mu\text{S}/\text{cm}$  w roku 2007 oraz 754  $\mu\text{S}/\text{cm}$  w roku 2008 zanotowano dla zbiornika usytuowanego na końcu



kaskady tj. SZP, podczas gdy pozostałe posiadały te wartości w zakresie od 578 do 672  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Dodatkowo zawartość ogólnej, organicznej i zawieszanej materii cząsteczkowej w wodzie, na której mogą osadzać się i wraz z nią sedymentować związki PCDD i PCDF i dl-PCB, charakteryzowała się wyższymi wartościami w zbiornikach SZT i SZP (SKOWRON, 2008AB; SKOWRON I IZYDORCZYK, 2008).

Również wiek zbiorników, wśród których wyróżniamy ponad 100-letnie, zasobne w zdeponowaną materię organiczną (SJG, SJD oraz SZP), i nowe, wybudowane w na przełomie ostatnich 5 lat, o niższej zasobności w materię organiczną (SZZ i SZT), może generować różnice uzyskanych wyników (szczegóły na Rys. 28 i w Załącznik 1). Jak wynika z danych wielu badaczy, osady denne zasobne w materię organiczną posiadają wyższe stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB, niż te gdzie zawartość materii jest niższa (BROWNAWELL I FARRINGTON, 1985; BAKER I IN., 1986; BERNER, 1995; PEDERSEN, 1995; CAMACHO-IBAR I IN., 1996; PIERARD I IN., 1996). W osadach dennych zbiorników usytuowanych wzdłuż rzeki Sokołówki najwyższą zawartość materii organicznej zanotowano na stanowiskach SJG (4,33%-20,55%), SJD (3,78%-32,98%) i SZP (7,75%-16,64%). W tych samych zbiornikach uzyskano wyższe stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB, wynoszące odpowiednio: 265,93; 233,65 i 11351,26 ng/kg s.m. Wyjątkiem był zbiornik SZT, w którym pomimo niskiej zawartości materii organicznej (2,58%-6,77%) zanotowano wysokie stężenie sumy PCDD, PCDF i dl-PCB (1376,16 ng/kg s.m.). Jednakże usytuowane tego zbiornika w końcowym odcinku kaskady (co zostało omówione wyżej) może determinować wyższy zanotowany poziom zanieczyszczenia jego osadów.

Na podstawie przedstawionej powyżej dyskusji uzyskanych stężeń PCDD i PCDF i dl-PCB, ich możliwych źródeł oraz rozkładu przestrzennego wzdłuż kaskady miejskich zbiorników zaporowych, można wnosić, iż połączenie źródeł historycznych (przemysł włókienniczy) oraz teraźniejszych (zanieczyszczenia bytowe i spływ powierzchniowy) oraz na tle charakterystyki geomorfologicznej i hydrologicznej rzeki Sokołówki (uregulowanie brzegów i dna rzeki i związana z tym zmienność przepływów oraz regulujące ten proces konstrukcje hydrotechniczne) stanowi podstawę dla zrozumienia i interpretacji uzyskanych wyników.

### **5.1.3. Sezonowa zmienność stężenia PCDD/PCDF i dl-PCB w miejskich zbiornikach małej retencji na rzece Sokołówce**

Sezonowa zmienność stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych jest wypadkową takich czynników jak: (1) dopływ zanieczyszczeń chloroorganicznych i stopień ich schlorowania, (2) parametry fizyczne (temperatura, dostępność światła, pH, przewodność elektrolityczna) i (3) biologiczne (obecność mikroorganizmów zdolnych degradować omawiane związki) oraz (4) warunki hydrologiczne występujące w danym ekosystemie. Wszystkie w/w czynniki determinują stopień transformacji biologicznej i fizycznej PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych wpływając na ich sezonową zmienność.

#### **Wpływ intensywności spływu powierzchniowego i depozycji atmosferycznej na sezonową zmienność stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych miejskich zbiornikach małej retencji na rzece Sokołówce**

Dane literaturowe dotyczące sezonowych zmian stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB są bardzo ograniczone i skupiają się raczej na analizie zmienności sezonowej omawianych związków w wodzie. W pracy CAILLEAUD I IN., (2007) wykazano, iż stężenia PCB w próbach wody są wyższe podczas zimy oraz w czasie letnich okresów wysokich stanów wód. Z kolei najniższe wartości otrzymano dla prób pobieranych w okresach niżówek. Tym samym, można wnosić, iż zanieczyszczenia wymywane z atmosfery i spłukiwane z powierzchni zlewni podczas opadów a następnie wnoszone do wód, są głównym czynnikiem determinującym stopień zanieczyszczenia ekosystemów wodnych. Zanieczyszczenia te dostają się do wody w formie silnie rozcieńczonej i jako takie są transportowane wzdłuż cieku, by następnie podczas okresów niskich stanów wód (lato) ulec sedymentacji i depozycji w osadach dennych. Być może taki właśnie mechanizm jest odpowiedzialny za sezonowy rozkład stężeń PCDD/PCDF w osadach dennych w kaskadzie miejskich zbiorników małej retencji, z wyższymi wartościami w okresie jesiennym w trzech pierwszych zbiornikach kaskady tj. SJG, SJD oraz SZZ (szczegóły na Rys. 32 i w Załączniku 4). Przemawia również za tym fakt letniej akumulacji znacznych ilości związków PCDD/PCDF na liściach drzew, krzewów oraz na powierzchni gleby, które następnie w okresie nawalnych deszczy (okres lipca i sierpnia; szczegóły w podrozdz. 2.2.2 Terenu badań) zostają wymywane i wnoszone do ekosystemu wodnego (KIRCHNER I IN., 2006). Należy przy tym zaznaczyć, iż zbiorniki SJG i SJD usytuowane są w Parku im. A. Mickiewicza

i jako jedyne spośród całej kaskady otoczone są na całej długości zadrzewieniami.

Z kolei wyższe wartości PCDD/PCDF w okresie wiosennym na dwóch ostatnich stanowiskach (szczegóły na Rys. 32 i w Załączniku 4) mogą być wynikiem wymywania osadów ze zbiorników usytuowanych w górze kaskady i ich transportu w dół systemu podczas okresów wysokich stanów wód spowodowanych zimowo-wiosennymi okresami ulewnych deszczy i roztopów. Również średnie stężenia dl-PCB wyższe w sezonie wiosennym (szczegóły na Rys. 32 i w Załączniku 4) we wszystkich badanych zbiornikach sugerują znaczny dopływ wód i ścieków deszczowych i roztopowych w okresie zimowo-wiosennym zanieczyszczonych związkami dl-PCB.

Otrzymane wyniki potwierdzają badania zawartości związków chloroorganicznych w śniegu i wodzie roztopowej prowadzone przez HERBERT I IN., (2006). Badania te wykazały, że śnieg pełni funkcję źródła związków chloroorganicznych, które uwolnione w czasie roztopów dodatkowo zanieczyszczają środowisko wodne. Potwierdzeniem tego są wcześniejsze badania KAWAMURA I KAPLAN, (1986) oraz GREGOR I IN., (1995). Należy tutaj podkreślić, o czym wspomniano w poprzednim rozdziale, że w okresie zimowym wzrastają stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w powietrzu atmosferycznym, generowane przez spalanie węgla w piecach domowych a niższa temperatura powietrza przyspiesza depozycję omawianych związków na powierzchni ziemi. Jak podają LOHMANN I JONES, (1998) stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w powietrzu atmosferycznym podczas zimy może być od 4 do 8 razy wyższe niż w okresie letnim. Dodatkowo tempo procesu fotolizy (szczegóły niżej) zmniejsza się w okresie zimowym i wczesnowiosennym, co związane jest z niskim nasłonecznieniem i krótszym czasem ekspozycji (LOHMANN I JONES, 1998). Również cotygodniowe badania jakości wód rzeki Sokołówki wskazują na wyższe wartości przewodności elektrolitycznej i zawartości zawieszonej materii cząsteczkowej (ogólnej, organicznej i mineralnej) w okresie zimowo-wiosennym (SKOWRON, 2008AB; SKOWRON I IZYDORCZYK, 2008). Potwierdza to tezę o wzbogacaniu ekosystemu rzeki znacznymi ilościami zanieczyszczeń poprzez wody roztopowe i deszczowe. Procesowi temu sprzyja brak bariery w postaci roślinności.

**Wpływ dynamiki związków biogennych na sezonową zmienność stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych miejskich zbiornikach małej retencji na rzece Sokołówce**

Rozpatrując sezonowe zmiany stężenia i toksyczności badanych związków należy również uwzględnić rolę substancji biogennych, a co z tym związane statusu troficznego, badanych zbiorników. Jak podaje ROESSINK I IN., (2008) wzrost zawartości zarówno substancji biogennych jak i związków chloroorganicznych w wodzie, może wywoływać efekty, których nie jesteśmy stanie przewidzieć na podstawie analizy każdego z nich osobno. Dlatego też dyskusja otrzymanych wyników stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB powinna uwzględniać interakcje pomiędzy nimi a zawartością nutrientów w zbiornikach i ich sezonową dynamiką. ROESSINK I IN., (2008) wyróżnili 4 możliwe typy interakcji pomiędzy mikro-zanieczyszczeniami a statusem troficznym ekosystemu wodnego: I) akumulacja mikro-zanieczyszczeń przez biomasę, II) wpływ na transport i krążenie zanieczyszczeń pomiędzy wodą, biomasą a osadami dennymi, III) interakcje bezpośrednie i IV) interakcje pośrednie.

Z I typem interakcji mamy do czynienia wówczas, gdy mikro-zanieczyszczenia są akumulowane przez lub adsorbowane na organizmach wodnych, np. fitoplanktonie. Dochodzi wówczas do zmniejszenia stężenia mikro-zanieczyszczeń w wodzie na rzecz wzrostu stężenia w organizmach wodnych. Efektem tego jest czasowe „oczyszczenie” wody w czasie gwałtownego wzrostu np. fitoplanktonu i mniejsza depozycja mikro-zanieczyszczeń w osadach dennych.

Typ II z kolei, występuje wówczas, gdy intensywny wzrost fitoplanktonu zostaje zahamowany poprzez wykorzystanie zasobów tlenu lub zmniejszenie temperatury wody, czego konsekwencją jest masowe obumieranie komórek i ich sedymentacja oraz depozycja wraz z zakumulowanymi lub zaadsorbowanymi mikro-zanieczyszczeniami w osadach dennych. Mechanizm ten jest najprawdopodobniej odpowiedzialny za wyższe stężenia PCDD i PCDF w osadach dennych w okresie jesiennym w zbiornikach SJG, SJD i SZZ (szczegóły na Rys. 32 i w Załączniku 4). Potwierdzeniem mogą być badania BERGLUND I IN., (2001) prowadzone na 19 szwedzkich jeziorach o różnym statusie troficznym, oraz prace KOWALEWSKIEJ, (1999) i KOWALEWSKIEJ I IN., (2003) prowadzone w dorzeczu rzeki Odry i basenie Morza Bałtyckiego. Dodatkowo, jak podaje KOWALEWSKA, (1999) i KOWALEWSKA I IN., (2003) akumulacja mikro-zanieczyszczeń takich jak PCB czy PCDD i PCDF jest wprost proporcjonalnie zależna od zawartości lipidów w komórkach fitoplanktonu, a ta, z kolei, wzrasta w miarę

zmniejszania się zapasów fosforu w wodzie. W efekcie intensywny wzrost fitoplanktonu i wykorzystanie przez niego dostępnego w wodzie fosforu w okresie lata prowadzi do zwiększania zapasów tłuszczu w komórkach fitoplanktonu i wzrostu akumulacji związków lipofilnych takich jak PCDD, PCDF i dl-PCB. W tym miejscu należy podkreślić, iż badane zbiorniki charakteryzowały się III - V klasą czystości wody pod względem stężenia chlorofilu *a*, z maksymalnymi wartościami notowanymi w sezonie lipiec-sierpień. Pod względem zawartości fosforu całkowitego jakość wody w zbiornikach odpowiadała II – V klasie czystości, przy czym najwyższe wartości notowano w okresie lata i wczesnej jesieni (SKOWRON, 2008AB; SKOWRON I IZYDORCZYK, 2008).

Typ III interakcji określa wrażliwość ekosystemu na mikro-zanieczyszczenia, przy czym zauważano, że ekosystemy oligotroficzne, charakteryzujące się niskim stężeniem substancji biogennych oraz niewielką zawartością fitoplanktonu, są ok. 2-3 krotnie bardziej wrażliwe na zanieczyszczenia insektycydami niż ekosystemy eutroficzne, bogate w biogeny i fitoplankton (PIETRAS I IN., 2005).

Typ IV występuje na poziomie interakcji pomiędzy poszczególnymi organizmami. Przykładem może być tutaj akceleracja symptomów eutrofizacji w postaci zakwitów sinicowych poprzez dopływ mikro-zanieczyszczeń redukujących biomasę filtratorów (np. *Daphnia* sp.) lub makrofitów (ROESSINK I IN., 2008).

#### **Wpływ transformacji biologicznej i fizyko-chemicznej na sezonową zmienność stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych miejskich zbiornikach małej retencji na rzece Sokołówce**

Oprócz w/w mechanizmów mogących wpływać na sezonowe różnice stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB, należy również wspomnieć o roli transformacji (degradacji) biologicznej oraz fizyko-chemicznej omawianych związków.

Transformacja biologiczna możliwa jest dzięki wytwarzaniu przez mikroorganizmy odpowiednich enzymów modyfikujących formy bardziej toksyczne do mniej toksycznych. Prowadzona jest przez mikroorganizmy wykorzystujące dany związek jako źródło węgla i energii (wówczas proces taki nazywamy mineralizacją). W przypadku gdy mikroorganizmy potrzebują dodatkowego źródła węgla, transformacja danego związku do form mniej toksycznych zachodzi jako proces konkurencyjny (wówczas proces taki nazywamy ko-metabolizmem) (BROWN I IN., 1987AB; BEURKNES I IN., 1995; BORJA I IN., 2005; FIELD I SIERRA-ALVAREZ, 2008). Transformacja biologiczna może zachodzić w dwojaki sposób obejmując procesy

beztlenowe (anaerobowe) i tlenowe (aerobowe). Przy czym należy podkreślić, iż biodegradacji anaerobowej podlegają głównie związki wysoko schlorowane, natomiast aerobowej nisko schlorowane. Stąd, całkowitą eliminację danego związku ze środowiska można osiągnąć poprzez sekwencyjne wykorzystanie obu procesów (BEURKNES I IN., 1995; BORJA I IN., 2005).

### ***Transformacja anaerobowa (beztlenowa)***

Transformacja anaerobowa zachodzi w warunkach zmniejszonej zawartości tlenu, przez co mikroorganizmy bytujące w tym środowisku wykorzystują proces dehalogenacji redukcyjnej, podczas którego związki PCDD, PCDF oraz dl-PCB służą jako akceptory elektronów. W czasie tego procesu atom chloru w cząsteczce PCDD, PCDF oraz dl-PCB zastępowany jest atomem wodoru. Tempo tego procesu zależne jest przede wszystkim od dostępności węgla, obecności i ilości donorów elektronowych oraz obecności konkurencyjnych akceptorów elektronowych.

Pierwszym przykładem biotransformacji anaerobowej w środowisku naturalnym była degradacja związków PCB w osadach dennych rzeki Hudson i Jeziora Silver w USA. Zauważono wówczas wzrost udziału mniej schlorowanych kongenerów PCB kosztem zmniejszenia zawartości kongenerów wysoko schlorowanych (BROWN I IN., 1987AB). Potwierdziły to późniejsze badania MASTER I IN., (2002), którzy wykazali, że wiele technicznych preparatów PCB może być efektywnie degradowanych w warunkach limitacji tlenowej, np. Aroclor był degradowany w tempie 3 µg Cl/g osadu dennego w ciągu tygodnia. BOYLE I IN., (1992) wykazali, że degradacja Arocloru 1242 przez rodzaje bakterii: *Comomonas testosteroni*, *Rhodococcus rhodococcus* i *Pseudomonas putica* spowodowała ubytek PCB odpowiednio o 13,8%, 19,1% i 24,6%.

Również w przypadku PCDD/PCDF istnieją dane literaturowe potwierdzające wykorzystanie procesu redukcyjnej dehalogenacji w celu usunięcia bardziej schlorowanych kongenerów 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDD i 1,2,4,6,7PeCDF ze środowiska, przy czym produktami procesu dehalogenacji były kongenery TCDD i TCDF (ADRIAENES I GRBIC-GALIC, 1994), a do głównych mikroorganizmów zdolnych do efektywnej degradacji tych związków należały przede wszystkim bakterie z rodzaju *Dehalococcoides* (BUNGIE I IN., 2001; 2003; FENNELL I IN., 2004). Również eksperymenty z wykorzystaniem OCDD (8 atomów chloru) o stężeniu 5,3 ml/l zaaplikowanego na próbę osadu, wykazały, iż po 7 miesiącach kongener ten został rozłożony do form zawierających zaledwie od 1 do 3 atomów chloru



(BARKOVSKII I ADRIAENS, 1996; 1998).

### ***Transformacja aerobowa (tlenowa)***

W przeciwieństwie do wyżej omówionego procesu anaerobowego, transformacja aerobowa zachodzi w środowisku zasobnym w tlen i polega na wykorzystaniu przez mikroorganizmy cząsteczek bifenyli, mono- i dichlorobifenyli, a w przypadku PCDD/DF mono- i di-CDD/DF jako źródła węgla i energii. Należy tutaj zaznaczyć, iż w ok. 90% przypadków proces ten zachodzi jako ko-metabolizm, co oznacza, iż oprócz wymienionych w/w związków mikroorganizmy potrzebują również innego, dodatkowego źródła węgla.

Pierwsze badania nad aerobową biodegradacją omawianych substancji pochodzą roku 1973, kiedy to AHMED I FOCHT, (1973) udokumentowali rozkład przez bakterie z rodzaju *Achmobacter* sp., cząsteczek bifenyli i monochlorobifenyli do kwasu benzoowego. Następnie w pracy FURUKAWA I IN., (1978) wykazano, że bakterie rodzaju *Acinetobacter* sp. i *Alcaligenes* sp. są zdolne do adsorpcji przez ścianę komórkową 2,5,2'-trichlorobifenyli, a następnie usuwania jego produktów przemiany materii poza komórkę. Kolejne badania dowiodły, że również komercyjne produkty zawierające PCB są efektywnie degradowane przez mikroorganizmy: np. w roku 1979, CLARK I IN., (1979) udowodnili zdolność bakterii *Alcaligenes denitrificans* i *A. odorans* do rozkładu Arochloru 1242. Nowsze badania np. NOVAKOVA I IN., (2002) potwierdziły wyżej opisane wyniki. Należy przy tym zaznaczyć, iż optymalne warunki do biodegradacji aerobowej zachodziły w przypadku dodania do mieszaniny PCB pewnych ilości bifenyli nieschlorowanych oraz dodatkowego źródła węgla w postaci sacharozy, agaru lub aminokwasów. Natomiast hamowanie tego procesu zachodziło po dodaniu glicerolu i pirogronianu.

Również w przypadku PCDD i PCDF istnieją dane literaturowe potwierdzające aerobową biodegradację tych związków, przy czym tempo tego procesu wzrasta w miarę spadku schlorowania PCDD i PCDF (PARSONS I STORMS, 1989; WILKES I IN., 1996; SCHREINER I IN., 1997; KEIM I IN., 1999; DU I IN., 2001). Tym samym np. cząsteczki zawierające 5 i więcej atomów chloru nie są podatne na działanie mikroorganizmów aerobowych. Obecnie wyizolowano wiele szczepów bakterii zdolnych do biodegradacji nisko schlorowanych związków PCDD/PCDF w warunkach tlenowych. Należą do nich np. *Rhodococcus opacus* SAO101, *Beijerinckia* sp. B8/36, *Pseudomonas veronii* PH-03, *Pseudomonas* sp. HH69, CA10, EE41, *Bacillus megaterium*

AL4V, *Sphingomonas* sp. RW1 i HL7 i wiele innych (KLECKA I GIBSON, 1980; WILKES I IN., 1996; DU I IN., 2001; KIMURA I URUSHIGAWA, 2001; HONG I IN., 2004; SULISTYANINGDYAH I IN., 2004). Podobnie jak to miało miejsce w przypadku PCB, w celu podniesienia tempa tego procesu należy wprowadzić dodatkowe źródło węgla, poprzez np. dodanie niewielkiej ilości niepodstawionej dibenzo-*para*-dioksyny (HONG I IN., 2002), bifenyli (PARSONS I IN., 1998), karbazolu (HABE I IN., 2002), o-dichlorobenzenu (DU I IN., 2001) czy też kwasu benzoesowego lub 3-metoksybenzoesowego (PARSONS I STORMS, 1989). Istnieją również dane dowodzące, iż konsorcja bakterii aerobowych są zdolne do wykorzystywania PCDD i PCDF jako jedyne źródła węgla i energii. Przykładem są tu szczepy bakterii *Sphingomonas* sp. RW1 zdolne do degradacji 4CDF oraz *Pseudomonas veronii* PH-03 utylizujące 1-CDD i 2-CDD (ARFMANN I IN., 1997; HONG I IN., 2004).

Dodatkowo należy wspomnieć o grzybach, które podobnie jak bakterie są zdolne do degradacji PCDD/PCDF w warunkach aerobowych, w procesie zarówno mineralizacji jak i ko-metabolizmu. Grzyby te wykorzystują enzym – peroksydazę ligninową lub peroksydazę manganową do utlenienia cząsteczki danego związku. Pierwszym opisanym przypadkiem biodegradacji aerobowej z wykorzystaniem grzybów jest praca BUMPUS I IN., (1985) w której autorzy dokumentują mineralizację [ $^{14}\text{C}$ ]2,3,7,8-TCDD do  $^{14}\text{CO}_2$  przez grzyby *Phanerochaete chrysosporium* w ciągu 30 dni. Również *P. chrysosporium* z powodzeniem były wykorzystywane do degradacji 2,7-DCDD (VALLI I IN., 1992). Należy również wspomnieć, iż aktywność biodegradacyjna grzybów nie ogranicza się tylko do kongenerów mniej schlorowanych. Istnieją dowody, że *P. chrysosporium* jest zdolny do usunięcia 34% i 48% mieszaniny kongenerów zawierających od 5 do 8 atomów chloru w cząsteczce w okresie odpowiednio 7 i 14 dni (TAKADA I IN., 1996)

### **Degradacja fizyko-chemiczna**

Istnieje również podział uwzględniający fizyko-chemiczną degradację omawianych związków, jednakże ze względu na ograniczenia wynikające z wykorzystania tego rodzaju procesów w środowisku naturalnym, w pracy omówiona zostanie jedynie degradacja fotochemiczna. Także ten typ degradacji zależy od takich czynników jak stopień schlorowania związku i pozycja atomów chloru w cząsteczce a także medium, w którym dany związek się znajduje. Po raz pierwszy proces fotolizy związków chloroorganicznych zaobserwowano przy wykorzystaniu lamp rtęciowych



o długości fali 254 nm (ultrafiolet) (RUZO I IN., 1974). Następnie wykorzystywano lampy imitujące światło słoneczne, co również potwierdziło degradację związków chłoorganicznych, przy czym kongenery wysoko schlorowane ulegały degradacji szybciej niż nisko schlorowane, np. ekspozycja mieszaniny PCB na działanie światła o długości fali 310 nm spowodowała redukcję 70% kongenerów zawierających 4 atomy chloru, 96% kongenerów zawierających 6 atomów chloru i 99% kongenerów zawierających 8 atomów chloru (RUZO I IN., 1974; BUNCE I IN., 1978). Jednocześnie BUNCE I IN., (1978) stwierdzili, że redukcja PCB w środowisku naturalnym postępuje w tempie 10 do 1000 g/km<sup>2</sup>/rok, a w płytkich jeziorach co najmniej jeden atom chloru jest usuwany w wyniku tego procesu w ciągu roku. Z kolei ZEPP I IN., (1981) zanotowali zwiększenie tempa fotolizy w akwenach o dużej ilości kwasów humusowych i zawieszanej materii cząsteczkowej.

W przypadku zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce procesy zarówno biologicznej jak i fotochemicznej degradacji mogą mieć pewien wpływ na ogólny poziom notowanych stężeń. Widać to w przypadku kongeneru PCB-77 (4Cl), PCB-81 (4Cl) PCB-126 (5Cl), PCB-118 (5Cl), PCB-123 (5Cl) i PCB-189 (7Cl), których stężenia w okresie jesiennym uległy zmniejszeniu w porównaniu do wartości notowanych podczas wiosny (szczegóły na Rys. 35 i w Załączniku 20). Możliwe, iż jednym z mechanizmów zmniejszenia tego stężenia, obok wcześniej opisanych procesów zwiększonej dostawy PCB wraz ze ściekami roztopowymi i deszczowymi w okresie zimowo-wiosennym, jest dehalogenacja w warunkach beztlenowych oraz degradacja fotochemiczna. Zwłaszcza fakt deficytów tlenowych występujących cyklicznie podczas miesięcy letnich (SKOWRON 2008AB; SKOWRON I IZYDORCZYK, 2008) oraz zwiększenia tempa fotolizy związków chłoorganicznych wraz ze zwiększeniem ilości zawieszanej materii cząsteczkowej może być wytłumaczeniem otrzymanych wyników (ZEPP I IN., 1981).

Z kolei w przypadku zmniejszenia stężenia kongenerów PCDD i PCDF, głównie OCDD, proces redukcyjnej dehalogenacji czy też fotodegradacji, wydaje się być mechanizmem o marginalnym znaczeniu w porównaniu do opisanych w rozdziale wcześniejszym źródłach tego kongeneru np. dopływu ścieków bytowych czy też spływu powierzchniowego. Przemawia za tym również skład procentowy badanych związków. Jak to zostało opisane w rozdziale poprzednim, profile związków PCDD/PCDF oraz dl-PCB mogą być użytecznym mechanizmem determinacji źródeł zanieczyszczenia.

Udział procentowy poszczególnych kongenerów PCDD pomiędzy sezonem wiosennym i jesiennym nie różnił się znacząco. Jedynie pierwszy zbiornik SJG charakteryzował się zmniejszeniem udziału kongeneru OCDD na rzecz 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. Może to świadczyć o biodegradacji OCDD do 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD w warunkach beztlenowych panujących podczas okresu letniego (SKOWRON, 2008AB; SKOWRON I IZYDORCZYK, 2008). Jednakże bardziej racjonalne wydaje się być wyjaśnienie, iż za sezonowe zmiany stężeń PCDD/PCDF i dl-PCB w głównej mierze odpowiedzialne są sezonowe zmiany dopływu tych zanieczyszczeń ze zlewni. Przykładem mogą być np. zmiany zawartości kongeneru OCDF, którego głównym źródłem są spaliny samochodowe (szczegóły w podrozdz. 5.1.1. Dyskusji). Stąd fluktuacje natężenia ruchu samochodowego mogą wpływać na sezonową zmienność OCDF.

Na zmniejszenie stężenia omawianych związków może również wpływać letnia aktywność organizmów bentosowych oraz roślinności wodnej w zbiornikach. Jak podaje ROESSINK I IN., (2008) roślinność wodna determinuje zwiększoną zawartość organizmów bentosowych w osadach, co w efekcie zmniejsza o 25% stężenie labilnych form PCB w ekosystemie.

## **5.2. ZBIORNIKI ZAPOROWE O ROLNICZO-LEŚNYM CHARAKTERZE ZLEWNI**

### **5.2.1. Stężenia, źródła i zróżnicowanie przestrzenne PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiorników o rolniczo-leśnym charakterze zlewni**

Przeprowadzone we współpracy z IMP im. Nofera badania wskazują na zróżnicowanie przestrzenne stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB wzdłuż zbiorników: Włocławskiego, Jeziorsko i Sulejowskiego. Łącznie 60% prób wykazywało wyższe stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w dolnej części zbiorników. Jednakże, w wyniku przemnożenia uzyskanych stężeń poszczególnych kongenerów przez odpowiadające im współczynniki toksyczności (TEF) zanotowano, iż 67% prób charakteryzowało się wyższą wartością poziomu toksyczności w części środkowej badanych zbiorników.

Ponadto zanotowano zróżnicowanie sumy PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomu toksyczności prób pomiędzy zbiornikami z najwyższymi wartościami w Zbiorniku Włocławskim, średnimi w Zbiorniku Jeziorsko i najniższymi w Zbiorniku Barycz i Zbiorniku Sulejowskim (Tabela 15).

Uzyskane dane skłaniają do podjęcia dyskusji nad możliwymi czynnikami determinującymi zmienność uzyskanych wyników zarówno pomiędzy zbiornikami jak i na poszczególnych stanowiskach w obrębie danego zbiornika.

Zanotowane stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w omawianych zbiornikach na tle wartości prezentowanych przez innych autorów przedstawiono w Tabeli 15.

**Tabela 15.** Porównanie stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomu toksyczności prób osadów dennych zbiorników zaporowych o rolniczo-leśnym charakterze zlewni.

Kraj	Miejsce	Związek/poziom toksyczności	Zanotowane stężenia	Literatura
USA	Rzeka Tittabawassee	Σ PCDD Σ PCDF	59 - 120 ng/kg s.m. 2400 - 53600 ng/kg s.m.	HILSCHEROVA I IN., 2003
USA	Jezioro Kentucky	Σ PCDD/PCDF Σ dl-PCB	120-2400 ng/kg s.m. 580-1300 ng/kg s.m.	LOGANATHAN I IN., 2008
Korea	Zatoka Masan Bay	Σ PCDD/PCDF	102 - 6493 ng/kg s.m.	IM I IN., 2002
Polska	Zbiornik Włocławski (Brwilno)	Σ PCDD Σ PCDF Σ dl-PCB Poziom toksyczności	1154 ng/kg s.m. 77,41 ng/kg s.m. 164 ng/kg s.m. 10,45 ng TEQ/kg s.m.	NIEMIRYCZ I IN., 2003
Polska	Zbiornik Włocławski	Σ PCDD	444,56 - 676,21 ng/kg s.m. *	URBANIAK M.
		Σ PCDF	70,73 - 88,65 ng/kg s.m. *	
		Σ dl-PCB	150,78 - 592,27 ng/kg s.m. *	
		Poziom toksyczności	8,83 - 11,58 ng TEQ/kg s.m. *	
	Zbiornik Jezioro	Σ PCDD	231,54 - 489,45 ng/kg s.m. *	
		Σ PCDF	28,68 - 37,86 ng/kg s.m. *	
		Σ dl-PCB	220,06 - 546,69 ng/kg s.m. *	
		Poziom toksyczności	3,40 7,34 ng TEQ/kg s.m. *	
	Zbiornik Sulejowski	Σ PCDD	153,63 - 274,95 ng/kg s.m. *	
		Σ PCDF	13,49 - 38,88 ng/kg s.m. *	
		Σ dl-PCB	26,17 - 73,69 ng/kg s.m. *	
		Poziom toksyczności	0,73 - 3,07 ng TEQ/kg s.m. *	
	Zbiornik Barycz	Σ PCDD	123,01 - 216,56 ng/kg s.m. **	
		Σ PCDF	8,21 - 16,93 ng/kg s.m. **	
		Σ dl-PCB	29,89 - 759,64 ng/kg s.m. **	
		Poziom toksyczności	0,33 - 2,10 ng TEQ/kg s.m. **	

\* wartości średnie z poszczególnych stanowisk poboru prób w obrębie danego zbiornika

\*\* wartości średnie z okresu wiosny i jesieni

Porównując powyższe dane, zwłaszcza wartości stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB dla Zbiornika Włocławskiego (przekrój Brwilno) prezentowane przez NIEMIRYCZ I IN., (2003) z danymi prezentowanymi w niniejszej pracy można stwierdzić, iż jedynie wartości średniej sumy PCDD odbiegają od stężenia prezentowanego przez w/w autorów, pozostałe wartości są zbliżone. Dodatkowo można zauważyć przestrzenny rozkład zanieczyszczeń w osadach z najwyższymi wartościami w przekroju w Brwilnie, następnie na stanowisku W1 i najniższymi na stanowisku W2 (szczegóły na Rys. 47 i w Załączniku 9), co może potwierdzać, iż ośrodek miejsko-przemysłowy jakim jest Płock generuje znaczne ilości omawianych związków do wód i osadów Zbiornika Włocławskiego.

We wszystkich analizowanych zbiornikach odnotowano, podobnie jak w przypadku osadów ze zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce (szczegóły w podrozdz. 5.1.1 Dyskusji), wysoki udział kongeneru OCDD wahający się w granicach 80-90% PCDD. Stąd można wnosić, iż wspomniane zbiorniki otrzymują nieoczyszczone lub niewystarczająco oczyszczone ścieki (HAGENMAIER I IN., 1992;

RAPPE I IN., 1994; STEWART I IN., 1995; RAPPE I IN., 1998; ELJARRAT I IN., 1999; DUDZIŃSKA, 2002AB; DUDZIŃSKA I CZERWIŃSKI, 2002; DUDZIŃSKA 2003; DUDZIŃSKA I CZERWIŃSKI, 2003; ELJARAT I IN., 2003; DUDZIŃSKA, 2004; DUDZIŃSKA I IN., 2004; DUDZIŃSKA, 2005; DUDZIŃSKA I IN., 2008).

Drugą tezę wyjaśniającą wysoki udział OCDD jest depozycja atmosferyczna (CZUCZWA I HITES, 1986). W danych ROSSINI I IN., (2001; 2005) oraz BETTIOL I IN., (2006) roczna depozycja PCDD/PCDF w zlewni Porto Marghera o powierzchni 314 km<sup>2</sup> wyniosła 7 g, natomiast PCB 449 g. Na podstawie powyższych publikacji, można stwierdzić, iż część zanieczyszczeń w w/w zbiornikach jest pochodzenia atmosferycznego. Udział ten jest wyższy w zlewniach zurbanizowanych i może dochodzić do 25 g PCDD/PCDF (ROSSINI I IN., 2005), stąd zbiorniki posiadające w swojej zlewni tereny silnie zurbanizowane i/lub przemysłowe (np. Zbiornik Włocławski i Jeziorsko) mogą charakteryzować się wyższym udziałem zanieczyszczeń z tego źródła.

### ***Zbiornik Włocławski***

W przypadku Zbiornika Włocławskiego, stwierdzone stężenia PCDD i PCDF i dl-PCB w osadach dennych (szczegóły w Tabeli 15 i Załączniku 11) są najprawdopodobniej efektem akumulacji tych związków niesionych wraz z wodami Wisły. W tym miejscu należy podkreślić, iż zlewnia Wisły zbiera wody z silnie uprzemysłowionych i zurbanizowanych terenów Górnego Śląska (szczegóły w podrozdz. 2.5.1. Terenu badań) i aglomeracji warszawskiej oraz Płocka, obejmując tym samym 15 miast, każde o liczbie mieszkańców przekraczającej 100 000. Zwłaszcza zanieczyszczenia z Płocka, jednego z najbardziej uprzemysłowionych miast Polski, w którym funkcjonują takie zakłady jak PKN Orlen, PERN, Naftoremont czy też Mostostal Płock, mogą determinować wyższe wartości PCDD i PCDF w próbach osadów ze stanowiska W1 (<http://pl.wikipedia.org/wiki/P%C5%82ock>).

Ponadto, przepływowy charakter zbiornika wpływa na zmniejszenie tempa sedymentacji. Efektem tego jest wyższy stopień zanieczyszczenia związkami PCDD i PCDF na stanowisku W1, charakteryzującym się zwolnionym przepływem spowodowanym większą szerokością zbiornika w tym miejscu w porównaniu do stanowiska W2 (szczegóły w podrozdz. 2.3.2 Terenu badań). Jednocześnie wykorzystanie turystyczne i rekreacyjne obszaru wokół stanowiska W1 pozwala sądzić, iż istnieją tam punktowe zrzuty zanieczyszczeń bytowych, generujące wyższe wartości

PCDD i PCDF w osadach dennych.

Z kolei stężenia dl-PCB, wyższe na stanowisku W2, mogą wynikać z bliskości największego miasta i ośrodka przemysłowego na Kujawach, jakim jest Włocławek i funkcjonujących na jego obszarze zakładów, wśród których wymienić można m.in.: Anwil S.A. (dawniej *Zakłady Azotowe Włocławek*), Kujawską Fabrykę Farb i Lakierów Nobiles, Firmę W. Lewandowski – Fabrykę Papieru we Włocławku, oraz nieistniejące już Zakłady Celulozowo-Papiernicze im. Juliana Marchlewskiego i zakłady produkcyjne Ursus (<http://pl.wikipedia.org/wiki/W%C5%82oc%C5%82awek>).

### ***Zbiornik Sulejowski***

W przypadku Zbiornika Sulejowskiego, usytuowanego na rzece Pilicy, w zlewni o charakterze rolniczym (60%) oraz leśnym (25,3%), wartości stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB były znacznie niższe w porównaniu do wcześniej omawianego Zbiornika Włocławskiego (szczegóły w Tabeli 15, Załączniku 11 i 17), co może wskazywać na determinującą rolę zagospodarowania zlewni rzeki poniżej zbiornika, charakteryzującej się brakiem dużych ośrodków przemysłowych i miejskich. Dodatkowo rozpatrując uzyskane wartości PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach Zbiornika Sulejowskiego, należy podkreślić wpływ filtratorów bentosowych, jakimi są m.in. racicznice zmienne (*Dreissena polymorpha*) na dynamikę omawianych związków (WOJTAL, 1999). Jak podaje CHO I IN., (2004) racicznice mogą oddziaływać na stężenia mikro-zanieczyszczeń w osadach w dwojaki sposób: poprzez bioakumulację w tkankach oraz biodepozycję wraz z fekaliami w osadach. Również BRUNER, (1994) podaje, że organizmy te ze względu na dużą zdolność do bioakumulacji oraz ich znaczne zagęszczenie wpływają na krążenie mikro-zanieczyszczeń w ekosystemie zbiornika. Badania prowadzone na wybrzeżu Bałtyku wykazały, iż również omułki jadalne (*Mytilus edulis*) mogą wpływać na redepozycję PCB w ekosystemie na poziomie 50% (BJORK I IN., 2000). CHO I IN., (2004) stwierdzili, iż racicznice filtrowały od 46 do 90% komórek fitoplanktonu zanieczyszczonych PCB, z czego 45-78% dostawało się w postaci fekaliiów do osadów a 15-35% było kumulowanych w tkankach. Ponadto THOMPSON I IN., (1999), stwierdzili, iż opisywane mięczaki posiadały wyższe stężenia PCB niż osady w których żyły. Być może ten mechanizm jest odpowiedzialny za niskie stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB notowane w Zbiorniku Sulejowskim.

Również rozkład przestrzenny sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w Zbiorniku Sulejowskim przedstawiał się odmiennie, z wyższymi wartościami notowanymi na

stanowiskach usytuowanych w dole zbiornika tj. S2 i S3 (odpowiednio 387,51 i 250,32 ng/kg s.m.) i niższymi w części górnej zbiornika (S1) (208,93 ng/kg s.m.). Również zawartość materii organicznej była najniższa na stanowisku S1 (4,32% - 5,94%) i wzrastała w kierunku tamy, z najwyższą wartością na stanowisku S3 (7,04% - 8,73%) (szczegóły na Rys. 57 i w Załączniku 1). Przyczyną takiego stanu może być długi czas retencji wody (42 dni), co sprzyja sedimentacji zawieszonej materii cząsteczkowej w części dolnej zbiornika, jak również, podobnie jak to miało miejsce w przypadku Zbiornika Włocławskiego na stanowisku W1, wykorzystaniem turystyczno-rekreacyjnym okolic Bronisławowa (S2) i zatoki Tresty (S3). Dodatkowo, ujęcie brzegowe wody ze Zbiornika Sulejowskiego z pompownią I-szego stopnia i wstępną stacją dezynfekcji wody dozującą  $\text{ClO}_2$ , które funkcjonowało do 2004 roku, mogło wpłynąć na zwiększenie stężenia omawianych związków w osadach dennych na omawianym stanowisku. Przyczyną mogło być cofanie chlorowanej wody ze stacji pomp z powrotem do zbiornika (ZWIK, Łódź, B. Rzerzycha – informacja ustana).

Wyższe stężenie omawianych związków w dolnym odcinku Zbiornika Sulejowskiego może być również spowodowane przeważającymi wiatrami z kierunku zachodniego spychającymi masy wody wraz z zawieszoną materią organiczną, w tym głównie fitoplanktonem, w kierunku ujęcia wody w Bronisławowie (S2) lub w kierunku tamy (S3). Zjawisko to zaobserwowano podczas cotygodniowego monitoringu zbiornika i kumulacji dużych ilości zakwitów sinicowych w okolicach w/w stanowisk (IZYDORCZYK I TARCZYŃSKA, 2005; JURCZAK, 2006). Więcej informacji na ten temat w podrozdziale 5.1.3. Dyskusji.

### ***Zbiornik Jeziorsko***

Zbiornik Jeziorsko, charakteryzujący się podobnym zagospodarowaniem zlewni jak Zbiornik Sulejowski (szczegóły w Tabeli 8), posiadał o 2-krotnie wyższe stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach (szczegóły w Tabeli 15 i Załączniku 13 i 17). Wytlumaczeniem tego może być fakt lokalizacji w zlewni Warty powyżej Zbiornika Jeziorsko dwóch ośrodków miejskich o liczbie mieszkańców powyżej 100 000, co może determinować wyższy stopień zanieczyszczenia wód Warty związkami PCDD, PCDF i dl-PCB. Dodatkowo, znaczne ilości zanieczyszczeń wprowadzanych bezpośrednio do zbiornika wraz z wodami rzeki Pichny, odprowadzającymi częściowo oczyszczone ścieki (oczyszczalnia biologiczna) ze Zduńskiej Woli - miasta charakteryzującego się prężnym przemysłem odzieżowym i włókienniczym oraz zakładami przetwórstwa



owocowo-warzywnego (<http://www.zdunskawola.pl>), może dodatkowo wpływać na wzrost stężenia omawianych związków w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko w porównaniu do Zbiornika Sulejowskiego. Zwłaszcza zanieczyszczenia pochodzące z zakładów włókienniczych i odzieżowych, m.in., Fabryki Wyrobów Frotowych i Kocowych "Zwoltex" S.A., Zakładu Przemysłu Dziewiarskiego "Wola" oraz Ferax - producenta rajstop Gatta, w których stosowane są różnego rodzaju barwniki, mogą wpływać na znaczne zwiększenie stężenia omawianych związków w osadach dennych (GIHR I IN., 1991; LEXEN I IN., 1993; ALLOCK I JONES, 1997; BOSTIAN I IN., 2004) (szczegóły w podrozdz. 5.1.2. Dyskusji).

Rzeka Pichna uchodzi do Zbiornika Jeziorsko w jego środkowej części, w okolicy miejscowości Pęczniew. W tym miejscu należy podkreślić, iż w miejscowości tej znajdują się stawy hodowlane ryb, zasilane wodami pochodzącymi z przepływającej rzeki Pichny. W efekcie zanieczyszczenia deponowane w osadach wspomnianych stawów rybnych wraz z resztkami paszy (mączki rybnej), są następnie w wyniku żerowania ryb unoszone i wnoszone wraz z wodami rzeki Pichny do Zbiornika Jeziorsko. Krajowe badania zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w mączkach rybnych wskazały, iż 95% prób przekroczyło określone przepisami limity. Poziom toksyczności tych prób wahał się od 1,25 do 3,66 ng TEQ/kg (LIZAK I IN., 2005; PISKORSK-PLISZCZYŃSKA I IN., 2008). Stąd, karmienie hodowlanych ryb paszą na bazie mączki rybnej może wpływać na zanieczyszczenie wód i osadów dennych zbiornika Jeziorsko.

Jak wynika z powyższych rozważań na wielkość i rozkład zanieczyszczenia związkami PCDD, PCDF i dl-PCB osadów dennych, wpływ ma szereg czynników. Jako najważniejsze wymienić należy:

- 1) zagospodarowanie terenu zlewni determinujące wielkość dopływu zanieczyszczeń wraz z wodami rzek;
- 2) warunki hydrologiczne panujące w zbiornikach tj. wielkość przepływu (największa w Zbiorniku Włocławskim, najmniejsza w Zbiorniku Sulejowskim; szczegóły w rozdz. Teren badań, Tabela 8);
- 3) czas retencji wody w zbiornikach (brak w Zbiorniku Włocławskim, najdłuższy w Zbiorniku Sulejowskim), wpływający na stopień akumulacji zanieczyszczeń w osadach;
- 4) punktowe źródła zanieczyszczeń (takie jak ośrodki rekreacyjne czy stawy rybne).



### **5.2.2. Sezonowa zmienność stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiorników o rolniczo-leśnym charakterze zlewni**

Jak już zostało wspomniane w podrozdziale 5.1.3. Dyskusji, sezonowa zmienność PCDD, PCDF i dl-PCB jest zależna od wielu czynników. Duże zbiorniki zaporowe są bardziej odporne na zmiany parametrów fizycznych tj. zmiany temperatury, pH czy przewodności elektrolitycznej, również zmiany dostępności światła słonecznego nie są tak gwałtowne jak w przypadku małych i płytkich zbiorników miejskich. W efekcie jednym z najważniejszych czynników determinujących sezonową zmienność PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych takich zbiorników jest dopływ zanieczyszczeń ze zlewni oraz warunki hydrologiczne w rzece i zbiorniku.

#### **Wpływ intensywności spływu powierzchniowego i depozycji atmosferycznej na sezonową zmienność stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiorników o rolniczo-leśnym charakterze zlewni**

W przypadku badanych zbiorników Włocławskiego, Jeziorsko, Sulejowskiego i Baryczy wyższe stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB (łącznie 69% prób) oraz poziomu toksyczności (łącznie 61% prób) zanotowano w próbach pobieranych w okresie wiosennym. Przyczyną takiego stanu, jak już wspomniano w podrozdz. 5.2.1. Dyskusji, może być zwiększony transport zanieczyszczeń obszarowych ze zlewni rzeki powyżej zbiornika w okresie zimowo-wiosennym. Potwierdzeniem tego jest praca WAGNER I ZALEWSKI, (2000) w której autorzy podają, iż zwiększony spływ powierzchniowy wywołany topnieniem pokrywy śnieżnej oraz niskim tempem ewapotranspiracji powoduje wyższą dostawę nutrientów do zbiornika zaporowego w okresie wiosennym. Z kolei wykorzystanie zlewni w głównym stopniu rolniczo (np. grunty orne) sprzyja spłukiwaniu zdeponowanych w glebie środków ochrony roślin będących prekursorami PCDD, PCDF i dl-PCB bądź też zawierających pewne ilości tych związków (WASIELA I IN., 1999). Proces ten zachodzi intensywniej w glebach nieporośniętych roślinnością, stąd zimowo-wiosenna stagnacja sprzyja intensywniejszemu spłukiwaniu zanieczyszczeń. W efekcie (jak już wspomniano w podrozdz. 5.2.1. Dyskusji) intensyfikacja spływu powierzchniowego oraz zwiększenie przepływu wody w rzece wydaje się być jednym z czynników warunkujących sezonowe różnice zanieczyszczenia osadów dennych. Potwierdzeniem tego są badania KOWALEWSKIEJ I IN., (2003) prowadzone na rzece Odrze przed i po

powodzi w roku 1997. Badania te wykazały, iż przepływ wody w rzece zwiększył się wówczas 6-krotnie, co drastycznie zredukowało jakość wody poprzez zwiększenie ilości zawieszanej materii organicznej oraz mikro-zanieczyszczeń.

**Wpływ filtratorów bentosowych na sezonową zmienność stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiorników o rolniczo-leśnym charakterze zlewni**

Pewną rolę w sezonowej zmienności PCDD, PCDF i dl-PCB mogą odgrywać filtratory bentosowe, takie jak racicznica zmienna (*Dreissena polymorpha*), które wpływają na redystrybucję zanieczyszczeń pomiędzy wodą a osadami (proces ten został opisany w rozdziale 5.2.1. Dyskusji). Duże zagęszczenie koloni racicznic obserwuje się w Zbiorniku Sulejowskim, zwłaszcza na stanowisku S2 (Bronisławów) i S3 (Tresta) (WOJTAL, 1999). Sezonowe zmiany zawartości lipidów oraz wielkości kolonii racicznic mogą wpływać na zmiany alokacji omawianych związków. Jak podaje BURNER, (1994) zawartość lipidów w tkankach racicznic determinuje tempo bioakumulacji substancji hydrofobowych, do których należą PCDD, PCDF i dl-PCB. Zawartość lipidów u racicznic może spaść o ok. 50% w sezonie wiosennym, co sprzyja zwiększonej depozycji omawianych związków w osadach (w postaci fekaliiów). Z kolei podczas miesięcy letnich, gdy rośnie zawartość lipidów związana z intensywnym żerowaniem tych organizmów, podnosi się również tempo bioakumulacji. W efekcie w sezonie letnim organizmy te zdolne są do zakumulowania nawet 30% mikro-zanieczyszczeń z pożywienia (THOMPSON I IN., 1999; CHO I IN., 2004).

Ponadto, większy stopień zanieczyszczenia osadów Zbiornika Sulejowskiego na stanowisku S3 (przy tamie) w okresie jesieni może być efektem letniej aktywności ośrodków rekreacyjno-wypoczynkowych, a także adsorpcji i akumulacji związków PCDD, PCDF i dl-PCB przez komórki fitoplanktonu i w konsekwencji ich depozycji w osadach dennych (szczegóły podrozdz. 5.2.1. Dyskusji) (KOWALEWSKA, 1999; KOWALEWSKA I IN., 2003).

Także osady Zbiornika Jeziorsko charakteryzowały się wyższym stopniem zanieczyszczenia w okresie jesiennym (szczegóły na Rys. 54 i w Załączniku 1). Wytlumaczeniem tego może być wykorzystanie turystyczne i rekreacyjne zbiornika w okresie lata.

Z kolei w przypadku Zbiornika Barycz zanotowano wyższe wartości PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomu toksyczności prób w okresie wiosny. Przyczyną tego może być redukcja stężenia omawianych związków przez makrofity porastające górną

odcinek tego zbiornika. Jak to zostało wspomniane w podrozdz. 5.1.3 Dyskusji, makrofity wpływają na zwiększenie ilości organizmów bentosowych, w których tkankach mogą akumulować się znaczne ilości PCDD, PCDF i dl-PCB.

### **5.3. WPŁYW FORM INTENSYWNOŚCI UŻYTKOWANIA ZLEWNI NA STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB ORAZ POZIOM TOKSYCZNOŚCI PRÓB OSADÓW DENNYCH**

Proces urbanizacji nasila się w ostatnich latach, jednakże z punktu widzenia wpływu tego nowo powstałego zurbanizowanego ekosystemu na losy, dystrybucję i stężenia substancji chemicznych wiemy bardzo mało. W miastach koncentruje się większość materiałów, produktów oraz dóbr pochodzących z różnych rejonów kraju i świata, determinując w ten sposób funkcję terenów zurbanizowanych jako źródła uwalniającego do otaczającego środowiska ogromną ilość substancji chemicznych (HORSTMANN I MCLACHLAN, 1995; CRUNKILTON I DEVITA, 1997). Dodatkowo (jak już wspomniano w podrozdz. 5.1. Dyskusji) tereny zurbanizowane charakteryzują się dużym uszczelnieniem powierzchni zlewni, minimalnym stopniem pokrycia terenu zielenią oraz zmianą reżimu hydrologicznego na bardziej dynamiczny, co przyspiesza spływ powierzchniowy i zwiększa ładunek zanieczyszczeń dostających się do ekosystemów wodnych (PRIEMER I DIAMOND, 2002). Tym samym tereny zurbanizowane pełnią funkcję punktowego źródła zanieczyszczeń, które następnie są transportowane na średnie i długie dystanse (PREMIER I DIAMOND, 2002).

Z kolei obszary rolnicze generują duże ilości zanieczyszczeń wprowadzanych doń podczas nawożenia i oprysków (LIN I IN., 2005; KOBASIĆ I IN., 2008). W efekcie zanieczyszczona gleba staje się długookresowym źródłem uwalniającym PCDD, PCDF i dl-PCB do wód gruntowych, a następnie m.in. wód rzecznych. Jak podaje KOBASIĆ I IN., (2008) odcieki wód z gleby zanieczyszczonej PCB mogą zawierać od 500 do 2600 ng PCB w litrze wody.

Stąd, charakter zlewni (zurbanizowana lub rolniczo-leśna) może w znaczący sposób determinować zakres notowanych stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB w zbiornikach zaporowych. Dzieje się tak głównie ze względu na duży stosunek powierzchni zlewni rzeki powyżej zbiornika do powierzchni samego zbiornika, co warunkuje znaczny udział zanieczyszczeń pochodzących z terenów lądowych (szczegóły w podrozdz. 1.6. Wstępu) (SCHINDLER, 1971; ENGSTROM, 1987; SCHINDLER I IN., 1992). Stąd wielu badaczy wiąże stopień użytkowania zlewni (głównie jej zurbanizowania) ze stopniem zanieczyszczenia zbiornika, wskazując analizy pokrycia zlewni jako praktyczne narzędzie badania jakości ekosystemu zbiornika (PAUL I IN., 2002; STRAYER I IN., 2003; HALE I IN., 2004; VAN SICKLE I IN., 2004). Przykładem mogą tu być notowane w latach 90-tych poziomy zanieczyszczeń organicznych w wodach jezior oraz tkankach okoni -

silnie zależne od procentowego pokrycia zlewni terenami zurbanizowanymi, przemysłowymi i rezydencjalnymi (SCHINDLER I IN., 1995; COMELEO I IN., 1996). Wg powyższych badań, najwyższe stężenia PCB zanotowano w próbach pobranych z silnie zurbanizowanej i uprzemysłowionej zlewni (zlewnia rzeki Upper Patapsco, USA). Jednocześnie, próby pochodzące ze zlewni charakteryzującej się znacznie niższym stopniem urbanizacji oraz wyższym stopniem lesistości (zlewnia rzeki Back, Kanada), posiadały najniższy poziom zanieczyszczeń, co pozwala stwierdzić, iż środowiskowa i ekologiczna kondycja ekosystemu jest silnie zależna od form użytkowania oraz pokrycia terenu zlewni. Późniejsze badania BLACK I IN., (2000) potwierdziły tezę o korelacji pomiędzy zagospodarowaniem zlewni a poziomem zanieczyszczenia rzek.

Również w badaniach prezentowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej, można stwierdzić, iż najwyższe stężenia i poziomy toksyczności prób notowano w zbiornikach o silnych wpływach antropogenicznych. Dotyczy to głównie zbiorników na rzece Sokołówce (w których średnie stężenie sumy PCDD, PCDF i dl-PCB oraz średni poziom toksyczności prób wynoszą 1376,16 ng/kg s.m. dla i 2,38 ng TEQ/kg s.m. dla SZT oraz 11351,26 ng/kg s.m. i 18,89 ng TEQ/kg s.m. dla SZP) położonych w zlewni o najwyższym wskaźniku pokrycia terenu obszarami zurbanizowanymi (od 47% w środkowej części zlewni do 60% w górnej części zlewni). Również w Zbiorniku Włocławskim położonym w zlewni rolniczej (65%), jednak z dużym wpływem silnie uprzemysłowionych terenów Górnego Śląska, aglomeracji warszawskiej, Płocka i innych, które stanowią prawie 12500 km<sup>2</sup> powierzchni zlewni (szczegóły na Rys. 68 i 69 i w Załącznikach 2 i 9) zanotowano wysokie średnie stężenie sumy PCDD, PCDF i dl-PCB i poziomu toksyczności wynoszące odpowiednio 1011,60 ng/kg s.m i 10,20 ng TEQ/kg s.m.). Dodatkowo należy podkreślić iż, Zbiornik Włocławski jest jedynym zbiornikiem spiętrzającym wody Wisły od ujścia Soły i Przemszy, stąd znaczna część zanieczyszczeń niesionych wodami tej rzeki zostaje zatrzymana dopiero w tym zbiorniku.

Najniższe wartości PCDD, PCDF i dl-PCB zanotowano w próbach pobranych ze Zbiornika Sulejowskiego (średnie stężenie sumy PCDD, PCDF i dl-PCB i średni poziom toksyczności wynoszące odpowiednio 282,25 ng/kg s.m. oraz 1,73 ng TEQ/kg s.m.) charakteryzującego się przewagą terenów rolniczych (64%, co daje ponad 3000 km<sup>2</sup>) i leśnych (27%), oraz brakiem dużych ośrodków przemysłowych w zlewni Pilicy

powyżej zbiornika (9% powierzchni zlewni pokrywają tereny zurbanizowane co daje powierzchnię ok. 440 km<sup>2</sup>). Dla porównania w zlewni rzeki Warty powyżej Zbiornika Jeziorsko jest ok. 4-krotnie więcej terenów zurbanizowanych (60%, co daje 1287,3 km<sup>2</sup>) niż w przypadku zlewni Pilicy powyżej Zbiornika Sulejowskiego. Dodatkowo w zlewni rzeki Warty powyżej Zbiornika Jeziorsko zlokalizowane są dwa miasta o liczbie mieszkańców przekraczającej 100 000. W efekcie różnice te wpływają na wyższe zanotowane stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziom toksyczności prób pobranych ze Zbiornika Jeziorsko (odpowiednio 777,14 ng/kg s.m. dla średniej sumy PCDD, PCDF i dl-PCB oraz 5,37 ng TEQ/kg s.m. dla średniego poziomu toksyczności) (szczegóły na Rys. 68 i 69 oraz w Załącznikach 13, 17 i 21). Wyniki te świadczą o roli, jaką pełnią tereny zurbanizowane (ośrodki przemysłowe oraz miasta) w generowaniu zanieczyszczeń dostających się do ekosystemu rzeki i zbiornika zaporowego.

Z kolei stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziom toksyczności prób pobranych ze Zbiornika Barycz, usytuowanego w zlewni typowo rolniczej (63,2%, co daje 252 km<sup>2</sup>) z elementami zlewni leśnej (24,7%), charakteryzują się wartościami pośrednimi pomiędzy Zbiornikiem Jeziorsko i Sulejowskim (średnie stężenie sumy PCDD, PCDF i dl-PCB - 577,12 ng/kg s.m. i średni poziom toksyczności - 1,2 ng TEQ/kg s.m.) (szczegóły na Rys. 68 i 69 i w Załączniku 21). Świadczyć to może o zwiększonej dostawie związków PCDD, PCDF i dl-PCB w wyniku nawożenia przyległych do rzeki pól uprawnych nawozami zawierającymi pewne ilości omawianych związków (MAKLES I IN., 2001).

Liczni naukowcy podają, że również budowa zlewni może mieć decydujące znaczenie w wyjaśnieniu notowanych stężeń zanieczyszczeń. Przykładem tego są badania DONALD I IN., (1993), prowadzone na jeziorach Canadian Rocky Mountain nad dystrybucją toksafenu (związek wpisany obok PCDD, PCDF i PCB na listę najbardziej niebezpiecznych TZO, tzw. „parszywa dwunastka”). Jak wskazują autorzy, nachylenie oraz pokrycie zlewni roślinnością, jak również rodzaj gleb (słabe lub niewykształcone vs gleby dobrej jakości), w decydujący sposób wpływają na transport toksafenu do wód jezior, a tym samym na jego stężenia w osadach. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż spływ powierzchniowy może w znaczny sposób modyfikować dopływ zanieczyszczeń do ekosystemów wodnych, czego przykładem są badania JOHNSON I IN., (1988) w których spływ powierzchniowy generował od kilku do nawet 50% ogólnego

dopływu zanieczyszczeń do zbiorników. Również opady atmosferyczne odgrywają dużą rolę w transporcie mikro-zanieczyszczeń w zlewni. Zwłaszcza pokrywa śnieżna, deponująca znaczne ilości zanieczyszczeń podczas zimy, a następnie uwalniająca je w okresie roztopów, ma decydujący wpływ na stopień zanieczyszczenia wód (GREGOR I DAHL, 1990). Stąd, w kolejnych latach planuje się uzupełnić wyniki uzyskane w ramach niniejszej pracy o dane dotyczące budowy zlewni, w tym rodzaju gleb i stopnia przepuszczalności podłoża.

#### **5.4. WPLYW WIELKOŚCI ZLEWNI NA STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB ORAZ POZIOM TOKSYCZNOŚCI PRÓB OSADÓW DENNYCH.**

Jak zostało wspomniane w podrozdz. 1.6. Wstępu oraz 5.3. Dyskusji, wielkość zlewni może w znaczący sposób wpływać na ilość wprowadzanych do zbiornika zanieczyszczeń, głównie ze względu na duży stosunek powierzchni zlewni do powierzchni i pojemności zbiornika zaporowego. Tym samym zawartość PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych zbiorników odzwierciedla stan zanieczyszczenia zlewni w/w związkami związany z ich stosowaniem i odprowadzaniem do systemów rzecznych w wyniku spływu powierzchniowego i podpowierzchniowego.

Badania przedstawione w niniejszej pracy dowodzą, iż wyższe wartości omawianych związków obserwowano w próbach pobieranych ze zbiorników, które posiadają największą powierzchnię zlewni (szczegóły na Rys. 70 i 71). Dotyczy to zarówno zbiorników położonych w zlewni zurbanizowanej (SZT i SZP), jak i rolniczo-leśnej (Zbiornik Włocławski). Ponadto w przypadku zbiorników o rolniczo-leśnym charakterze zlewni zanotowano istotne statystycznie różnice średniego stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB jak również poziomu toksyczności pomiędzy badanymi zbiornikami (test ANOVA Rang Kruskala Wallisa,  $p < 0,05$ ). Wyniki te korespondują z danymi przedstawionymi przez innych autorów. KANNAN I IN., (2008) na podstawie badań prowadzonych w zlewni rzeki Saginaw w Michigan (USA), stwierdzili wzrost stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB w miarę zwiększania powierzchni zlewni, będącej rezultatem ujścia dopływów Tittabawssee, Shiawassee, Flint i Cass River, z maksymalnymi stężeniami notowanymi w Zatoce Saginaw. Badania RODZIEWICZ I IN., (2002) wykazały, że osady pobrane z rzeki Odry w Krośnie Odrzańskim (w dolinie środkowej Odry) zawierały 1,3 ng/g s.m. PCB (PCB wskaźnikowe: nr 52, 101, 118, 138, 153, 180, 189) podczas gdy w przyujściowych odcinkach Odry stężenie to wyniosło 190 ng/g s.m. Tezę o zależności stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB od wielkości zlewni potwierdzają również inne polskie prace (KOWALEWSKA I IN., 2003; KONIECZKA I IN., 2005).



### **5.5. WPŁYW CZASU RETENCJI WODY W ZBIORNIKU NA STĘŻENIA PCDD, PCDF I DL-PCB ORAZ POZIOM TOKSYCZNOŚCI PRÓB OSADÓW DENNYCH**

Zbiorniki zaporowe, ze względu na wyższe stężenie zawieszanej materii organicznej w porównaniu do wód rzek, podlegają silniejszym wpływom procesu sedimentacji (KOWALEWSKA I IN., 2003).

Proces ten jest tym szybszy im dłuższy czas wymiany wody w zbiorniku (czas retencji wody) lub większa ilość zawieszanej materii organicznej w dopływającej wodzie. Tym samym czas retencji jako jeden z czynników może wpływać na ilość zdeponowanej materii organicznej w postaci osadów dennych a tym samym stężenia zawartych w nich zanieczyszczeń.

W przypadku zależności średniego stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych pobranych ze zbiorników usytuowanych na rzece Sokołówce od czasu retencji wody zanotowano, iż najwyższe stężenia występowały w zbiornikach o najkrótszym czasie retencji tj. SZT (1,2 doby) i SZP (3,4 doby) wynosząc odpowiednio 1376,16 i 11351,26 ng/kg s.m. Pozostałe miejskie zbiorniki, o nieco wyższym czasie zatrzymania wody (od 3,9 do 8,7 doby) posiadały znacznie niższe średnie wartości sumy PCDD, PCDF i dl-PCB (od 182,65 do 265,93 ng/kg s.m.) (szczegóły na Rys. 72 i 73 i w Załączniku 2). Również zbiorniki: Włocławski, Jeziorsko, Sulejowski i Barycz charakteryzowały się wyższymi wartościami zarówno średniego stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB jak i wyższym poziomem toksyczności prób w miarę skracania czasu zatrzymania wody w zbiorniku (szczegóły na Rys. 72 i 73).

Wy tłumaczeniem otrzymanych wyników może być fakt, iż podczas wezbrań, zwłaszcza w ich początkowej fazie, niesiona jest wyższa ilość materii pochodzącej z gwałtownej erozji zlewni (WAGNER I ZALEWSKI, 2000). Jak podają KIEDRZYŃSKA I JÓŻWIK, (2006) koncentracja rumowiska unoszonego w rzece Pilicy podczas przepływu minimalnego kształtowała się na poziomie 0,60 mg/dm<sup>3</sup>, podczas gdy w okresie wezbrań rzeka niosła 63,3 mg/dm<sup>3</sup> rumowiska unoszonego. Podczas tego rodzaju zdarzeń hydrologicznych czas retencji wody w zbiorniku ulega skróceniu przy czym ładunek materii wnoszony wraz z wodami rzeki ulega zwiększeniu wpływając na wzrost miąższości osadów dennych. Potwierdzeniem tego są również badania TOMLINSON I IN., (1993), którzy oszacowali, iż do 80% materii organicznej w zbiornikach zaporowych ulega sedimentacji podczas pierwszych 72 godzin, co sugeruje, iż na

tempo sedimentacji w wyższym stopniu wpływa ilość materii organicznej wnoszonej do ekosystemu zbiornika zaporowego niż czas retencji wody w tymże zbiorniku. Można to zauważyć na przykładzie Zbiornika Włocławskiego, w którym od roku 2005 nie następuje retencja wody (wcześniej czas retencji wynosił 3,5 do 5,5 doby), jednakże duża ilość materii wnoszonej przez rzekę Wisłę, deponowanej w postaci osadów dennych, powoduje ciągłe wypływanie dna tego zbiornika.

Również małe ciekі na terenach miejskich podlegają dynamicznym zmianom zawartości zawiesiny w wodach, spowodowanym zmianami dostawy materii organicznej w okresach pogody suchej i mokrej. Jak podaje OSMULSKA-MRÓZ, (1986) zawartość zawiesiny ogólnej i węgla organicznego w wodach małej rzeki na terenie Warszawy wahała się odpowiednio od 0,0 do 79,8 g/m<sup>3</sup> oraz od 12,5 do 25,5 g/m<sup>3</sup> w czasie pogody suchej, podczas gdy w okresach wezbrań spowodowanych opadami atmosferycznymi wartości te wrastały do 1161,2 g/m<sup>3</sup> i 59 g.m<sup>3</sup>. Jednocześnie autorka podkreśliła, iż najwyższe stężenia notowano tuż po przejściu piku natężenia przepływu.

Dyskutując wyniki zależności stężeń omawianych związków od czasu retencji wody nie należy zapominać, iż zbiorniki te usytuowane są w pewnym kontinuum czasoprzestrzennym. W efekcie kumulacja znacznych ilości PCDD, PCDF i dl-PCB w końcowych ogniwach kaskady miejskich zbiorników zaporowych (SZT i SZP) jest wypadkową dopływu zanieczyszczeń ze zlewni, wielkości tej zlewni oraz dynamicznych warunków hydrologicznych jakim podlega miejski system rzeka-zbiornik.

W przypadku pozostałych zbiorników (Zbiornik Włocławski, Jeziorsko, Sulejowski, Barycz) wielkość zanieczyszczenia osadów dennych należy również rozpatrywać w kontekście wpływu takich jak czynników: wielkości rzeki i jej zlewni, stopnia przekształcenia zlewni, przepływu wody w rzece oraz punktowych zrzutów zanieczyszczeń a także zdolności ekosystemu rzeki do samooczyszczania.

Wszystkie w/w czynniki mogą wpływać w sposób bezpośredni i/lub pośredni na ostateczny rozmiar zanieczyszczenia osadów dennych. W efekcie niezmiernie trudno jest określić wpływ jednego wybranego parametru (w tym przypadku czasu retencji wody w zbiorniku) na ich jakość. Stąd, zagadnienie wpływu czasu retencji na stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych wymaga dalszych kompleksowych badań prowadzonych w gradiencie wielkości zlewni, zbiornika i form przekształcenia krajobrazu zlewni.

### **5.6. OSZACOWANIE STANU ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW DENNYCH BADANYCH ZBIORNIKÓW W ŚWIELE NORM PRAWNYCH**

Międzynarodowe działania mające na celu zmniejszenie zagrożenia ze strony PCDD, PCDF i PCB rozpoczęto w latach 70-tych XX wieku, w następstwie negatywnych skutków stosowania preparatów zawierających PCB (szczegóły w podrozdz. 1.5 Wstępu). Do pierwszych aktów prawnych z tego okresu należą Dyrektywy Rady Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej takie jak: Dyrektywa nr 76/403/EWG z 6 kwietnia 1976 roku i Dyrektywa nr 76/769/EWG z dnia 27 lipca 1976 roku, dotyczące usuwania, ograniczania sprzedaży i stosowania PCB.

Kolejnym aktem prawnym zasługującym na szczególną uwagę jest Konwencja Sztokholmska dotycząca trwałych zanieczyszczeń organicznych, w tym PCDD, PCDF i PCB. Stanowi ona podstawę na bazie, której tworzone są akty prawa międzynarodowego i krajowego dotyczące eksploatacji, transportu, emisji i unieszkodliwiania TZO, np. Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 roku, Dz.U. 01.62.628 oraz Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 26 września 2002 roku, Dz.U.02.173.1216.

Ogromne znaczenie w regulacji kwestii związanych z TZO ma także Protokół z Aarhus oraz Konwencja w sprawie Transgranicznego Zanieczyszczenia Powietrza na Dalekie Odległości (LRTAP). Pierwszy dokument zakazuje dalszej produkcji chlorowanych TZO, natomiast drugi obliuguje do raportowania danych dotyczących rocznej emisji zanieczyszczeń. Na mocny powyższych aktów w Polsce prowadzony jest obecnie Program Monitoringu i Oceny Przenoszenia Zanieczyszczeń na Dalekie Odległości (EMEP), a wyniki inwentaryzacji źródeł emisji PCDD/PCDF są zamieszczane na stronie internetowej UE. Dodatkowo na mocy podpisanego przez Polskę w maju 2003 Protokołu z Kijowa, przewiduje się tworzenie rejestrów uwalniania i przenoszenia zanieczyszczeń (*ang.* Pollution Release and Transfer Register, PPRTR).

Od roku 2000 Polskę obowiązuje również Dyrektywa 2000/76/EC określająca wymagania emisyjne dioksyn ze spalin emitowanych z procesów przemysłowych, w tym głównie ze spalarni odpadów, a od 18 września 2003 weszło w życie Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 sierpnia 2003 roku (Dz.U. 03.163.1584) określające standardy emisyjne w odniesieniu do procesów przemysłowych.

Oprócz aspektów emisji i uwalniania PCDD, PCDF i dl-PCB do środowiska prawodawstwo europejskie, a co z tym związane, również i polskie, przewiduje także

działania na rzecz kontroli omawianych związków w produktach żywnościowych. Zagadnienie to jest niezwykle istotne ze względu na fakt, że ponad 90% masy PCDD, PCDF i dl-PCB dostaje się do organizmu człowieka wraz z pożywieniem, a wg ustaleń WHO z 1998 roku tolerowana przez organizm dawka dzienna dioksyn przyjmowana wraz z pożywieniem (TDI) nie może przekroczyć 4 pg TEQ/kg masy ciała/dzień. Stąd w ostatnich latach powstało szereg norm prawnych regulujących dopuszczalne wartości stężenia omawianych związków w produktach spożywczych i paszach, w tym m.in. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 199/2006 z dnia 03 lutego 2006 roku; Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dn. 19 grudnia 2006 roku; Zalecenie Komisji (2004/705/WE) z dn. 11 października 2004 roku; Zalecenie Komisji (2006/794/WE) z dn. 12 listopada 2006 roku; Rozporządzenie Komisji (WE nr 69/2002 z dn. 26 lipca 2002 roku; Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2002/32/WE z dnia 7 maja 2002 roku; Dyrektywa Komisji 2006/13/WE z dnia 3 lutego 2006 roku.

Regulacje te dotyczą nie tylko dopuszczalnych poziomów omawianych substancji w środkach spożywczych i paszach, ale również determinują wykorzystanie określonych metod analitycznych, sposobu wyrażania wyników, wyposażenia laboratorium, kwalifikacji osób wykonujących oznaczenia oraz ilości prób wyznaczonych do monitorowania w poszczególnych krajach Unii Europejskiej. Rezultatem wdrożenia powyższych aktów prawnych jest konieczność stałego monitorowania stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB w żywności, co pozwoli ocenić narażenie ludności oraz określić stan zanieczyszczenia środowiska. Będzie to punktem wyjścia do działań mających na celu obniżenia stężeń PCDD, PDF i dl-PCB w otoczeniu człowieka.

Jak wynika z powyższych danych regulacje dotyczące PCDD, PCDF i dl-PCB odnoszą się głównie do zagadnień inwentaryzacji i redukcji emisji tychże związków z różnego rodzaju instalacji przemysłowych oraz określenia ich dopuszczalnych limitów w środkach spożywczych. Brak jest natomiast spójnych regulacji prawnych odnoszących się bezpośrednio do jakości środowiska naturalnego, a zwłaszcza osadów dennych. Jedynym aktem prawnym regulującym zagadnienie dopuszczalnych stężeń PCB w środowisku jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 roku (Dz. U. Nr. 63 poz. 634, z późn. zm.), zgodnie z którym suma stężeń 7 kongenerów wskaźnikowych (PCB: 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180) w glebach na obszarach zurbanizowanych, rolnych, leśnych, nieużytkach, a także na obszarach

chronionych nie powinna przekraczać wartości 20 ng/g s.m., a na terenach przemysłowych, komunikacyjnych i użytkach kopalnych limit ten wynosi 2000 ng/g s.m. Jednakże obecnie literatura zarówno światowa jak i krajowa skupia się na detekcji 7 kongenerów PCDD, 10 kongenerów PCDF oraz 12 kongenerów dl-PCB rekomendowanych do badań przez WHO (szczegóły w podrozdz. 1.5 Wstępu) i określaniu na ich podstawie poziomu toksyczności danej próby. Dodatkowo, wymóg monitoringu w/w kongenerów w ramach zarówno polskich jak i unijnych przepisów prawnych w spalinach, środkach spożywczych i paszach, winien być również spełniony w odniesieniu do jakości podstawowych komponentów środowiska naturalnego, w tym osadów dennych.

Obecnie, w celu oszacowania stopnia zanieczyszczenia osadów dennych zbiorników śladowodnych, coraz częściej stosuje się limity określone w Canadian Sediment Quality Guidelines ([www.ec.gc.ca/ceqgrcqe/English/Html/GAAG\\_DioxinsFuransSediment\\_e.cfm](http://www.ec.gc.ca/ceqgrcqe/English/Html/GAAG_DioxinsFuransSediment_e.cfm)). Powyższy dokument nie jest aktem prawnym jednakże z braku innych regulacji w tym zakresie liczni badacze odnoszą się do zapisów w nim zawartych. Dokument ten podaje górny limit poziomu toksyczności mierzonej jako iloczyn sumy PCDD i PCDF oraz ich współczynników toksyczności TEF wynoszący 0,85 ng TEQ/kg s.m, oraz określa poziom prawdopodobnego wystąpienia skutków PEL (*ang.* Probable Effect Level, również mierzony jako iloczyn sumy PCDD i PCDF oraz ich współczynników toksyczności TEF) równy 21,5 ng TEQ/kg s.m.

Jak wynika z danych zamieszczonych w podrozdz. 4.6. Wyników, tylko w trzech przypadkach został przekroczony poziom PEL ( 32,55 i 24,04 ng TEQ/kg s.m., odpowiednio wiosną i jesienią 2007 w zbiorniku SZP na rzece Sokołowce oraz 36,82 ng TEQ/kg s.m wiosną 2008 na stanowisku W1 w Zbiorniku Włocławskim roku). Natomiast większość prób (głównie prób ze zbiorników na rzece Sokołowce oraz zbiorników Włocławskiego i Jeziorsko) przekroczyła limit poziomu toksyczności określony w Canadian Sediment Quality Guidelines (szczegóły na Rys. 74). Potwierdza to tezę opisaną w podrozdziale 5.3 Dyskusji, iż głównym czynnikiem determinującym wysokie stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomu toksyczności prób osadów dennych zbiorników zaporowych jest wielkość i stopień urbanizacji zlewni.

### **5.7. MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PROCESÓW FITOTECHNOLOGICZNYH DLA POPRAWY JAKOŚCI ZABIORNIKÓW ZAPOROWYCH ZANIECZYSZCZONYCH PCDD, PCDF I DL-PCB**

W ciągu ostatnich kilku dekad zaistniała potrzeba rozwoju strategii remediacji *in-situ* terenów zanieczyszczonych Trwałymi Zanieczyszczeniami Organicznymi (GERHARDT I IN., 2009).

Wyróżnia się trzy główne kroki ku redukcji zanieczyszczeń w środowisku:

- identyfikacja zanieczyszczenia,
- ocena ryzyka,
- remediacja.

W niniejszej pracy dokonano zarówno identyfikacji zanieczyszczeń występujących w osadach dennych zbiorników zaporowych jak i oceny zagrożenia związanego z ich stężeniem poprzez określenie poziomu toksyczności prób na tle limitu Canadian Sediment Quality Guidelines.

Trzeci krok, tj. zastosowanie procesów remediacyjnych, powinien skupiać się na możliwościach wykorzystania i/lub wzmocnienia naturalnych właściwości ekosystemu dla redukcji notowanych stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB. W tym celu niezbędne jest poznanie możliwości aplikacji metod biologicznych dla ograniczenia dopływu oraz redukcji już istniejącego zanieczyszczenia omawianymi związkami.

Część metod biologicznej redukcji PCDD, PCDF i dl-PCB w środowisku naturalnym omówiono w podrozdziale 5.1.3. Dyskusji (Wpływ transformacji biologicznej i fizykochemicznej...). Jednakże obok transformacji biologicznej i fizykochemicznej, istnieją również metody fitotechnologicznej remediacji zanieczyszczeń środowiska.

#### **Fitoremediacja**

Fitoremediacja definiowana jest jako proces zastosowania organizmów wyższych, w tym organizmów tankowych, takich jak rośliny nasienne, w celu redukcji poziomu zanieczyszczenia środowiska naturalnego, głównie gleby. Obecnie proces ten wykorzystuje się również w celu remediacji wody, ścieków i osadów dennych (GERHARDT I IN., 2009).

Terminem fitoremediacja określa się następujące techniki wykorzystujące rośliny wyższe do oczyszczania matrycy środowiskowych ze związków organicznych:

- fitodegradacja,

- rizodegradacja,
- rizofiltracja,
- fitostabilizacja,
- fitowolatilizacja.

Techniki te są alternatywą i silną konkurencją wobec szeroko stosowanych metod fizycznej, fizykochemicznej, chemicznej i termicznej remediacji. Ich zaletą jest możliwość zastosowania *ex-situ* i *in-situ*, niskie nakłady inwestycyjne i koszty eksploatacyjne przy jednoczesnej skuteczności oraz nieinwazyjności wobec środowiska naturalnego (BUCZKOWSKI I IN., 2002; NEWMAN I REYNOLDS, 2004; GERHARD I IN., 2009). Z kolei głównym mankamentem jest długotrwałość procesu remediacji, oraz fakt iż wiele z technik bioremediacji jest nadal w fazie eksperymentalnej (BUCZKOWSKI I IN., 2002; NEWMAN I REYNOLDS, 2004; GERHARD I IN., 2009).

### ***Fitoremediacja gleb***

Genezą procesu fitoremediacji gleb były obserwacje tempa degradacji substancji organicznych na terenach porośniętych i nieporośniętych roślinnością. Na ich podstawie wysunięto tezę, iż pokrywa roślinna sprzyja degradacji w/w substancji. Obecnie liczne dane literaturowe wskazują na pozytywne efekty stosowania roślin wyższych w celu degradacji związków organicznych, np. SICILIANO I IN., (2003) podają, że wykorzystanie roślin do redukcji zanieczyszczeń zdeponowanych w glebie spowodowało spadek stężenia związków węglowodorowych o ok. 30% w ciągu 2 lat. Jednocześnie na glebie nie poddawanej procesowi fitodegradacji ubytek zanieczyszczeń był 2-krotnie niższy. NEDUNURI I IN., (2000) podają, iż len trwały (*Lolium annual*) spowodował spadek zanieczyszczenia gleby związkami aromatycznymi o 42%, natomiast trawa Św. Augustyna (*Stenotaphrum secundatum*) o 50% w ciągu 21 miesięcy. Pozytywne efekty zastosowania fitodegradacji (wykorzystanie kombinacji traw i nawozów) zauważono również w przypadku gleb zanieczyszczonych ropą naftową (ROBINSON I IN., 2002; WHITE I IN., 2006). Również BANKS I IN., (2003) potwierdzają skuteczność remediacji gleby zanieczyszczonej ropą naftową. Autorzy stosowali w tym celu sorgo cukrowe (*Sorghum bicolor*).

Omawiając zagadnienia fitoremediacji należy również wspomnieć o bioremediacji mikrobiologicznej (LEAHY I CORWELL, 1990), którą dokładnie omówiono w podrozdziale 5.1.3. Dyskusji (Wpływ transformacji biologicznej i fizykochemicznej...).



Badania prowadzone nad wykorzystaniem mikroorganizmów zdolnych do degradacji zanieczyszczeń chloroorganicznych prowadzi się od ponad 30 lat (HARMS I BOSMA, 1997; CHAUDHRY I IN., 2005), jednak do chwili obecnej naukowcy borykają się z problemem aplikacji wyizolowanych mikroorganizmów *in-situ*, gdyż często są one niezdolne do przystosowania się i konkutowania z mikroorganizmami naturalnie występującymi na terenach zanieczyszczonych. Spowodowane jest to głównie niezdolnością do wzrostu hodowlanych mikroorganizmów poniżej określonej głębokości, brakiem wystarczającej ilości azotu, fosforu i węgla w środowisku naturalnym, niską biodostępnością zanieczyszczeń oraz preferencyjnym wykorzystaniem związków węgla z substratów nietoksycznych zamiast toksycznych. Ważną rolę odgrywa także obecność zanieczyszczeń hamujących wzrost mikroorganizmów. Obecnie w celu uniknięcia tego rodzaju sytuacji podczas procesu remediacyjnego dodaje się do gleby naturalne analogi danego zanieczyszczenia, które stymulują rozwój szlaków degradacji mikro-zanieczyszczeń w komórkach mikroorganizmów (BRUNNER I IN., 1985; HOLDEN I FIRESTONE, 1997).

Mikroorganizmy pełnią również funkcje remediacyjne poprzez wydzielanie odpowiednich enzymów (np. peroksydaza, fosfataza, dioksygenaza, P450 monooksygenaza, dehalogenaza, nitrylaza i nitroreduktaza) uczestniczących w degradacji zanieczyszczeń organicznych. Enzymy takie można także znaleźć w roślinach, grzybach i bakteriach kolonizujących korzenie roślin. Skłoniło to do postawienia tezy o współdziałaniu roślin i mikroorganizmów w celu całkowitego rozkładu danego zanieczyszczenia (MACEK I IN., 1998; GRAMMS I IN., 1999; SUSARLA I IN., 2003; SINGER I IN., 2004; KUIPER I IN., 2004; CHAUDHRY I IN., 2005; YATEEM I IN., 2007). Proces ten nosi nazwę rizodegradacji i definiowany jest jako degradacja zanieczyszczeń w strefie korzeniowej roślin (ryzosferze).

Rizodegradacja jest jednym z najefektywniejszych procesów remediacyjnych. Dzieje się tak z względu na występujące w ryzosferze interakcje pomiędzy korzeniami roślinnymi, eksudatami korzeniowymi, glebą międzykorzeniową i mikroorganizmami zasiedlającymi tą strefę. Również fakt, iż do 40% cukrów, aminokwasów i innych substancji produkowanych w wyniku fotosyntezy przez roślinę, gromadzonych jest w glebie, warunkuje jej zasobność w węgiel wykorzystywany następnie przez mikroorganizmy jako źródło energii w procesie ko-metabolizmu (LEIGH I IN., 2002; SICILIANO I IN., 2003; SINGER I IN., 2004; CHAUDHRY I IN., 2005) więcej informacji na



ten temat w podrozdziale 5.1.3. Dyskusji). Badania WHIPPS, (1990) wykazały, iż 1 g gleby pochodzącej z ryzosfery zawiera  $10^{12}$  razy wyższą ilość mikroorganizmów niż gleba nie porośnięta roślinnością.

Mikroorganizmy zasiedlające ryzosferę pełnią szereg funkcji, takich jak ochrona rośliny przed stresem wywołanym zbyt dużym stężeniem danego zanieczyszczenia (poprzez syntezę odpowiednich związków), ochrona przed patogenami, degradacja zanieczyszczeń (zanim wpłyną negatywnie na wzrost i rozwój rośliny) oraz chelatacja związków azotu i fosforu do form łatwo przyswajalnych przez roślinę (RAINEY, 1999; LUGTENBERG I IN., 2001; GIANFREDA I RAO, 2004; KUIPER I IN., 2004; CHAUDHRY I IN., 2005; LIU I IN., 2007; DAMS I IN., 2007). Efektywność rizoremediacji zależy od zdolności mikroorganizmów do przystosowania się do danego stężenia zanieczyszczenia oraz od efektywności kolonizacji korzeni roślinnych (LUGTENBERG I IN., 2001).

Istotną grupą substancji występujących w ryzosferze korzeni roślinnych są kompleksy związków aromatycznych takich jak flawonoidy i kumaryny. Związki te wykorzystywane są przez mikroflorę bakteryjną jako źródła węgla i azotu (LEIGH I IN., 2002; SICILIANO I IN., 2003; KUIPER I IN., 2004; CHAUDHRY I IN., 2005; YATEEM I IN., 2007). Jednocześnie są one strukturalnie podobne do związków organicznych takich jak PCB czy PAH, co wskazuje na potencjał wykorzystania naturalnych szlaków metabolicznych mikroorganizmów występujących w ryzosferze w celu remediacji zanieczyszczeń organicznych (HOLDEN I FIRESTONE, 1997). Wielu badaczy wiąże zdolność mikroorganizmów zasiedlających ryzosferę do degradacji zanieczyszczeń chloroorganicznych ze stymulującą rolą flawonoidów produkowanych przez rośliny (FERRO I IN., 1999; LEIGH I IN., 2002; THOMA I IN., 2003; CORGIE I IN., 2004; CHAUDHRY I IN., 2005; LEIGH I IN., 2006). Prace nad tym zagadnieniem trwają, jednak już obecnie istnieją publikacje potwierdzające zasadność wykorzystania rizoremediacji w celu redukcji PCDD, PCDF i dl-PCB. Przykładem może być artykuł KUIPER I IN., (2004) w którym autorzy wykazali, iż naturalnie występującą rizoremediację można optymalizować i ukierunkowywać poprzez manipulację mikroorganizmami zasiedlającymi ryzosferę. W tym celu do ryzosfery traw dodano mikroorganizmy zdolne do degradacji naftalenu. Efektem tego zabiegu była redukcja stężenia naftalenu zarówno w glebie jak i tkankach trawy.

Możliwa jest również remediacja gleb z wykorzystaniem organizmów transgenicznych, jednakże zakres testów prowadzonych pod tym kątem w środowisku naturalnym jest ograniczony. Obecnie większość badań nad wykorzystaniem organizmów transgenicznych prowadzi się w skali laboratoryjnej. Eksperymenty te dotyczą głównie wprowadzania genów kodujących szlaki biosyntezy biosurfaktantów (celem podniesienia biodostępności zanieczyszczeń), podnoszących odporność mikroorganizmu na dane zanieczyszczenie i tempo jego poboru ze środowiska oraz kodujących enzymy szlaków degradacyjnych (np. cytochrom P450) (DOTY I IN., 2000; DUA I IN., 2002; LOVLEY, 2003; KAWAHIGASHI I IN., 2003; CHERIAN I OLIVEIRA, 2005; KAWAHIGASHI I IN., 2006).

### ***Fitoremediacja wód i ścieków (rizofiltracja)***

Zdolność mikroorganizmów do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków jest dobrze znana i wykorzystywana w praktyce np. w oczyszczalniach ścieków, jednakże obok mikroorganizmów funkcję taką mogą pełnić również rośliny wyższe w procesie nazywanym rizofiltracją. Proces ten polega na sorpcji i wytrącaniu zanieczyszczeń przez korzenie roślin. Do najczęściej stosowanych roślin należą: alternatora (*Alternanthera sessilis*), azolla karolińska (*Azolla caroliniana*), bakowa (*Bacopa monnieri*), hiacynt wodny (*Eichhornia crassipes*), przętka pospolita (*Hippuris vulgaris*), rzęsa wodna (*Lemna minor*), niezapominajka wodna (*Myosotis scorpioides*), sit (*Scripus acutus*) i sit bałtycki (*Juncus balticus*) (BUCZKOWSKI I IN., 2002).

Proces ten stosuje się głównie do oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych oraz ochrony cieków i zbiorników wodnych (poprzez nasadzenia trzciny, wierzby oraz drzew). Ma on również zastosowanie w oczyszczaniu ścieków przemysłowych poprzez konstruowanie sztucznych mokradeł (*ang.* constructed wetland) (BUCZKOWSKI I IN., 2002). Obecnie brak jest jednak danych literaturowych na temat możliwości wykorzystania tego procesu w celu redukcji zanieczyszczeń związkami PCDD, PCDF i dl-PCB.

### ***Fitoremediacja osadów dennych***

Omawiając zagadnienia fitotremediacji należy również wspomnieć o możliwości zastosowania tego procesu na matrycy, jaką są osady dennie. Przykładem może tutaj być wierzba (*Salix viminalis*), którą wykorzystano do remediacji osadów dennych zanieczyszczonych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi i olejami mineralnymi (VERVAEKE I IN., 2003). Jak podają autorzy w ciągu 1,5 roku wierzba

zredukowała stężenie zanieczyszczeń o 57%, podczas gdy w próbach kontrolnych redukcja wyniosła 15%. KE I IN., (2003) sugerują możliwość wykorzystania naturalnych wetlandów (terenów zabagnionych) porośniętych mangrowcami (*Kandelia candel* i *Bruguiera gymnorrhiza*) w celu redukcji stężenia pirenu (związku organicznego zbudowanego z czterech sprzężonych pierścieni benzenowych) w osadach dennych. Badania terenowe wykazały, iż stężenie pirenu uległo obniżeniu w osadach dennych na rzecz ich wzrostu w korzeniach mangrowców. Jednocześnie autorzy podkreślają, iż głównym czynnikiem obniżenia stężenia pirenu w osadach dennych, obok aktywności mangrowców, była duża zawartość kwasów humusowych na powierzchni których następowała adsorpcja zanieczyszczeń.

Podane wyżej dane wskazują na duży potencjał zastosowania metod fitotechnologicznych (począwszy od fitoremediacji gleb, poprzez fitoremediację wód i ścieków skończywszy na osadach dennych) dla redukcji związków organicznych na poziomie zlewni, rzeki i zbiornika. Jednakże niezbędnym wydaje się być opracowanie strategii integrującej działania bioremediacyjne na w/w poziomach celem zoptymalizowania ich efektywności.

## **5.8. MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PROCESÓW EKOHYDROLOGICZNYCH DLA POPRAWY JAKOŚCI ZBIORNIKÓW ZAPOROWYCH ZANIECZYSZCZONYCH PCDD, PCDF I dl-PCB**

### **5.8.1. Potencjalne działania ograniczające dopływ PCDD, PCDF i dl-PCB do zbiorników zaporowych**

W myśl koncepcji Ekohydrologii, ochrona i rekultywacja zbiorników zaporowych powinna odwoływać się do działań z zakresu biotechnologii ekosystemowych, obejmujących obszar zlewni zbiornika i zasilających go rzek (ZALEWSKI, 1997; 2000). W celu ograniczenia obszarowych źródeł zanieczyszczeń niezbędne jest wykorzystanie szeregu metod zmniejszających dostawę PCDD, PCDF i dl-PCB, poprzez np. ograniczenie erozji oraz optymalizujących warunki zwiększające immobilizację omawianych związków w tzw. puli trudnodostępnej i ich biodegradację np. na obszarach teras zalewowych i dolin rzecznych porośniętych wierzbą. Obecnie prace dotyczące wykorzystania teras zalewowych w celu poprawy jakości wody w rzece a tym samym w zbiorniku zaporowym prowadzone są przez pracowników KES UŁ i MI PAN ERCE w dolinie Pilicy w ramach projektu demonstracyjnego UNESCO-UNEP "Zastosowanie Ekohydrologii i Fitotechnologii w zarządzaniu zasobami wodnymi i zrównoważonym rozwoju" (<http://www.biol.uni.lodz.pl/demosite/pilica/pl/home.html>). Również w dolinie rzeki Ner oraz otulinie Grupowej Oczyszczalni Ścieków Łódzkiej Aglomeracji Miejskiej prowadzi się badania nad wykorzystaniem wierzby energetycznej dla redukcji stężeń metali ciężkich w osadach pościekowych (DROBNIWSKA, 2008).

W przypadku dużych zlewni, takich jak zlewnia Wisły powyżej Zbiornika Włocławskiego czy zlewnia Warty powyżej Zbiornika Jeziorsko ważną rolę mogą odgrywać procesy zachodzące na terenach leśnych, gdyż jak podaje SIUTA, (1998) „trwała szata roślinna, dostosowana do glebowo-wodnych i klimatycznych warunków siedliska, znacznie lepiej spełnia sanitarne funkcje niż rośliny o krótszych okresach wegetacyjnych, z międzywegetacyjnymi przerwami. Na pierwszym miejscu pod tym względem wysuwają się lasy oraz inne zwarte drzewostany, zarośla i trwałe użytki zielone”. Stąd wzrost pokrycia terenów zlewni obszarami leśnymi, a przez to podniesienie tempa fitodegradacji i rizodegradacji może stać się elementem „dobrej praktyki” ekohydrologicznej. Potwierdzeniem tego są badania prowadzone w dolinie rzeki Pilicy nad rozwojem grzybów mikoryzowych w strefie korzeniowej naturalnie

występującej wierzby (SUMOROK I KIEDRZYŃSKA, 2007).

Ważnym narzędziem pozwalającym ograniczać transport PCDD, PCDF i dl-PCB mogą być również działania w korycie rzeki. Zabiegi renaturyzacyjne, poprzez remeandrowanie i tworzenie sekwencji bystrzy i plos, powinny prowadzić do równowagi dynamicznej pomiędzy erozją i sedymentacją (GORDON I IN., 1992; MADSEN, 1995). Zwiększy to różnorodność habitatów i podniesie wydajność samooczyszczania rzek jak również podniesie odporność ekosystemu na zanieczyszczenia chloroorganiczne.

Również w przypadku zlewni zurbanizowanych możliwe jest wykorzystanie procesów ekohydrologicznych, wspomagających i/lub wykorzystujących naturalne właściwości ekosystemu w celu redukcji notowanych obecnie wysokich stężeń związków PCDD, PCDF i dl-PCB. Jest to szczególnie istotne w przypadku ekosystemów o stosunkowo niewielkiej powierzchni, takich jak zlewnia rzeki Sokołówki, gdyż ekosystem taki daje możliwość zastosowania wielu metod jednocześnie i pozwala monitorować uzyskiwane efekty w czasie.

Przykładem zastosowania procesów ekohydrologicznych w zlewni rzeki Sokołówki są działania realizowane w ramach projektu UE SWITCH („Sustainable Water management Improves Tomorrow’s Cities Health”). Jednym z elementów projektu jest renaturyzacja doliny rzeki Sokołówki w ramach którego przewiduje się szereg działań mających na celu rozszerzenie zielonych stref w północnej części miasta, m.in.:

a) działania w zakresie zabudowy i użytkowania terenów doliny Sokołówki:

- wyznaczenie tzw. zielonego korytarza przyrodniczego w dolinie Sokołówki obejmującego dolinę zalewową o szerokości 50 m po każdej stronie rzeki;
- wyznaczenie pasów buforowych oddzielających dolinę rzeki od strefy rezydencjalnej w ramach Parku Doliny Sokołówki;
- wyznaczenie terenów pod zabudowę rezydencjalną nie zaburzającą struktury oraz walorów estetycznych krajobrazu;

b) działania w zakresie struktury i rodzaju pokrycia terenu w dolinie Sokołówki:

- tworzenie naturalnych barier w postaci nasadzeń drzew odgradzających i izolujących ciągi ruchu drogowego;
- rozmieszczenie trawników oraz innych form zieleni miejskiej poniżej ciągów ruchu drogowego, celem minimalizacji odpływu wód burzowych z sieci dróg do kanalizacji

rzeki jak również w celu wstępnego oczyszczania z zanieczyszczeń spłukiwanych z dróg;

- zagospodarowanie obszarów ujściowych wód burzowych poprzez konstruowanie biofiltrów umożliwiających podczyszczanie wód burzowych;
- ograniczenie powierzchni nieprzepuszczalnych w celu zwiększenia infiltracji i retencji wody w zlewni przy wykorzystaniu funkcji bioremediacyjnej gleby (ZALEWSKI I IN., 2008).

Wymienione wyżej działania przyczynią się nie tylko do wzrostu udziału terenów zielonych w mieście, ale poprzez wykorzystanie ich naturalnych właściwości, do redukcji ilości wprowadzanych do ekosystemu rzeki Sokołówki zanieczyszczeń.

### 5.9. OKREŚLENIE KIERUNKU DALSZYCH BADAŃ

W zakresie określenia kierunku dalszych badań, uzasadnione wydaje się być przeprowadzenie analiz stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB w fitoplanktonie, organizmach bentosowych oraz tkankach ryb pochodzących z badanych zbiorników. Próby takie zostały pobrane w latach 2007 i 2008 ze zbiorników SZZ, SZT i SZP na rzece Sokołówce oraz Zbiornika Włocławskiego i Sulejowskiego. Celem tych badań będzie ocena stopnia bioakumulacji i biomagnifikacji omawianych zanieczyszczeń w łańcuchu troficznym, z wykorzystaniem współczynnika bioakumulacji biota – osady (BSAF) oraz współczynnika biomagnifikacji (BMF). Pierwszy z podanych współczynników obrazuje akumulację PCDD, PCDF i dl-PCB w organizmach w odniesieniu do ich zawartości w osadach dennych; drugi odzwierciedla akumulację w organizmach drogą pokarmową (zależność drapieżnik – ofiara). Wyniki powyższych analiz pozwolą nie tylko oszacować wielkość narażenia organizmów bytujących w danym ekosystemie, ale również określić główne drogi dystrybucji omawianych mikro-zanieczyszczeń. Jest to tym bardziej istotne, że człowiek, jako szczytowy organizm piramidy troficznej, spożywając zanieczyszczone produkty rybne ze zbiorników wodnych otrzymuje relatywnie najwyższą dawkę PCDD, PCDF i dl-PCB.

W ramach współpracy z Instytutem Medycyny Pracy im. Nofera w Łodzi, planuje się podjęcie badań nad dystrybucją TZO w skali dorzecza (obejmującego ekosystemy zlewni i kontinuum rzeczne), ze szczególnym uwzględnieniem fragmentów o zróżnicowanej typologii – tereny zurbanizowane, rolnicze oraz naturalne. Na bazie uzyskanych danych będzie można przystąpić do realizacji kolejnego etapu badań, jakim będzie analiza dynamiki przestrzennej TZO w krajobrazie na tle cyklu hydrologicznego. Jako trzeci element wspólnych badań planuje się przeprowadzić eksperymenty w mezoskali pod kątem efektywnego blokowania TZO w pulach trudnodostępnych.

Jednocześnie, w ramach projektu SWITCH planuje się rozpoczęcie działań zmierzających do oceny zanieczyszczenia związkami PCDD, PCDF i dl-PCB wód burzowo-deszczowych oraz pochodzących ze spływu powierzchniowego ze zlewni zurbanizowanej. W/w badania pomogą zrozumieć rolę tego źródła w generowaniu znacznych stężeń omawianych zanieczyszczeń w zlewni zurbanizowanej oraz ich zmienności w czasie. Obecnie podobne badania, ukierunkowane na ocenę wpływu wód deszczowych na jakość rzeki Sokołówki poprzez analizę substancji biogennych oraz zawartości materii organicznej i mineralnej, prowadzone są w MI PAN ERCE

w ramach realizacji pracy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Frątczaka. Uzupełnienie tych badań danymi zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB pozwoli przedsięwziąć kroki ku redukcji zlewniowych źródeł tych zanieczyszczeń.

Istotnym problemem jest również proces biologicznej degradacji omawianych związków w ekosystemie wodnym. Poznanie skali i zakresu tego procesu pozwoli wykorzystać i/lub wspomóc naturalne możliwości ekosystemu w redukcji zdeponowanych w nim zanieczyszczeń. Stąd w kolejnych latach, w ramach współpracy naukowo-badawczej z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN oraz Instytutem Badań Medycznych PAN planuje się przygotować wniosek o finansowanie badań nad możliwościami wykorzystania autochtonicznych mikroorganizmów do redukcji stopnia zanieczyszczenia osadów dennych rzeki Sokołówki.

Wymienione wyżej badania staną się spójnymi elementami oceny stanu środowiska naturalnego pod kątem narażenia na PCDD, PCDF i dl-PCB, począwszy od oszacowania występujących w warunkach polskich, głównie w województwie łódzkim, stężeń omawianych związków i identyfikacji podstawowych źródeł omawianych zanieczyszczeń (co zostało po części omówione w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej), po określenie metod służących minimalizacji wprowadzania PCDD, PCDF i dl-PCB do ekosystemu wodnego (np. poprzez wody burzowe i spływ powierzchniowy) i redukcję już istniejącego zagrożenia (wykorzystanie biotechnologii ekosystemowych np. fitotechnologii).



## 6. WNIOSKI

1. Spośród przebadanych osadów dennych wybranych zbiorników zaporowych 65% prób przekroczyło poziom zanieczyszczenia (0,85 ng TEQ/kg s.m.), a 5,8% przekroczyło poziom prawdopodobnego wystąpienia skutków – PEL (21,5 ng TEQ/kg s.m.) określonych w Canadian Sediment Quality Guidelines;
2. Stwierdzono tendencję do wzrostu stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomu toksyczności prób osadów dennych wraz ze wzrostem wielkości zlewni oraz udziału terenów zurbanizowanych i rolniczych, przy czym efekt ten jest dwukrotnie silniejszy w przypadku terenów zurbanizowanych niż rolniczych;
3. Stwierdzono tendencję do wzrostu stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB oraz poziomu toksyczności prób osadów dennych wraz ze zwiększeniem dopływu i skróceniem czasu retencji wody w zbiorniku. Stwierdzona tendencja wymaga dalszych badań prowadzonych w gradiencie wielkości zlewni i zbiornika oraz udziału form krajobrazu przekształconych antropogenicznie;
4. Analiza osadów w obrębie poszczególnych zbiorników wykazała wyższe stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w części dolnej zbiorników (60% prób), przy czym poziom toksyczności prób był wyższy w środkowej części zbiorników (67% prób). Przyczyną mogło być tempo transferu w/w związków wzdłuż zbiornika zależne od hydrodynamiki zbiornika oraz specyfika biogeochemiczna determinująca transformację kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB o różnej toksyczności;
5. Stwierdzono tendencję do wzrostu stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB (69% prób) oraz poziomu toksyczności (61% prób) w okresie wiosennym w porównaniu do okresu jesienno. Wskazywać to może na potencjalne znaczenie wyższej depozycji atmosferycznej i spływu powierzchniowego zwiększających zagrożenie w okresie zimowo-wiosennym oraz intensyfikacji procesów biologicznych w okresie lata jako czynników redukujących stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych.

## 7. PODZIĘKOWANIA

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy:

*Promotorowi, Panu Prof. dr. hab. Maciejowi Zalewskiemu*, za życzliwość, cierpliwość i wszechstronną pomoc w trakcie realizacji pracy;

*Szanownym Recenzentom* niniejszej rozprawy, za podjęcie się trudu jej oceny;

*Panu Prof. Konradowi Rydzyńskiemu- Dyrektorowi Instytutu Medycyny Pracy im. J. Nofera w Łodzi* za umożliwienie wykonania analiz w Laboratorium Badawczo-Pomiarowym Organicznych Zanieczyszczeń Środowiska IMP;

*Dr Wiktorowi Wesółowskiemu oraz Mgr inż. Markowi Zielińskiemu* za pomoc w przeprowadzeniu analiz, udostępnienie wielu cennych informacji, a przede wszystkim życzliwość i wsparcie podczas pracy laboratoryjnej;

*Dr Iwonie Wagner*, za rozbudzenie motywacji do pracy i bardzo wiele cennych wskazówek;

*Dr Zbigniewowi Kaczkowskiemu, Mgr Sebastianowi Ratajskiemu, Mgr inż. Wojciechowi Frątczakowi, Mgr Aleksandrze Skowron, pracownikom WIOS- oddział w Sieradzu oraz Państwowej Straży Rybackiej* za pomoc podczas poboru prób;

*Wszystkim Obecny i Byłym Pracownikom, Doktorantom, Studentom Katedry Ekologii Stosowanej UŁ, oraz Międzynarodowego Instytutu PAN Europejskiego Regionalnego Centrum Ekohydrologii pod auspicjami UNESCO* za wsparcie przy realizacji niniejszej pracy oraz za życzliwą atmosferę;

*Moim Rodzicom oraz Siostrze* za Ich wsparcie, które było dla mnie bardzo ważne, za to, że zawsze są i zawsze we mnie wierzą;

Praca była realizowana w ramach następujących projektów badawczych:

**GOCE 0118530 SWITCH** Sustainable Water management Improves Tomorrow's Cities Health - 4WP (UE 6 FP): "Efficiency of closing nutrient and anthropogenic cycles by application of the fitotechnology – inactivation of nutrients and toxic substances / heavy metals by vegetation in the river valley sediments depending on hydrological characteristics of the river and hydraulics of the valley"

**2 PO4G 088 30** "Akumulacja dioksyn i związków dioksynopodobnych w łańcuchach troficznych zbiorników Sulejowskiej Włocławskiego: Badania chemometryczne i ocena toksykologiczna"

**Europejski Fundusz Społeczny - Grupa Regionalnego Rozwoju Innowacyjnego Doktoranci – GRRI-D** "Ocena stanu czystości wód województwa łódzkiego na podstawie analizy mikrozanieczyszczeń występujących w osadach dennych wybranych zbiorników wodnych".

## 8. LITERATURA

- ADRIAENS P., GRABIC-GALIC D., 1994. Reductive dechlorination of PCDD/F by anaerobic cultures and sediments, *Chemosphere* 29, 2253–2259.
- AHMED M., FOCHT D.D., 1973. Degradation of polychlorinated biphenyls by two species of *Achromobacter*. *Can. J. Microbiol.* 19, 47–52.
- ALLOCK R.E., JONES K.C., 1997. Pentachlorophenol (PCP) and Chloranil as PCDD/Fs sources to sewage sludge and sludge amended soils in UK. *Chemosphere* 35, 10, 2317-2330.
- AMBROŹEWSKI Z., 1980. Monografia Zbiornika Sulejowskiego. WKiŁ Warszawa: 1-84.
- AMBROŹEWSKI Z., 1984. 10 lat eksploatacji zbiornika wodnego Sulejów. *Gosp. Wod.* 1, 18-23.
- AMBROŹEWSKI Z., 1993. Projektowanie i realizacja zbiornika wodnego Sulejów. *Gosp. Wod.* 12, 267-273.
- AMBROŹEWSKI Z., 1996. Problemy ekologiczne i powodziowe zbiornika wodnego Sulejów. *Aura* 7, 19-21.
- ARFMANN H.A., TIMMIS K.N., WITTICH R.M., 1997. Mineralization of 4-chlorodibenzofuran by a consortium consisting of *Sphingomonas* sp. strain RW1 and *Burkholderia* sp. strain JWS., *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 3458–3462.
- BAKER J.E., CAPEL P.D., EISENRICH S.J. 1986. Influence of colloids on sediment-water partition coefficients of polychlorinated congeners in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 20, 1136-1143.
- BANACH M., 1977., Rozwój osuwisk na prawym zboczu doliny Wisły między Dobrzyniem a Włocławkiem. *Prace Geogr. IGiPZ PAN*, str. 124.
- BANACH M., 1985, Geodynamika zbocza doliny Wisły w Dobrzyniu, *Przegląd Geogr.* 57, str. 4.
- BANACH M., 1986. Zbiornik Włocławski – niektóre problemy z geografii fizycznej: Przekształcenia brzegów zbiornika Włocławskiego. *Prace Geogr. IGiPZ PAN*.
- BANACH M., 1988. Główne procesy a osady w strefie brzegowej zbiornika Włocławek, *Przegląd Geogr.* 60, str. 3.
- BANACH M., 1994. Morfodynamika strefy brzegowej zbiornika Włocławek. *Prace Geogr. IGiPZ PAN*.
- BANACH M., 1998. Dynamika brzegów dolnej Wisły, Dokumentacja Geograficzna IGiPZ PAN.
- BANACH M., GROBELSKA H., 2003. Stan dynamiki brzegów zbiornika Jeziorsko, *Słupskie Prace Geogr.* 1.
- BANACH M., SPANILA T., 2000. Geodynamic evolution of water reservoir banks, *Acta Montana IRSM AS CR*, Ser. A, 15.
- BANKS M.K., KULAKOW P., SCHWAB A.P., CHEN Z., RATHBONE K., 2003. Degradation of crude oil in the rizosphere of sorghum bicolor. *Int J Phytoremed*, 5, 225-234.
- BARKOVSKII A.L., ADRIAENS P., 1996. Microbial dechlorination of historically present and freshly spiked chlorinated dioxins and diversity of dioxin-dechlorinating populations. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 4556-4562.
- BARKOVSKII A.L., ADRIAENS P., 1998. Impact of humic constituents on microbial dechlorination of polychlorinated dioxins. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 1013-1020.

- BAO Z.C., WANG K.O., KANG J.X., ZHAO L.W., 1995. Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate. *Environ. Chem.* 14, 317-321.
- BELLUCCI L.G., FRIGNANI M., RACCELLI S., CARRARO C., 2000. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in surficial sediments of the Venice Lagoon (Italy). *Marine Pollut. Bull.* 40, 65-76.
- BERG M. VAN DEN, BIRNBAUM L., DENISON M., FARLAND W., 2006. THE 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxico. Scien.* 93, 223-241.
- BERGLUND O., LARSSON P., EWALD G., OKLA L., 2001. Influence of trophic status on PCB distribution in lake sediments and biota. *Environ Pollut.* 113, 199-210.
- BERNER R.A., 1995. Sedimentary organic matter preservation an assessment and speculative synthesis – a comment. *Mar. Chem.* 49, 121-122.
- BETTIOL C., COLLAVINI F., GUERZONI S., MOLINAROLI E., ROSSINI P., ZAGGIA L., ZONTA R., 2006. Relative contribution of atmospheric and riverine inputs of metals, nutrients and POPs into Lagoon of Venice. *Hydrobiologia* 550, 151-165.
- BEURSKNES J.E.M., STOLTERDER P.B.M., 1995. Microbial transformation of PCBs in sediments: what can we learn to solve practical problems? *Water Sci. Technol.* 31, 99-107.
- BIELECKA E., CIOŁKOSZ A., 2004. CORINE Land Cover 2000 in Poland. Final Report. Institute of Geodesy and Cartography. Warszawa ([http://igik.edu.pl/clc\\_final\\_report\\_pl.pdf](http://igik.edu.pl/clc_final_report_pl.pdf))
- BIEŻANOWSKI W., 2003. Łódka i inne rzeki łódzkie. Wydawnictwo Towarzystwa Opieki nad Zabytkami w Łodzi, Zora, wyd. II Łódź.
- BIS B., FOKSOWICZ M., ZALEWSKI M., 1999. Biologiczna ocena jakości wód: struktura i organizacja funkcjonalna fauny dennej wybranych fragmentów dorzecza Grabia i Pilicy. *Materiały konferencyjne „Kurs Ekohydrologii” UNESCO-IMP, Łódź, Zakopane*, str. 19.
- BIS B., ZDANOWICZ A., ZALEWSKI M., 1998. Catchment structure and nutrient dynamic of the lowland Grabia River. *Proceedings of the International Workshop on Ecohydrology UNESCO/UNEP, Łódź*, str. 16.
- BIS B., ZDANOWICZ A., ZALEWSKI M., 2000. Effects of catchment properties on hydrochemistry, habitat complexity and invertebrate community structure in a lowland river. *Hydrobiologia* 422/423, 369-387.
- BJORK M., GILEK M., KAUTSKY N., NAF C., 2000. In situ determination of PCB biodeposition by *Mytilus edulis* in a Baltic coastal ecosystem. *Mar Ecol Prog. Ser.* 194, 193-201.
- BLACK R.W., HAGGLAND A.L., VOSS F.D., 2000. Prediction the probability of detecting organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in stream system on the basis of land use in the Pacific Northwest, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 1044-1054.
- BLANCHARD M., TEIL M.J., OLLIVON D., LEGENTI L., CHEVREUIL M., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters AND SEWAGE SLUDGES FROM THE Paris area (France). *Environ. Res.* 95, 184-197.
- BLETCHLY J.D., 1984. Polychlorinated biphenyls. Production, current use and possible rates of further disposal in OECD member countries. [W:] Barres M.C., Koeman H., Visser R., [Red.] Proceedings of PCB seminar. Amsterdam: Ministry of Housing, Physical Planning, and Environment.

- BORJA J., TALEON D.M., AURESENIA J., GALLARDO S., 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochem.* 40, 1999–2013.
- BOSTIAN K., MERECHAL A.M., VONCINA E., BRONJAK-VONCINA D., 2004. Textile dyes and pigments as a source of dioxins. *Organochalogen Comp.* 66, 931–935.
- BOYLE A.W. SILVIN C.J., HASSETT J.P., NAKAS J.P., TANENBAUM S.W., 1992. Bacterial PCB biodegradation. *Biodegradation* 3,285–98.
- BREIL, P., MARSALEK, J., WAGNER, I., DOGSE, P., 2008. Introduction to urban aquatic habitats management [W:] Wagner I., Marshalek J., Breil P., (Red) Aquatic Habitats in Sustainable Urban Water Management: Science, Policy and Practice. Taylor and Francis/Balkema: Leiden.
- BROWN J F, JR, WAGNER R E, FENG H, BEDARD D L, BRENNAN M J, CARNAHAN J C, MAY R J. 1987B. Environmental dechlorination of PCBs. *Environ Toxicol Chem.* 6, 579–593.
- BROWN J.R., BEDARD D.L., BRENNAN M.J., CARNAHAN J.C., FENG H., WAGNER R.E., 1987A. Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic sediments. *Science* 236, 709–12.
- BROWNAWELL B.J., FARRINGTON J.W., 1985. Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 157–169.
- BRUNNER W., SUTHERLAND F.H., FOCHT D.D., 1985. Enhanced biodegradation of polychlorinated biphenyls in soil by analog enrichment and bacterial inoculation. *J. Environ. Qual.* 14, 324–328.
- BUCZKOWSKI R., KONDIŹSKI I., SZYMAŹSKI T., 2002. Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami cięzkimi. Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu.
- BUMPUS M., TIEN D., WRIGHT S.D., 1985. Oxidation of persistent environmental-pollutants by a white root fungi. *Science* 228, 1434–1436.
- BUNCE N.J., KUMAR Y., BROWNLIE B.G., 1978. An assessment of the impact of solar degradation of polychlorinated biphenyls in the aquatic environment. *Chemosphere* 7,155–64.
- BUNGIE M., ADRIAN L., KRAUS A., OPEL M., LORENZ W.G., ANDERSSEN J.R., GORISH H., LECHNER U., 2003. Reductive dehalogenation of chlorinated dioxins by an anaerobic bacterium. *Nature* 421, 357–360.
- BUNGIE M., BALLERSTEDT H., LECHNER U., 2001. Regiospecific dechlorination of spiked tetra- and trichlorodibenzo-p-dioxins by anaerobic bacteria from PCDD/F contaminated Spittelwasser sediments. *Chemosphere* 43, 675–681.
- BURNER K.A., 1994. The role of Zebra Mussel, *Dreissena polymorpha*, in contaminant cycling: I. The effect of body size and lipid content on the bioconcentration of PCBs and PAHs. *J.Great Lakes Res.* 20, 725–734.
- CAILLEAUD K., FORGET-LERAY J., HILDE D., LEMENACH K., BUDZIŹSKI H., 2007. Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planctonic species *Eurytemora affinis* (Calanoida, cocepoda). Part1: PCBs and PAHs. *Chemosphere*, 70, 270–280.
- CAMACHO-IBAR V.F., MCEVOY J., 1996. Total PCBs in Liverpool Bay Sediments. *Mar. Environ. Res.* 40, 241–263.
- CAMUSSO M., VIGNATI D., VAN DE GUCHTE C., 2000. Ecotoxicological assessment in the rivers Rhine (The Netherlands) and Po (Italy). *Aquat. Ecosys. Health and Manag.* 3, 335–345.



- CHAUDHRY Q., BLOM-ZANDSTRA M., GUPTA S., JONER E.J., 2005. Utilizing the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance breakdown of organic pollutants in the environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 12, 34–48.
- CHERIAN S., OLIVEIRA M.M., 2005. Transgenic plants in phytoremediation: recent advances and new possibilities. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9377–9390.
- CHEVEREUIL M., CHESTERIKOFF A., LETOLLE R., GRANIER L., 1989. Atmospheric pollution and fallout by PCBs and organochlorine pesticides (Iles-de-France). *Water Soil Pollut.* 43, 73–78.
- CHI K.H., CHANG M.B., KAO S.J., 2007. Historical trends of dioxin-like compounds in sediments buried in a reservoir in Northern Taiwan, *Chemosphere* 68, 1733–1740.
- CHO Y-CH., FROHNHOEFER R.C., RHEE C-Y., 2004. Bioconcentration and redeposition of polychlorinated biphenyls by Zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in the Hudson River. *Water Res.*, 38, 769–777.
- CHUDY B.S., 1985. Zmiany w geokompleksie okolic Włocławka wywołane uprzemysłowieniem. PWN, Warszawa.
- CLARK R.R., CHIAN E.S.K., GRIFFIN R.A., 1979. Degradation of polychlorinated biphenyls by mixed microbial cultures. *Appl Environ Microbiol.* 37, 680–688.
- COMELEO R.L., PAUL J.F., AUGUST P.V., COPELAND J., BAKER C., HALE S.S., LATIMER R.W., 1996. Relationships between watershed stressors and sediment contamination in Chesapeake Bay estuaries. *Landscape Ecol.* 11, 307–319.
- CONNER M. S., 1984. Fish/sediment concentration ratios for organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 18, 31–35.
- CORGIE S.C., BEGUIRISTAIN T., LEYVAL C., 2004. Spatial distribution of bacterial communities and phenanthrene degradation in the rhizosphere of *Lolium perenne* L. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 3552–3557.
- CORREA O., RAUN L., RIFAI H., SUAREZ M., HOLSEN T., KOENIG L., 2006. Depositional flux of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in an urban setting. *Chemosphere* 64, 1550–1561.
- CRUNKILTON R.L., DEVITA W.M., 1997. Determination of aqueous concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban stream. *Chemosphere* 35, 1447–1463.
- CRUTZEN P. J., 2002. The Antropocen. Geology of mankind. *Nature* 415, 23 – 24.
- CZUCZWA J.M., HITES R.A., 1986A. Airbone dioxins and dibenzofurans: sources and fates. *Environ.Sci. Technol.* 20, 195–200.
- CZUCZWA J.M., HITES R.A., 1986B. Sources and fate of PCDD and PCDF. *Chemosphere* 15, 1417–1420.
- DAMS R.I., PATON G.I., KILLHAM K., 2007. Rhizoremediation of pentachlorophenol by *Sphingobium chlorophenolicum* ATCC 39723. *Chemosphere* 68, 864–870.
- DE LANGE H.J., DE JONGE J., DEN BESTEN P.J., OOSTERAAN J., PEETERS E., T., H., M. 2004. Sediment pollution and predation affect structure and production of benthic macroinvertebrates communities in the Rhine – Mouse delta, The Netherlands. *J.N. Am. Benthol. Soc.* 23, 557–579.
- DONALD, D.B., BAILEY R., CROSLY R., MUIR D., SHAW P., SYRGIANNIS J., 1993. Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in the Aquatic Environment Along the Continental Divide Region of Alberta and British Columbia. Environment Canada, Inland Waters and Lands, Western and Northern Region, Inland Waters Directorate, Regina, Saskatchewan, str. 98.
- DOTY S.L., JAMES C.A., MOORE A.L., VAJZOVIC A., SINGLETON G.L. MA C., KHAN Z., XIN SHANG T.Q., WILSON A.M., TANGEN J., WESTERGEEN A.D., NEWMAN L.A.,

- STRAND S.E., GORDON M.P., 2000. Enhanced metabolism of halogenated hydrocarbons in transgenic plants containing mammalian cytochrome P450 2E1, *PNAS* 97, 6287-6291.
- DU X.Y., ZHU N.K., XIA X.J., BAO Z.C., XU X.B., 2001. Enhancement of biodegradability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, *J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 36, 1589–1595.
- DUA M., SINGH A., SETHUNATHAN N., JOHRI A., 2002. Biotechnology and bioremediation: successes and limitations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59, 143 - 152.
- DUDZIŃSKA M.R., 2002A. Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDDs) i dibenzofurany (PCDFs) w ściekach bytowo-gospodarczych i osadach pościekowych, *Chemia i Inżyn. Ekol.* 9, 841-852.
- DUDZIŃSKA M.R., 2002B. Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i dibenzofurany w osadach ściekowych oczyszczalni ścieków komunalnych – źródła, stężenia i skutki dla środowiska, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 11, 545-554.
- DUDZIŃSKA M.R., 2004. Sources, Pathways and Fate of PCDD/Fs in the Systems: wastewater-Sewage Sludge-Soil, [W:] “Pathways of pollutants and mitigation strategies of their impact on the ecosystems”, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 27, ISBN 83-89293-85-4.
- DUDZIŃSKA M.R., 2005. Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in Sewages and Sludge of MWTP, [W:] Chemistry for the Protection of the Environment 4, *Environ. Sci. Res. Ser.* 59, Mournighan R., Dudzińska M.R., Barich J., Gonzalez M.A., Black R.K. (Red.), Kluwer/Plenum, N.York, 201- 213 .
- DUDZIŃSKA M.R., CZERWIŃSKI J., 2002. PCDD/F levels in sewage sludge from MWTP in South-Eastern Poland. *Organohalogen Comp.* 57, 305-308.
- DUDZIŃSKA M.R., CZERWIŃSKI J., 2003, First attempt to estimate the PCDD/Fs loads from sewage sludge to the soil environment in Poland. *Organohalogen Comp.* 63, 102-105.
- DUDZIŃSKA M.R., CZERWIŃSKI J., RUT B., 2004. Comparison of PCDD/Fs levels and profiles in leachates from „new” and „old” municipal landfills. *Organohalogen Comp.* 66, 869-874.
- DUDZIŃSKA M.R., CZERWIŃSKI J., RUT B., 2008. PCDD/F/T in leachates from “young” and “old” municipal landfills, *Environ. Eng. Sci.* 25, 989-997.
- DUINKER J.C., BOUCHERTALL F., 1989. On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols, and rain. *Environ. Sci. Technol.* 23, 57–62.
- DURYS A., 2008. Użytkowanie terenu i stopień nieprzepuszczalności podłoża w obszarach zurbanizowanych na przykładzie zlewni Sokołówki. Wydż. Nauk Geogr. UŁ, *praca mgr.*
- DYREKTYWA NR 76/403/EWG z 6 kwietnia 1976 roku dotycząca gospodarki polichlorobifenylami i polichloroterfenylami.
- DYREKTYWA DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY NR 2000/76/EC z 4 GRUDNIA 2000 R.w sprawie spalania odpadów.
- DYREKTYWA KOMISJI NR 2006/13/WE z DNIA 3 LUTEGO 2006 R. zmieniająca załączniki I i II do dyrektywny 2002/32/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie niepożądanych substancji w paszach zwierzęcych w odniesieniu do dioksyn i dioksynopodobnych PCB.



- DYREKTYWA NR 76/769/EWG Z DNIA 27 LIPCA 1976 R w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych
- DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY NR 2002/32/WE Z DNIA 7 MAJA 2002 R. w sprawie niepożądanych substancji w paszach zwierzęcych w odniesieniu do dioksyn i dioksynopodobnych PCB.
- DROBNIĘWSKA A., 2008. Optymalizacja wykorzystania osadu ściekowego do produkcji bioenergii na podstawie wielkoskalowych eksperymentów terenowych oraz modelu matematycznego. Wydział Biol i Ochr. Środ. UŁ. *praca doctor*.
- EITZNER B.D., 1993. Comparison of point and nonpoint sources of polychlorinated dibenzo-p- dioxins and polychlorinated dibenzofurans to sediments of Housatonic River. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1632-1637.
- ELJARRAT E., CAIXACH J., RIVERA J., 1999. Decline in PCDD and PCDF levels in sewage sludges from Catalonia (Spain). *Environ. Sci. Technol.* 33, 2493-2498.
- ELJARRAT E., CAIXACH J., RIVERA J., 2003. A comparison of TEQ contributions from PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in sewage sludges from Catalonia, Spain. *Chemosphere* 51, 595-601.
- ENGSTROM, D.R., 1987. Influence of vegetation and hydrology on the humus budgets of Labrador lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 44,1306-1314.
- EVANS M.S., BATHELT R.W., RICE C.P., 1982. PCBs and other toxicants in *Mysid relicta*. *Hydrobiol.* 93, 205–15.
- FALANDYSZ J., SZYMCHYK K., 2001. Data on manufacture, use, inventory and disposal of polychlorinated biphenyls (PCBs) in Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* 10, 189-193.
- FALANDYSZ J., 1999. Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka. Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk.
- FENNELL D.E., NIJENHUIS I., WILSON S.F., ZINDER S.H., HAGGBLOM M.M., 2004. Dehalococcoids ethenogenes strain 195 reductively dechlorinated diverse chlorinated aromatic pollutants. *Environ. Sci. Tehnol.* 38, 2075-2081.
- FERRO A.M., ROCK S.A., KENNEDY J., HERRICK J.J., TURNER D.L., 1999. Phytoremediation of soils contaminated with wood preservatives: greenhouse and field evaluations. *Int. J. Phytorem.* 1, 289–306.
- FIELD J.A., SIERRA-ALVAREZ R., 2008. Microbial degradation of chlorinated dioxins. *Chemosphere*, 71, 1005-1018.
- FOSTER G.D., ROBERTS E.C., GRUESSNER B., VELINSKY D., 2000. Hydrogeochemistry and transport of organic contaminants in an urban watershed of Chesapeake Bay (USA). *Appl. Goeche.* 15, 901-915.
- FOX M.E., CAREY J.H., OLIVER B.G., 1983. Compartmental distribution of organochlorine contaminants in the Niagara River and the western basin of Lake Ontario. *J. Great Lakes Res.* 9, 287–94.
- FRIGNANI M., BELLUCCI L.G., CARRARO C., FAVOTTO M., 2001. Accumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments of the Venice Lagoon and the Industrial area of Porto Marghera. *Marine Pollut. Bull.* 42, 544-553.
- FURUKAWA K., TONOMURA K., KAMIBAYASHI A., 1978. Effect of chlorine substitution on the biodegradability of polychlorinated biphenyls. *Appl Environ Microbiol.* 35, 223–7.

- GAJEWSKI B., ORŁOWSKI W., 1992. Instrukcja gospodarki wodnej zbiornika retencyjnego Jeziorsko na rzece Warcie, Poznań.
- GALICKA W., KRUK A., ZIĘBA G., 2007. Bilans azotu i fosforu w Zbiorniku Jeziorsko. *Nauka Przyroda Technologie* 1, 2.
- GALICKA W., 1996. Limnologiczna charakterystyka nizinnego zbiornika zaporowego na Pilicy w latach 1981-1993. Wydż. Nauk Biol. UŁ, *praca habilit.*
- GERHARD K.E., HUANG X-D., GLICK B.R., GREENBERG B.M., 2009. Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: Potential and challenges. *Plant Sci.* 176, 20-30.
- GEUEKE K.J., GESSNER A., QUASS U., BROKER E., HIESTER E., 1999. PCDD/F emission from heavy duty vehicle diesel engines. *Chemosphere* 38, 2791-2806.
- GIANFREDA L., RAO M.A., 2004. Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soils: a review. *Enzyme Microb. Technol.* 35, 339-354.
- GIHR R., KLOPFER W., RIPPEN G., PARTSCHT, I., 1991. Investigations on potential sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sewage sludges. *Chemosphere* 23, 1653-1659.
- GLAZIK R., 1978. Wpływ zbiornika wodnego na Wiśle we Włocławku na zmiany stosunków wodnych w dolinie. IGiZP PAN.
- GLINKOWSKA G., ŁUKAWSKA U., 1998. Jakość wody w zbiorniku Jeziorsko w latach 1991 - 1998, WIOŚ Sieradz.
- GLUSZAK J., 1986. Jeziorsko - geneza i koncepcja zbiornika. *Gospod. Wod.* 8, 183-184.
- GORDON N.N., MCMAHON T.A., FINLAYSON B.L., 1992. Stream hydrology. Willey & Sons, str. 256.
- GRAMMS G., VOIGT K.D., KIRSCH B., 1999. Oxidoreductase enzymes liberated by plant roots and their effects on soil humic material. *Chemosphere* 38, 1481-1494.
- GREGOR, D.J., M. DAHL, 1990. Final Report on the 1989/1990 Lake Hazen Water Quality Study. National Water Research Institute, Burlington, Ontario L7R 4A6, Canada, str. 46.
- GREGOR, D.J., PETERS, A.J., TEIXEIRA, C.F., JONES, N.P. AND SPENCER, C., 1995. The historical residue trend of PCBs in the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada. *Sci. Total Environ.* 160/161, 117-126.
- GROCHOWALSKI A., 1994. Źródła powstawania dioksyn i sposoby przedostawania się ich do środowiska. Problemy ze spalaniem odpadów. I Ogólnopolskie Sympozjum „Dioksyny-Człowiek-środowisko”. 22-23.09.1994. Politechnika Krakowska.
- GROCHOWALSKI A., 1997. Metody poboru próbek ze składowisk odpadów i analizy na zawartość toksycznych związków organicznych. Materiały z sympozjum Naukowego – Zasady pobierania i przygotowania próbek ze składowisk odpadów w oparciu o metodyki krajowe i zagraniczne. Warszawa 20.11.1997. KAO KChA – WICHiR, 79-90.
- GROCHOWALSKI A., 2008. Jak to jest z tymi dioksynami. IX Konferencja Naukowa „Dioksyny w przemyśle i środowisku” Politechnika Krakowska, 13-14 czerwiec 2008.
- GROCHOWALSKI A., CHRZĄSZCZ R., 1997. PCDD/Fs levels in suspended particulate matter in ambient air from the Kraków City, Poland. Dioxin'97. 17th International symposium on Chlorinated Dioxins, PCBs and Related compounds, Indianapolis, USA, August. *Organohalogen Comp.* 32, 76-80.
- GRZESIAK M., DOMAŃSKA W., (RED) 2006. Ochrona środowiska 2006. Informacje i opracowania statystyczne. GUS, Warszawa.

- HABE H., ASHIKAWA Y., SAIKI Y., YOSHIDA T., NOJIRI H., OMORI T., 2002. *Sphingomonas* sp. strain KA1, carrying a carbazole dioxygenase gene homologue, degrades chlorinated dibenzo-p-dioxins in soil. *FEMS Microbiol. Lett.* 211, 43–49.
- HAGENMAIER H., DAWIDOWSKY N., WEBERRUB U., HUTZINGER O., SCHWIND K.H., THOMA H., ESSERS U., BUHLER U., GRINER R., 1990. Emissions of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion engines. *Organohalogen Comp.* 2, 329–334.
- HAGENMAIER H., SHE, J., BENZ, T., DAVIDOWSKY N., DUSTERHOFT L., LINDING C., 1992. Analysis of sewage sludge for polyhagenated dibnezo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenylethers. *Chemosphere* 25, 1457–1462.
- HALE S.S., PAUL J.F., HELTSHE J.F., 2004. Watershed landscape indicators of estuarine benthic condition. *Estuaries* 27, 283–295.
- HAQUE R., SCHMEDDING D., 1976. Studies on the adsorption of selected polychlorinated biphenyl isomers on several surfaces. *J Environ Sci Health B* 11, 129–37.
- HAQUE R., SCHMEDDING D.W., FREED V.H., 1974. Aqueous solubility, adsorption, and vapor behavior of polychlorinated biphenyls Aroclor 1254. *Environ Sci Technol.* 8, 139–42.
- HARMS H., BOSMA T.N.P., 1997. Mass transfer limitation of microbial growth and pollutant degradation. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 18, 97–105.
- HERBERT B.M.J., VILLA S., HALSALL C.J., 2006. Chemical interactions with snow: understanding the behavior and fate of semi-volatile organic compounds in snow. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63, 3–16.
- HILSCHEROVA K., KANNAN K., NAKATA H., YAMASHITA N., BRADLEY P., MACCABE J.M., TAYLOR A. B., GIESY J.P., 2003. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran concentration profiles in sediments and flood-plain soils of the Tittabawssee River, Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 37, 468–474.
- HODAK-KOBASIC V., PICER M., PICER N., KOVAC T., 2004. Application of ASE 200 Extractor for extraction of PCB from soil samples, Zagreb. *Organohalogen Comp.* 66, 31–37.
- HOLDEN P.A., FIRESTONE M.K., 1997. Soil microorganisms in soil cleanup: how can we improve our understanding? *J. Environ. Qual.* 26, 32–40.
- HOLOUBEK I., 2000. Polychlorinated biphenyls (PCBs) world-wide contaminated sites. TOCOEN Reports no. 173, <http://www.recetox.muni.cz/reports/TR173/p2.htm>
- HOLSCHER K., MAULSHAGEN A., SHIRKHAN H., LIECK G., BEHNISCH P.A., 2004. Automated rapid analysis for dioxins and PCBs in food, feedingstuff and environmental matrices, Munster, Waltham. *Organohalogen Comp.* 66, 116–124.
- HONG H.B., NAM I.H., MURUGESAN K., KIM Y.M., CHANG Y.S., 2004. Biodegradation of dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, and chlorodibenzo-p-dioxins by *Pseudomonas veronii* PH-03. *Biodegradation* 15, 303–313.
- HORSTMANN M., MCLACHLAN M., 1995. Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) in urban runoff and household wastewater. *Chemosphere* 31, 2887–2896.
- HUNTLEY S.L., IANNUZZI T.J., AVANTAGGIO J.D., CARLSON-LYNCH H., SCHMIDT C.W., FINLEY B.L., 1997. Combined sewer overflows (CSOs) as sources of sediment contamination in the Lower Passaic River, New Jersey. II. Polichlorinated dibenzo–dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 34, 233–250.
- IARC, 1997. Monographs and the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man. Some fumigants, the herbicides 2,40D and 2,4,5-T, chlorinated

- dibenzodioxins and miscellaneous industrial chemicals. *IARC-WHO*. Lyon, 15, str. 354.
- IM S.H., KANNAN K., MATSUDA M., GIESY J.P., WAKIMOTO T., 2002. Sources and distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediment from Masay Bay, Korea. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 245-252.
- IZYDORCZYK K., TARCZYŃSKA M., 2005. The influence of wind on cyanobacterial bloom development in shallow, lowland reservoir in central Poland. *Ecohydr&Hydrobiol.* 5, 195-203.
- IŻYKOWSKI A., MAGALSKI J., 1993. Ujście wody ze Zbiornika Sulejowskiego. *Gosp. Wod.* 12, 276-279.
- JARTUN M., OTTESEN R.T., STEINNES E., VOLDEN T., 2008. Runoff of particle bound pollutants from urban impervious surfaces studied by analysis of sediments from stormwater traps. *Sci. Tot. Environ.* 396, 147-163.
- JOHNSON, M.G., KELSO J.R.M., GEORGE S.E., 1988. Loadings of organochlorine contaminants and trace elements to two Ontario lake systems and their concentrations in fish. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 45 (Suppl. 1), 170-178.
- JOKIEL P., MAKSYMIAK Z., 2002. Atlas of the Lodz City. Map IX.
- JURCZAK T., 2006. Zastosowanie monitoringu toksyn sinicowych w celu optymalizacji technologii uzdatniania wody oraz strategii rekultywacji zbiorników zaporowych. Wyd. Biologii i Ochr. Środ. UŁ, praca doktor.
- KAJAK Z., 1995. Procesy biologiczne w ochronie i rekultywacji nizinnych zbiorników zaporowych: Eutrofizacja nizinnych zbiorników zaporowych. *Bibl. Monit. Środ.* 33-41.
- KANNAN K., KOBER J.L., KANG Y.S., MASUNAGA S., NAKANISHI J., OSTASZEWSKI A., GIESY J.P., 2001. Polychlorinated naphthalens, - biphenyls, -dibenzo-p-dioxins, - dibenzofurans, polycyclic aromatic hydrocarbons and alcyphenols in sediment from the Detroit and Rouge Rivers, Michigan, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 1878-1889.
- KANNAN K., YUN S.H., OSTASZEWSKI A., MCCABE J.M., MACKENZIE-TAYLOR D., TAYLOR A.B., 2008. Dioxin-like toxicity in the Saginaw River Watershed: polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in sediments and floodplain soils from the Saginaw and Shiawassee Rivers and Saginaw Bay, Michigan, USA. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 54, 9-19.
- KARASEK F.W., VIAU A.C., 1983. Gas chromatographic – mass spectrometric analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and organic compounds in high-temperature fly ash from municipal waste incineration. *J. Chromatogr.* 256, 79-88.
- KARI F.G., HERMANN R., 1989. Abslutung von organischen spurenschadstoffen und schwermetallen aus einem stadische eizzugsgebiet: ganglienienanlyase, korngrossrnuordnung und metallspeziesauftrennung. *DGM* 33, 5/6.
- KARICHKOFF S.W., BROWN D.S., SCOTT T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Wat. Res.* 13, 241-248.
- KAWAHIGASHI H., HIROSE S., OHKAWA H., OHKAWA Y., 2003. Transgenic rice plants expressing human CYP1A1 exude herbicide metabolites from their roots. *Plant Sci.* 165, 373–381.
- KAWAHIGASHI H., HIROSE S., OHKAWA H., OHKAWA Y., 2006. Phytoremediation of the herbicides atrazine and metolachlor by transgenic rice plants expressing human CYP1A1, CYP2B6, and CYP2C19. *J. Agric. Food Chem.* 54, 2985–2991.
- KAWAMURA K., KAPLAN I.R., 1986. Compositional change of organic matter in rainwater during precipitation events. *Atmosph. Environ.* 20, 527–535.

- KE L., WONG W.Q., WONG T.W., WONG Y.S., TAM N.F., 2003. Removal of pyrene from contaminated sediments by mangrove microcosms. *Chemosphere* 51, 25-34.
- KEIM T., FRANCKE W., SCHMIDT S., FORTNAGEL P., 1999. Catabolism of 2,7-dichloro- and 2,4,8-trichlorodibenzofuran by *Sphingomonas* sp. strain RW1. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 23, 359-363.
- KIEDRZYŃSKA E., JÓŹWIK A., 2006. Analiza procesu transportu rumowiska unoszonego na tle dynamiki przepływów rzeki Pilicy z wykorzystaniem metod statystycznych. *Infrastr. Ekol. Terenów Wiejskich* 4, 45-53.
- KIM K-S., HONG K-H., KO Y-H., YOON K-D., KIM M-G., 2003. Emission characteristics of PCDD/Fs in diesel engine with variable load rate. *Chemosphere* 53, 601-607.
- KIMURA N., URUSHIGAWA Y., 2001. Metabolism of dibenzo-p-dioxin and chlorinated dibenzo-p-dioxin by a gram-positive bacterium, *Rhodococcus opacus* SAO 101. *J. Biosci. Bioeng.* 92, 138-143.
- KIRCHNER M., HENKELMANN B., JAKOBI G., KOTALIK J., FISHER N., OXYNOS K., SCHRAMM K-W., 2006. Concentration measurements of PCDD/F in air and spruce needles in the Bavarian Forest and Bohemian Forest (Sumava): First results. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63, 68-74.
- KLATKOWA H., 1981. Gleby. W. Województwo łódzkie – monografia (praca zbiorowa). Uniwersytet Łódzki, Urząd Miasta Łodzi, Łódź, 30-33.
- KLECKA G.M., GIBSON D.T., 1980. Metabolism of dibenzo-para-dioxin and chlorinated dibenzo-para-dioxins by a *Beijerinckia* species. *Appl. Environ. Microbiol.* 39, 288-296.
- KNEZOVICH J. P., HARRISON F. L. AND WILHELM R. G., 1987. The bioavailability of sediment sorbed organic chemicals: a review. *Wat. Air Soil Pollut.* 32, 233-245.
- KOBASIĆ V.H., PICER M., PICER N., CALIĆ V., 2008. Transport of PCBs with leachate water from contaminated soil. *Chemosphere* 73, 143-148.
- KOCAN A., 2004. Handbook of food analysis. Chapter: Dioxin and dioxin-like PCB residues. 2nd edition. Revised and Expanded 2, (Red) Leo M.L. Nollet, M.Decker. Inc., New York, USA, 1363-1401.
- KOH C.H., KHIM J.S., KANNAN K., VILLENEUVE D.L., SENTHILKUMAR K., GIESY J.P., 2004. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), biphenyls (PCBs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 2,3,7,8-TCDD equivalents (TEQs) in sediments from the Hyeongsan River, Korea. *Environ. Poll.* 123, 489-501.
- KOŁODZIEJAK-NIECKUŁA E., 2001. Trucizny na celowniku. Wiedza i życie, 6 (<http://archiwum.wiz.pl/2001/01063800.asp>).
- KONDRACKI J., 2000. Atlas hydrologiczny Polski, Wyd. Geol. Warszawa.
- KONDRACKI J., 2002. Geografia Regionalna Polski. PWN Warszawa.
- KONDRACKI J., 1978. Geografia Fizyczna Polski, PWN, Warszawa.
- KONIECZKA P., LISINGER TH.P., ZYGMUNT B., NAMIEŚNIK J., 2005. Determination of PCBs in river sediment samples – proficiency test for selected Polish laboratories. *Accred. Dual. Asur.* 10, 241-251.
- KONWENCJA SZTOKHOLMSKA w sprawie Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych (<http://ks.ios.edu.pl/gef/ftp/konwencja.pdf>)
- KONWENCJA W SPRAWIE TRANSGRANICZNEGO ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA NA DALEKIE ODLEGŁOŚCI (LRTAP) Genewa, 13 listopada 1979 r. (Dz. U. nr 60 poz. 311 z dnia 28 grudnia 1985 r.)



- KOWALEWSKA G., 1999. Phytoplankton - the main factor responsible for transport of polynuclear aromatic hydrocarbons from water to sediments in the southern Baltic ecosystem. *IECS J. Mar. Sci.* 56 (Supl.), 219-222.
- KOWALEWSKA G., KONAT-STEPOWICZ J., WAWRZYNIAK-WYDROWSKA B., SZYMCHYK-ŻYŁA M., 2003. Transfer of organic contaminants to the Baltic in the Odra Estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 46, 703-718.
- KRAUZE K., WAGNER I., 2008. An ecohydrological approach for the protection and enhancement of ecosystem services. [W:] Petrosillo, I., Jones, B., Muller, F., Zurlini, G., Krauze, K., Victorov, S. (Red.) Use of landscape sciences for the assessment of environmental security. Springer-Verlag Publisher.
- KRAUZE K., ZAWILSKI M., WAGNER I., 2008. Aquatic habitat rehabilitation: Goals, constraints and techniques [W:] Wagner I., Marshalek J., Breil P. (Red) Aquatic Habitats in Sustainable Urban Water Management: Science, Policy and Practice. Taylor and Francis/Balkema: Leiden.
- KRISHNAPPAN B.G., MARSALEK J., 2002. Transport characteristics of fine sediments from on-stream stormwater management pond. *Urban Water* 4, 3-11.
- KUIPER I., LAGENDIJK E.L., BLOEMBERG G.V., LUGTENBERG B.J.J., 2004. Rhizoremediation: abeneficial plant-microbe interaction. *Mol. Plant Microbe Interact.* 17, 6-15.
- KUJAWA I., KUJAWA M., 2003. The General Project of the Sokołówka River. UML Łódź.
- KULIGOWSKI A., 2007. Wykorzystanie Zbiornika Jeziorsko do celów rybackich i wędkarskich – kształtowanie struktury ichtiofauny w latach 1988-2006. *Nauka Przyroda Techno.* 1, 2.
- KUROWSKI J.K., 1998. Sulejowski Park Krajobrazowy. Zespół Nadpilicznych Parków Krajobrazowych. Moszczenica.
- LARRSON P., OKLA L., CRONBERG G., 1998. Turnover of polychlorinated biphenyls in a eutrophic and an oligotrophic lake in relation to internal lake processes and atmosphere fallout. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 55, 1926-1937.
- LARSSON P., 1984. Transport of PCBs from aquatic to terrestrial environment by emerging Chironomids. *Environ Pollut.* 34A, 283-289.
- LEAHY J.G., COLWELL R.R., 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiol. Rev.* 54, 305-315.
- LEIGH M.B., FLETCHER J.S., FU X., SCHMITZ F.J., 2002. Root turnover: an important source of microbial substrates in rhizosphere remediation of recalcitrant contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1579-1583.
- LEIGH M.B., PROUZOVA P., MACKOVA M., MACEK T., NAGLE D.P., FLETCHER J.S., 2006. Polychlorinated biphenyl (PCB)-degrading bacteria associated with trees in a PCB contaminated site. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 2331-2342.
- LEXEN K., DE WIT C., JANSSON B., KIELLER L-O., KULP S.E., LJUNG K., SODERSTROM GRAPPE C., 1993. Polychlorinated dibenzo -p-dioxin and dibenzofuran levels and patterns in samples from different Swedish industries analyzed within the Swedish dioxin survey. *Chemosphere* 27, 163-170.
- LIN Y-J., LIU H-CH., HSEU Z-Y, WU W-J., 2005. Study of transportation and distribution of PCBs an ecologically simulated growth chamber. *Chemosphere* 64, 565-573.
- LIU L., JIANG C.-Y., LIU X.-Y., WU J.-F, HAN J.-G., LIU S.-J., 2007. Plant-microbe association for rhizoremediation of chloronitroaromatic pollutants with *Comamonas* sp. strain CNB-1. *Environ. Microbiol.* 9, 465-473.

- LIZAK R., RACHUBIK J., PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA J., KOWALSKI B., 2005. Analiza PCDD i PCDF w środkach żywienia zwierząt metodą HRGC/HRMS z wykorzystaniem techniki rozcieńczeń izotopowych. VII Konferencja Naukowa „Dioksyny w Przemśle i Środowisku” 16-17.VI.2005, Kraków-Tomaszowice.
- LOGANATHAN B.G., IRINE K.N., KANNAN K., PRAGATHESWARAN V., SAJWAN K.S., 1997. Distribution of selected PCB congeners in the Babcock street sewer district: a multimedia approach to identify PCB sources in combined sewer overflows (CSOs) discharging the Buffalo River, New York. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 15, 133-140.
- LOGANATHAN B.G. KUMAR K.S., MASUNAGA S., SAJWAN K.S., 2008. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediment and mussel samples from Kentucky Lake, USA. *Arch Environ Contam Toxicol.* 54, 20–30
- LOHMAN R., JONES K.C., 1998. Dioxins and furans in air and depositions: A review of levels, behavior and processes. *Sci. Total Environ.* 219, 53-81.
- ŁOMNICKI A., 2005. Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników. PWN Warszawa.
- LOVLEY D.R., 2003. Cleaning up with genomics: applying molecular biology bioremediation. *Nat. Rev.* 1, 35–44.
- LUGTENBERG B.J.J., DEKKERS L., BLOEMBERG G.V., 2001. Molecular determinants of rhizosphere colonization by *Pseudomonas*. *Annu. Rev. Phytopathol.* 39, 461–490.
- MACEK T., MACKOVA M., KAS J., 2000. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. *Biotechnol. Adv.* 18, 23–34.
- MACKAY D., SHIU W.Y., MA K.C., 1992. Illustrated Handbook of Physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Vol. I+II, Lewis Publishers INC., Boca Raton, FL, USA.
- MADSEN B.L., 1995. Danish Watercourse . Ten years with the New Watercourse Act. Ministry of Environment and Energy. Danish Environment Protection agency, str 208.
- MAKLES Z., 1990. Fenomen chemiczny 2,3,7,8-TCDD. *Biuletyn WICHiR* 1, 52-65.
- MAKLES Z., 1997. Dioksyny a spalanie odpadów. *Biuletyn WICHiR* 1, 29-46.
- MAKLES Z., ŚWIĄTKOWSKI A., GRYBOWSKA S. 2001. Niebezpieczne dioksyny. Wydawnictwo Arkady, Warszawa.
- MAKSYMIOUK Z., 1970. Hydrografia dorzecza. *Act. Geograph. Lodz.* 25, 1-102.
- MARKLUND S., ANDERSON R., TYSKLIND M., RAPPE C. 1990 – Emissions of PCDDs and PCDFs in gasoline and diesel fueled cars. *Chemosphere* 20, 553-561.
- MARSALEK J., NG., H., 1989. Evaluation of pollution loading from urban nonpoint sources: methodology and applications. *J. Great Lakes Res.* 15, 444-451.
- MARSALEK J., JIMENEZ-CISNEROS B.E., MALMAQUIST P.A., KARMAZUS J., GOLDENFUM CHOCAT B., 2006. Urban water cycle processes and interactions. Technical Documents in Hydrology, UNESCO, Paris, 78.
- MARSHALL J., 2005. Megacity, mega metropolity. *Nature* 9/15, 312 – 314.
- MARTINEZ D., MULLER R.K., 1988. Gifte in unsere. Hand, II AUFL. Urania Verlag Leipzig, Jen, Berlin.
- MARVIN CH.H., HOWELL E.T., KOLIC T.M., REINER E.J., 2002. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediments and mussels at three sites in the lower Great Lakes, North America. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 1908-1921.

- MASTER E.R., LAI V.W., KUIPERS B., CULLEN W.R., MOHN W.W., 2002. Sequential anaerobic-aerobic treatment of soil contaminated by weathered Aroclor 1260. *Environ Sci Technol.* 36, 100–3.
- MASTYŃSKI J., ANDRZEJEWSKI W., KULIKOWSKI A., 1999. Gospodarka rybacko - wędkarska w zbiorniku Jeziorsko, Poznań.
- MAUL J.D., BELDEN J.B., SCHWAB B.A., WHILES M.R., SPEARS B., FARRIS J.L., LYDY M.J. 2006. Bioaccumulation and trophic transfer of polychlorinated biphenyls by aquatic and terrestrial insects to tree swallows (*Tachycineta bicolor*). *Environ Toxicol Chem.* 25,1017–25.
- MCLACHLAN M.S., HORSTMANN M., HINKEL M., 1996. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sewage sludge: sources and fate following sludge application to land, *Sci. Total Environ.* 185, 109-123.
- MEYBECK M., 2002. Riverine quality at the Anthropocene: Propositions for global space and time analysis, illustrated by the Seine River. *Aquat. Sci.* 64, 376-393.
- MEYBECK M., 2003. Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndrom. The Royal Society 358, 1935 – 1955.
- MEYBECK M., VÖRÖSMARTY CH. 2005. Fluvial filtering of land – to – ocean fluxes: from natural Holocene variations to Anthropocene, R.C. *Geosci.* 337, 107-123.
- MOERMOND I.A., ZWOLSMAN J.J.G, KOELSMAN A.A., 2005. Black carbon and ecological factors affect in situ biota to sediment accumulation factors for hydrophobic organic compounds in flood plain lakes. *Environ Sci Technol.* 39, 3101–9.
- MOON H-B., YOON S-P., JUNG R-H., CHOI M., 2008. Wastewater treatment plants (WWTP) as a source of sediment contamination by toxic organic pollutants and fecal sterols in a semi-enclosed bay in Korea. *Chemosphere* 73, 880-889.
- MUIR D.C., NORSTROM R.J., SIMON M., 1988. Organochlorine contaminants in Arctic marine food chains: Accumulation of specific polychlorinated biphenyls and chlordane-related compounds. *Environ. Sci. Tech.* 22, 1071-1079.
- NEDUNURI K.V., GOVINDARAJU R.S., BANKS M.K., SCHWAB A.P., CHEN Z., 2000. Evaluation of phytoremediation for field-scale degradation of total petroleum hydrocarbons. *J.Environ. Eng.* 126, 483-490.
- NEWMAN L.A., REYNOLDS CH.M., 2004. Phytoegradation of organic compounds. *Curr. Opin. Microbiol.* 15, 225-230.
- NIEMIRYCZ E., GOZDEK J., KACZMARCZYK A., TYSZKIEWICZ H., 2003. Antropogeniczne substancje organiczne: pochodzenie rozmieszczenie i oddziaływanie w osadach wodnych Zbiornika Włocławskiego. IMGW, *raport projektu GF/POL/INV/R.22*
- NISBET I.C.T., SAROFIM A.F., 1972. Rates and routes of transport of PCBs in the environment. *Environ. Health Perspect.* 1, 21-38.
- NOVAKOVA H., VOSAHLIKOVA M., PAZLAROVA J., MACKOVA M., BURKHARD J., DEMNEROVA K., 2002. PCB metabolism by *Pseudomonas* sp. P2. *Intern Biodeterior Biodegrad.* 50, 47–54.
- OEHME M., 1991. Further evidence for long-range air of polychlorinated aromates and pesticides: North America and Eurasia to the Arctic. *Ambio* 20, 293-297.
- OLACZEK R., TRANDA E., 1990. Z biegiem Pilicy. WP, Warszawa, 1-285.
- ORŁOWSKI W., 1999. Techniczna charakterystyka zbiornika retencyjnego Jeziorsko na Warcie. [W:] Mat. Konf. Nauk.-Techn. "Eksploatacja i oddziaływanie dużych zbiorników nizinnych". Uniejów, 7-18, PAN, 161.
- OSMULSKA-MRÓZ B., 1986. Ochrona i kształtowanie małych cieków na terenach miejskich. *Ochr. Środ.* 488/1-2, 27-28.



- PAN J., YANG Y-L., CHEN D-Z., XU Q., TANG H., LI Y., NIE L-M., JIANG K., XI D-L., 2008. Distribution characteristics and source analysis of dioxins In sediments and mussels from Qingdao coastal sea. *Chemosphere* 70, 1699-1706.
- PAPIŃSKA E., 2002. Wpływ antropopresji na przemiany środowiska geograficznego województwa łódzkiego 9w granicach z lat 1975-1995). *Acta Geogr. Lodz.* 81, TN, Łódź.
- PARSONS J.R. STORMS M.C.M., 1989. Biodegradation of chlorinated dibenzo-para-dioxins in batch and continuous cultures of strain JB1, *Chemosphere* 19, 1297–1308.
- PARSONS J.R., DE BRUIJNE J.A., WEILAND A.R, 1998. Biodegradation pathway of 2-chlorodibenzo-p-dioxin and 2-chlorodibenzofuran in the biphenyl-utilizing strain JB1, *Chemosphere* 37, 1915–1922.
- PAUL J.F., COMELET R.L., COPELAND J., 2002. Landscape metrics and estuarine sediment contamination in the mid-Atlantic and southern New England regions. *J. Environ. Qual.* 3, 836-845.
- PEDERSEN T.F. 1995. Sedimentary organic matter preservation an assessment and speculative synthesis – a comment. *Mar. Chem.* 49, 117-119.
- PFLIEGER-BRUSS S., HAGEMANN S., KORNER W., HANF V., KOHN F.M., MULLER C., SCHILL W.B., 2006. Effects of single non-ortho, mono-ortho and di-ortho chlorinated biphenyls on human sperm functions in vitro. *Reprod. Toxicol.* 21, 280-284.
- PHAM T., PROLUX S., 1997. PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluoranthenneent PLUME in St. Laurence river. *Water Res.*, 31, 1887-1896.
- PIERARD C., BUZINSKI H., GARRIGUES P., 1996. Grain size distribution of PCBs in coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2776-2783.
- PIETRAS B.J., PASCHKE A., REYNALDI S., KRAAK M.H.S., ADMIRAAL W., LIESS M., 2005. Influence of food limitation on the effect of fenvalerate pulse exposure on the life history and population growth rate of *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 2254-2259.
- PIOŚ, 1994. Dioksyny – ocena zagrożeń środowiska naturalnego oraz metody ich wykrywania. Bibl. Monit. Środ. Warszawa.
- PIRARD C., FOCANT J-F., MASSART A-C., 2004. Assessment of the impact of an old MSWI. Part 2: Level of PCDD/Fs and PCBs in serum of people living in its vicinity, University of Liege, Organohalogen Compounds 66, 2653-2656.
- PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA J., 1999. Toksyczność i mechanizm molekularny działania polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów. Międzynarodowa konferencja – dioksyny w przemyśle. Kraków 23-24.09.1999. Politechnika Krakowska – KChA PAN
- PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA J., MAŁAGOŃSKI P., GEMBAL M., STYPUŁA-TRĘBAS S., LIZAK R., WARENIK-BANY M., MASZEWSKI S., 2008. Zawartość dioksyn i dl-PCB w paszach krajowych na podstawie badań w latach 2004-2007. IX Konferencja Naukowa „Dioksyny w Przemyśle i Środowisku” 12-13.VI.2008, Kraków-Tomaszowice.
- PLAŻA G., 1994. Dioksyny – niebezpieczne związki. *Ochr. Powiet. Prob. Odpad.* 28, 39-42.
- PN-EN 1948-1,2,3, POLSKA NORMA, 2002. Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF i dl-PCB, Warszawa.

- PRIEMER D.A. DIAMONG M.L., 2002. Application of the multimedia urban model to compare the fate of SOC's in urban and forested watershed. *Environ. Sci.Technol.* 36, 1004-1013.
- PROTOKÓŁ Z AARHUS, 1998 - Protokół do konwencji z 1979 r. w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości dotyczący trwałych zanieczyszczeń organicznych.
- PRZYBYŁKA J., 1995. Ocena wpływu zbiornika retencyjnego na warunki hydrogeologiczne terenów przyległych, Poznań.
- QI M., BLUNT J., CHEN J., GAO X., 1999. Determination of polychlorinated biphenyl congeners in sediment samples of twelve rivers in eastern China. *Toxicol. Environ. Chem.* 71, 497-508.
- RAINEY P.B., 1999. Adaptation of *Pseudomonas fluorescens* to the plant rhizosphere. *Environ. Microbiol.* 1, 243-257.
- RAMOWA DYREKTYWA WODNA- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/EC w sprawie ustanowienia ramowego programu działań w zakresie polityki UE względem zasobów wodnych Official Journal L 327, 22.12.2000, 1 - 72
- RAPORT WWF, 2006 ([http://assets.panda.org/downloads/12\\_pager\\_summary.pdf](http://assets.panda.org/downloads/12_pager_summary.pdf))
- RAPPE C., 1984. Dioxin chemistry – on overview. Herbicides in war. The long-term ecological and human consequences. [W:] Westing A.H., SIPRI, Stocholm, Taylor and Francis. London, Philadelphia.
- RAPPE C., ANDERSON R., KARLAGANIS G., BONJOUR R., 1994. PCDDs and PCDFs in samples of sewage sludge from various areas in Switzerland. *Organohalogen Comp.* 20, 79-84.
- RAPPE C., ANDERSSON R., LUNDSTROM K., WIGERG K., 1990. Levels of polychlorinated dioxins and dibenzofurans in commercial detergents and related products. *Chemosphere* 21, 43-50.
- RAPPE C., BERGEK S., FIEDLER H., COOPER K., 1998. PCDD and PCDF contamination in catfish feed from Arkansas, USA. *Chemosphere* 36, 2705–2720.
- ROBINSON C., BLOW P., DORMAN F., 2004. Rapid dioxin analysis using accelerated solvent extraction (ASE), multi-column sample cleanup and RT-Dioxin2 gas chromatography column. Australian Laboratory Services, Brisbane. *Organohalogen Comp.* 66, 101-106.
- ROBINSON S.L., NOVAK J.T., WIDDOWSEN M.A., CROSSWELL S.B., FETTEROLF G.J., 2002. Field and laboratory evaluation of the impact of tall fescue on polyaromatic hydrocarbon degradation in aged creosote-contaminated surface oil. *J.Environ.Eng.* 129, 232-240.
- ROBSON M., HARRAD S. 2004. Seasonal variation in concentrations of PCB in topsoil in a major conurbation. *Organohalogen Comp.* 66, 1437-1443.
- RODZIEWICZ M., KACZMARCZYK A., NIEMIRYCZ E., 2004. Polychlorinated biphenyls in the Sediments of the Odra River and its Tributaries. *Pol. J. Environ. Stud.* 13, 203–8.
- RODZIEWICZ M., KACZMARCZYK E., NIEMIRYCZ E., 2002. Polichlorowane bifenyli w osadach Odry i jej dopływów. Konferencja Naukowa „Dioksyny w Przemysle” Politechnika Krakowska, Kraków.
- ROESSINK I., KOELMANS A.A., BROCK T.C.M., 2008. Interactions between nutrients and organic micro-pollutants in shallow freshwater model ecosystems. *Sci. Total Environ.* 406, 436-442.

- ROSE C.L., MCKAY W.A., 1996. PCDDs (dioxins) and PCDFs (furans) in selected UK lake and reservoir sites – concentrations and TEQs in sediments and fish samples. *The Sci. Total Environ.* 177, 43-56.
- ROSSI L., DE ALENCASTRO L., KUPPER TH., TARRADELLAS J., 2004. Urban stormwater contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) and its importance for urban water system in Switzerland. *Sci. Total Environ.* 322, 179-189.
- ROSSINI P., DE LAZZARI A., GUERZONI S., MOLINAROLI E., RAMPAZZO G., ZANCANARO A., 2001. Atmospheric input of organic pollutants to the Venice lagoon. *Ann Chim* 91, 491-501.
- ROSSINI P., GUERZONI S., MATTEUCI G., GATOLIN M., FERRARI G., RACCANELLI S., 2005. Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy. *Sci. Total Environ.* 349, 190-200.
- ROZPORZĄDZENIE KOMISJI WE NR 69/2002 Z DNIA 26 LIPCA 2002 R., w sprawie metod dla celów oficjalnej kontroli pobierania próbek i oznaczania dioksyn i dioksynopodobnych PCB w środkach spożywczych.
- ROZPORZĄDZENIE KOMISJI WE NR 1881/2006 Z DNIA 19 GRUDNIA 2006 R. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
- ROZPORZĄDZENIE KOMISJI WE NR 199/2006 Z DNIA 03 LUTEGO 2006 R. zmieniające rozporządzenia WE nr 466/2001 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych w odniesieniu do dioksyn i dioksynopodobnych PCB.
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA GOSPODARKI Z DNIA 26 WRZEŚNIA 2002 R. w sprawie określenia urządzeń, w których mogły być wykorzystywane substancje stwarzające zagrożenia dla środowiska (Dz.U.02.173.1216).
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA Z DNIA 13 CZERWCA 2003 r. W sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji na podstawie art. 148 ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. (Dz. U. Nr 62 poz. 627, z późn. zm.).
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA Z DNIA 16 KWIETNIA 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498)
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA Z DNIA 4 SIERPNIA 2003 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz.U. 03.163.1584).
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA Z DNIA 6 MAJA 2004 R. w sprawie wymagań dotyczących pobierania próbek żywności oraz metod analitycznych stosowanych w badaniach dioksyn i polichlorowanych bifenyli o właściwościach podobnych do dioksyn w ramach urzędowej kontroli żywności na podstawie art. 9 ust. 7 ustawy z dnia 6 maja 2001 r. (Dz. U. Nr 63, poz. 634, z późn. zm.).
- RUZO L.O., ZABIK M.J., SCHUETZ R.D., 1974. Photochemistry of bioactive compounds: photoproducts and kinetics of polychlorinated biphenyls. *J. Agric. Food Chem.* 22,199–202.
- RYAN J.V., GULLET B.K., 2000. On-road emission sampling of a heavy-duty diesel vehicle for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4483-4489.
- SAFE S., SAFE L., MULLIN M., 1987. Polichlorinated biphenyls: Environmental Occurrence and analysis. [W:] Safe i Hutzinger (Red.): Environ. Toxin Ser. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-13.

- SAPOZHNIKOVA Y., ZUBCOV E., ZUBCOV N., SCHLENK D., 2005. Occurrence of pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs), and heavy metals in sediments from the Dniestr River, Moldova. *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.* 49, 439-488.
- SCHINDLER, D.W., 1971. A hypothesis to explain differences and similarities among lakes in the Experimental Lakes Area (ELA), northwestern Ontario. *J. Fish. Res. Board Can.* 28, 295-301.
- SCHINDLER, D.W., BAYLEY SE., CURTIS P.J., PARKER B.R., STANTON M.P., KELLY C.A., 1992. Natural and man-causes factors affecting the abundance and cycling of dissolved organic substances in Precambrian Shield lakes. *Hydrobiol.* 229, 1-21.
- SCHINDLER, D.W., KIDD K.A., MUIR D.C.G., LOCHART W.L., 1995. The effect of ecosystem characteristics on contaminant distribution in northern freshwater lakes. *Sci. Total. Environ.* 160/161, 1-17.
- SCHREINER G., WIEDMANN T., SCHIMMEL H., BALLSCHMITER K., 1997. Influence of the substitution pattern on the microbial degradation of mono- to tetrachlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Chemosphere* 34, 1315-1331.
- STEWART A., HARRAD S.J., MCLACHLAN M.S., MCGRATH S.P., JONES K.C., 1995. PCDD/Fs and non-o-PCBs in digested UK sewage sludges. *Chemosphere* 30, 51-67.
- SHEA D., 1988. Developing national sediment quality criteria. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1256-1261.
- SINGER A.C., THOMPSON I.P., BAILEY M.J., 2004. The tritrophic trinity: a source of pollutant-degrading enzymes and its implications for phytoremediation. *Curr. Opin. Microbiol.* 7, 239-244.
- SIUTA J., 1998. Rekultywacja gruntów. Wydawnictwo Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa.
- SKOWRON A., 2008A. WG VII: Ecohydrology and urban aquatic ecosystems (Monitoring of physical and chemical parameters of the Sokolowka River – summary of the two years results). SWITCH-Łódź, Final Report.
- SKOWRON A., 2008B. WG VII: Ecohydrology and urban aquatic ecosystems (Monitoring of phytoplankton composition in five interlinked reservoirs on the Sokolowka River in 2007 year). SWITCH-Łódź, Final Report.
- SKOWRON A., IZYDORCZYK K., 2008. Ecohydrology and Urban Aquatic Ecosystems (Assessment of water quality in five interlinked reservoirs located on the Sokolowka River based on decree of Minister of Environment). SWITCH-Łódź, Final Report.
- SICILIANO S.D., GERMIDA J.J., BANKS K., GREER C.W., 2003. Changes in microbial community composition and function during a polyaromatic hydrocarbon phytoremediation field trial. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 483-489.
- SOKOŁOWSKI M., 1993. Dioksyne. Ocena zagrożenia środowiska naturalnego oraz metody wykrywania. WiChiR. Warszawa.
- SOKOŁOWSKI M., ŚLIWAKOWSKI M., 1994. Źródła powstawania dioksyn poza procesami spalania. I Ogólnopolskie sympozjum – Dioksyne-Człowiek-Środowisko. Kraków 22-23.09.1994. Politechnika Krakowska.
- STAREK A., 1999. Ocena narażenia łącznego – koncepcja równoważników toksyczności. Międzynarodowa konferencja – dioksyne w przemyśle. Kraków 23-24.09.1999. Politechnika Krakowska – KchA PAN, 41-50.

- STEHL R.H., LAMPARSKI L.L., 1977. Combustion of several 2,4,5-chlorophenoxy compounds: formation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin. *Science*. 197, 1008-1009.
- STEVENS J., GREEN N., JONES K.C., 2001. Survey of PCDFs and non-ortho PCBs in UK sewage sludges. *Chemosphere* 44, 1455-1462.
- STRAYER D.L., BEIGHLEY R.E., THOMPSON L.C., BROOKS S., NILSSON C., PINARY G., NAIMAN R.J., 2003. Effects of land cover on stream ecosystems: roles of empirical models and scaling issues. *Ecosystems* 6, 407-423.
- STRUSIŃSKI P., LUDWICKI J.K., GÓRALCZYK K., CZAJA K., HERNIK A., 2001. Środowiskowe narażenie na polichlorowane bifenylo – wybrane aspekty zdrowotne. Materiały konferencyjno-szkoleniowe PCB-STOP, Dolnośląska fundacja Ekorozwoju ([http://www.pcb.pl/zdr\\_narazenia\\_na\\_pcb.shtml](http://www.pcb.pl/zdr_narazenia_na_pcb.shtml))
- SUMOROK B., KIEDRZYŃSKA E., 2007. Mycorrhizal status of native willow species In the Pilica River floodplain along the moisture gradient. [W:] Okruszko i in., (Red.) Wetland: Monitoring, modelling and management, 281-286.
- SULISTYANINGDYAH W.T., OGAWA J., LI Q.S., SHINKYO R., SAKAKI T., INOUE K., SCHMID R.D., SHIMIZU S., 2004. Metabolism of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by cytochrome P450BM-3 and its mutant. *Biotechnol. Lett.* 26, 1857–1860.
- SUSARLA S., MEDINA V.F., MCCUTCHEON S.C., 2002. Phytoremediation: an ecological solution to organic chemical contamination. *Ecol. Eng.* 18, 647–658.
- SZUPRYCZYŃSKI I., 1986. Wpływ Włocławskiego zbiornika wodnego na środowisko geograficzne. Dokumentacja Geograficzna IGiZP PAN.
- SZYPER H., MASTYŃSKI J., 1997. Nizinny zaporowy zbiornik Jeziorsko, *Aura* 8.
- TAKADA S., NAKAMURA M., MATSUEDA T., KONDO R., SAKAI K., 1996. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by the white root fungus *Phanerochaete sordida* YK-624, *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 4323–4328.
- TAMM H., ŁAPIŃSKA M., ZALEWSKI M., OSAUSKYTE V., SKORUPSKAS R., BRIEDE A., DRUVITIS I., GAVRILOVA G., PARELE E., SPRINGE G., GAUMIGA R., MEL'NIK M.M., ALEKSANDROV J.V. 2009. Baltic and Eastern Continental Rivers. Charter 16. 607-642 [W:] Tockner K., Robinson Ch.T., Uehlinger U. (Red.). Rivers of Europe.
- THOMA G.J., LAM T.B., WOLF D.C., 2003. A mathematical model of phytoremediation for petroleum contaminated soil: sensitivity analysis. *Int. J. Phytorem.* 5, 125–136.
- THOMPSON A., ALLEN J.R., DODOO D., HUNTER J., HAWKINS S.J., WOLFF G.A., 1996. Distribution of chlorinated biphenyls in mussels and sediments from Great Britain and Irish Sea Cast. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 232-237.
- THOMPSON S., BUDZINSKI H., GARRIGUES P., NARBONNE J.F., 1999. Comparison of PCB and DDT distribution between watercolumn and sediment-dwelling bivalves in Arcachon Bay, France. *Marine Pollut. Bull.* 38, 655-662.
- THRONTON K.W., KIMMER B.L., PAYNE F.E., (RED). 1990. Reservoir limnology: Ecological Perspectives. Willey & Sons, str. 246.
- TIMCZENKO O., 2000. The ecohydrological researches of the Sulejow Reservoir. Wyd. Biol. i Ochr. Środ. UŁ, *praca mgr*.
- TOMLINSON B., FISHER A.G., CLARK R.D.S., 1993. The paddock. Stormwater – a community resource. EWS Report, 93/11, South Australia.
- U.S. EPA METHOD 1613, 1994. Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. Washington D.C.
- U.S. EPA METHOD 1668, 1999. Revision A: chlorinated biphenyls congeners in water, soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS. Washington D.C.



- U.S. EPA, 1994. Estimating exposure to dioxin-like compounds. Volume II: Properties, sources, occurrence, and background exposures. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, D.C. EPA/600/6-88/005cb.
- USTAWA O ODPADACH Z DNIA 27 KWIETNIA 2001 ROKU, (Dz.U. 01.62.628).
- VALLI K., WARIISHI H., GOLD M.H., 1992. Degradation of 2,7-dichlorodibenzo-paradioxin by the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Bacteriol.* 174, 2131–2137.
- VAN SICKLE J., BAKER J., HERLIHY A., BAYLEY P., GREGORY S., HAGGERTY P., ASHKENAS L., LI J., 2004. Projecting the biological condition on stream under alternative scenarios of human land use. *Ecol. Appl.* 368-380.
- VERVAEKE P., LUYSSAERT S., MERTENS J., MEERS E., TACK F.M., LUST N., 2003. Phytoremediation prospects of willow stands on contaminated sediments: a field trial. *Environ. Pollut.* 126, 27-282.
- WAGNER I., ZALEWSKI M., 2008. Ekohydrologia terenów zurbanizowanych – woda i zrównoważony rozwój w mieście przyszłości. POLEKO. *Ekopartner* 10, str. 204.
- WAGNER I., BOCIAN J., ZALEWSKI M., 2008. The ecohydrological dimension of small urban river management for stormwater and pollution loads mitigation: Lodz, Poland [W:] Wagner, I., Marshalek, J. and Breil, P. (Red.) Aquatic habitats in sustainable urban water management: science, policy and practice. Taylor and Francis/Balkema: Leiden.
- WAGNER I., IZYDORCZYK K., DROBNIĘWSKA A., FRATCZAK W., ZALEWSKI M., 2007. Inclusion of ecohydrology concept as integral component of systemic in urban water resources management. the City of Lodz, case study, Poland. Scientific Conference SWITCH in Birmingham and New directions in IURWM, Paris.
- WAGNER I., ZALEWSKI M., 2000. Effect of hydrological patterns of tributaries on processes in a lowland reservoir – consequence of restoration. *Ecol. Eng.* 16, 79-90.
- WALKER W.J., McNUTT R.P., MASLANKA C.K., 1999. The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic river: sources and chemical characteristics. *Chemosphere* 38, 363-377.
- WASIELA T., TAM I., KRAJEWSKI J., TARKOWSKI S., 1999. Środowiskowe zagrożenia zdrowia, Dioksyny. IMP, Łódź,
- WHIPPS J.M., 1990. CARBON ECONOMY, [W:] J.M. LYNCH (RED.), The rhizosphere. Wiley, New York, 59–97.
- WHITE P.M. JR., WOLF D.C., THOMA G.J., REYNOLDS C.M., 2006. Phytoremediation of alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in a crude oil-contaminated soil. *Water Ai Soil Pollut.* 169, 207–220.
- WHO REPORT, 1988. Environmental hHealth, PCBs, PCDDs and PCDFs in breast milk: Assessment of health risks. *WHO Copenhagen*, 29-34.
- WHO/EURO, 1987. PCBs, PCDDs, PCDFs: Prevention and control of accidental and environmental exposures. Environmental Health Series 23. Copenhagen: World Health Organization, Regional Office for Europe.
- WILKES H., WITTICH R.M., TIMMIS K.N., FORTNAGEL P., FRANCKE W., 1996. Degradation of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins by *Sphingomonas* sp. strain RW1, *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 367–371.
- WIOS, 2008. Raport o stanie środowiska w województwie łódzkim w 2007 roku. Bibl. Monit. Środ. Łódź.

- WITOSŁAWSKI P., 1993. Wpływ urbanizacji na ekologiczne zróżnicowanie flory roślin naczyniowych Łodzi. Wyd. Nauk Biol. UŁ, *praca doktor*.
- WIŚNIEWSKI R.J., 1995. Rola zasilania wewnętrznego w eutrofizacji zbiorników zaporowych. [W:] Zalewski M. (Red.) Procesy biologiczne w ochronie i rekultywacji nizinnych zbiorników zaporowych. Bibl. Monitor. Środ. PIOŚ, Łódź, 61-70.
- WOJTAL, A. 1999. Porównawcza analiza zależności troficznych związanych z efektem kaskadowym w litoralu i pelagialu Sulejowskiego zbiornika zaporowego. Wyd. Nauk. Biol. UŁ, *praca doktor*.
- XANTHOPOULOS C., 1990. Niederschlagsbedingter schmutzstoffeintrag in kanalsysteme – erneute bilanzierung aufgrung weitergenhender erfassung von ereignisen. In: Schadosffe im regenabfluss aus stadischen gebieten. Presenataion eines BMFT-Verbundprojektes, Institut fur Siedlungswasserwirtschaft, Universitat Karlsruhe, Germany, 115-145.
- YATEEM A., AL-SHARRAH T., BIN-HAJI A., 2007. Investigation of microbes in the rhizosphere of selected grasses for rhizoremediation of hydrocarbon-contaminated soils. *Soil Sed. Contam.* 16, 269–280.
- ZALECENIE KOMISJI NR 2004/705/WE Z DNIA 11 PAŹDZIERNIKA 2004 R. w sprawie monitorowania poziomu tła dioksyn dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (PCB) w środkach spożywczych.
- ZALECENIE KOMISJI NR 2006/794/WE Z DNIA 12 LISTOPADA 2006 R. w sprawie monitorowania tła dioksyn, dioksynopodobnych PCB i niedioksynopodobnych PCB w środkach spożywczych.
- ZALEWSKI M., 2000. Ecohydrology – the scientific background to use ecosystem properties as management tools toward sustainability of water resources. *Ecol. Engin. J. Ecohydrol.* 16, 1-8.
- ZALEWSKI M., 2006A. Ecohydrology – an interdisciplinary tool for integrated protection and management of water bodies. *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 158, 613–622.
- ZALEWSKI M., 2006B. Flood pulses and river ecosystem robustness. *Frontiers in Flood Research IAHS Publ.* 305, 143-154.
- ZALEWSKI M., 1997. Biotechnologie ekosystemowe – wykorzystanie procesów hydrologicznych, biogeochemicznych i biologicznych do poprawy jakości zasobów wodnych. [W:] M. Zalewski, R.J. Wiśniewski [Red.] Zastosowanie biotechnologii ekosystemalnych do poprawy jakości wód. *Zeszyt Naukowy Komitetu „Człowiek i Środowisko”* 18. Oficyna Wydawnicza Instytutu Ekologii PAN, Dziekanów Leśny, 5 – 21.
- ZALEWSKI M., 2007. Ecohydrology in the face of the Anthropocene. Red. Zalewski Maciej, Harper M. David, Robarts D. Richard. *Ecohydro. Hydrobiol.* 7, 99 – 100.
- ZALEWSKI M., JANAUER G.A., JOLANKAJ G. 1997. Ecohydrology: A new paradigm for the Sustainable Use of Aquatic Resources. Conceptual Background, Working Hypothesis, Rationale and Scientific Guidelines for the Implementation of the IHP-V Projects 2.3/2.4, *Technical Documents in Hydrology* No.7. UNESCO. Paris.
- ZALEWSKI M., WAGNER I., 2008. Ekohydrologia terenów zurbanizowanych. *Wodociągi Polskie* 1, 28-32.
- ZALEWSKI M., ZAWILSKI M., WAGNER I., FRĄTCZAK W., GRZELAK M., URBANIAK M., 2008. Analiza zasięgu terenów dolin na obszarze miasta Łodzi i zasad ich zagospodarowania dla potrzeb studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego miasta Łodzi. Opracowanie MCE PAN.

- ZENG E.Y., YU., C.C, TRAN K., 1999. In situ measurements of chlorinated hydrocarbons in the water column of the Palos Verdes Peninsula, California. *Environ. Sci. Technol.* 33, 392-398.
- ZEPP R.G., BAUGHMAN G.L., SCHOLTZHAUER P.F., 1981. Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water: sunlight induced reactions of aquatic pollutants photosensitized by humic substances. *Chemosphere* 10,109–17.
- ZIELIŃSKI M., WESOŁOWSKI W., KUCHARSKA M., 2007. Technika HRGC/HRMS w oznaczaniu non-ortho i mono-ortho PCB w produkowanych przemysłowo preparatach Aroclor. Konferencja „Zastosowanie technik chromatograficznych w analizie środowiskowej i klinicznej” 16 kwiecień 2007. Politechnika Łódzka, Łódź.
- ZIOMEK J., 2002. Geologia [W:] Atlas Miasta Łodzi. Wyd. UML, Łódź.



## 9A. ZAŁĄCZNIKI

### Załącznik 1. Zawartość materii organicznej w próbach osadów dennych.

Zbiornik/ miejsce poboru	wiosna 2007		jesień 2007		wiosna 2008		jesień 2008	
	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.
SJG	20,25	0,06	4,33	0,45	18,99	0,78	6,76	0,23
SJD	32,98	0,65	3,87	0,23	28,56	0,70	4,00	0,31
SZZ	2,10	0,09	1,38	0,22	5,87	0,08	3,30	0,17
SZT	3,23	0,10	2,58	0,98	6,77	0,15	3,39	0,10
SZP	13,07	0,08	7,75	0,56	14,56	0,10	16,64	0,30
W1	8,59	0,02	8,97	0,08	8,43	0,02	9,20	0,02
W2	9,71	0,03	9,75	0,02	8,61	0,05	9,52	0,08
J1	0,81	0,02	0,81	0,03	0,75	0,01	0,89	0,01
J2	1,31	0,02	1,31	0,02	1,32	0,03	1,40	0,02
S1	4,32	0,02	5,85	0,04	4,37	0,15	5,94	0,07
S2	7,82	0,05	6,76	0,05	7,67	0,02	6,54	0,01
S3	8,69	0,02	7,04	1,07	8,73	0,07	7,53	0,02
ZB	1,74	0,01	1,42	0,02	1,80	0,01	1,44	0,01

(SJG, Julianów Górny, SJD – Julianów Dolny, SZZ – Zbiornik Zgierska, SZT – Zbiornik Teresy, SZP – Zbiornik Pabianka, W1 – stanowisko Nowy Duninów nad Zbiornikiem Włocławskim, W2 – stanowisko Modzerowo nad Zbiornikiem Włocławskim, J1 – stanowisko Miłkowice nad Zbiornikiem Jeziorsko, J2 – stanowisko Siedlątków nad Zbiornikiem Jeziorsko, S1 – Stanowisko Zarzęcin nad Zbiornikiem Sulejowskim, S2 – stanowisko Bronisławów nad Zbiornikiem Sulejowskim, S3 – stanowisko Tresta nad Zbiornikiem Sulejowskim, ZB- Zbiornik Barycz)

**Załącznik 2. Zestawienie przestrzennego zróżnicowania średnich stężeń poszczególnych kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w miejskich zbiornikach małej retencji na rzece Sokołowie.**

Związek	SJG		SJD		SZZ		SZT		SZP	
	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.
2378-TCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	0,08	0,15	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
12378-PeCDD	0,48	0,96	0,84	0,94	0,07	0,13	0,21	0,43	0,02	0,04
123478-HxCDD	n.w.	n.w.	0,42	0,77	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	1,00	2,01
123678-HxCDD	1,13	2,14	n.w.	n.w.	0,78	0,57	0,31	0,62	6,86	13,69
123789-HxCDD	3,74	3,94	0,42	0,81	0,78	1,57	n.w.	n.w.	4,90	9,33
1234678-HpCDD	1,99	3,91	6,83	11,98	6,93	4,07	29,71	29,03	735,68	1049,50
OCDD	1,76	3,51	49,70	95,04	118,19	66,64	273,29	244,46	9679,79	13455,75
<b>Suma PCDD [ng/kg s.m.]</b>	<b>9,10</b>	<b>1,78</b>	<b>58,21</b>	<b>107,86</b>	<b>126,83</b>	<b>71,92</b>	<b>303,53</b>	<b>272,75</b>	<b>10428,26</b>	<b>14504,84</b>
2378-TCDF	1,85	2,82	0,19	0,25	0,41	0,82	0,83	1,66	n.w.	n.w.
12378-PeCDF	1,78	2,51	0,46	0,83	0,96	1,17	0,84	1,37	n.w.	n.w.
23478-PeCDF	1,42	2,84	1,94	2,30	1,14	1,56	1,88	2,92	0,87	1,71
123478-HxCDF	1,85	3,68	1,75	2,03	1,15	0,82	1,35	2,30	7,19	14,25
123678-HxCDF	n.w.	n.w.	2,10	2,40	0,85	0,62	0,89	1,23	n.w.	n.w.
234678-HxCDF	3,81	5,66	6,60	4,87	1,61	1,17	3,02	5,78	50,03	56,67
123789-HxCDF	0,15	0,29	1,32	1,47	0,49	0,65	0,83	1,45	n.w.	n.w.
1234678-HpCDF	1,46	2,92	6,17	5,47	4,20	5,43	11,33	9,59	58,92	79,20
1234789-HpCDF	0,14	0,27	n.w.	n.w.	0,37	0,75	1,52	1,76	0,17	0,35
OCDF	0,84	1,08	4,20	6,37	3,76	3,08	46,51	50,38	47,31	93,87
<b>Suma PCDF [ng/kg s.m.]</b>	<b>13,29</b>	<b>12,40</b>	<b>24,73</b>	<b>18,34</b>	<b>14,94</b>	<b>14,22</b>	<b>69,00</b>	<b>72,18</b>	<b>164,50</b>	<b>157,05</b>
PCB-77	6,87	9,18	11,95	17,64	3,51	0,95	16,51	21,99	25,85	40,92
PCB-81	1,13	1,97	2,77	4,62	1,19	1,60	33,12	51,85	47,55	93,41
PCB-126	3,89	6,73	0,68	1,35	0,27	0,31	2,91	3,78	7,07	10,03
PCB-169	0,02	0,04	0,03	0,06	0,14	0,28	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
PCB-105	45,32	78,32	4,60	5,18	4,54	1,73	23,43	23,62	42,19	82,14
PCB-114	6,70	13,02	4,31	4,83	1,63	1,86	50,49	70,50	1,24	2,48
PCB-118	126,11	139,03	92,58	77,03	24,31	23,08	744,98	1393,39	291,09	331,89
PCB-123	20,41	25,20	13,36	12,91	2,87	3,44	29,88	58,75	39,93	69,21
PCB-156	2,96	3,00	1,12	2,23	0,56	0,69	1,37	2,73	5,15	10,30
PCB-157	4,64	8,48	0,50	0,99	0,46	0,56	0,69	1,36	3,39	4,86
PCB-167	22,80	27,38	15,32	27,37	0,91	1,09	100,17	199,69	295,06	584,46
PCB-189	2,68	3,25	3,50	3,11	0,49	0,35	0,09	0,18	n.w.	n.w.
<b>Suma dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>243,53</b>	<b>305,74</b>	<b>150,72</b>	<b>126,99</b>	<b>40,88</b>	<b>28,08</b>	<b>1003,64</b>	<b>1823,15</b>	<b>759,36</b>	<b>1223,33</b>
<b>Suma PCDD,PCDF i dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>265,93</b>	<b>319,93</b>	<b>233,65</b>	<b>253,20</b>	<b>182,65</b>	<b>114,22</b>	<b>1376,16</b>	<b>2168,08</b>	<b>11351,26</b>	<b>15885,23</b>
<b>Poziom toksyczności [ng TEQ/kg s.m.]</b>	<b>2,64</b>	<b>2,92</b>	<b>2,94</b>	<b>2,28</b>	<b>1,31</b>	<b>1,28</b>	<b>2,38</b>	<b>2,31</b>	<b>18,89</b>	<b>15,80</b>

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)

**Załącznik 3. Zestawienie przestrzennego zróżnicowania średniego procentowego udziału kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce.**

	SJG		SJD		SZZ		SZT		SZP	
	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.
2378-TCDD	0,00	24,99	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00
12378-PeCDD	5,28	24,99	1,44	8,26	0,05	22,15	0,07	0,18	0,00	0,57
123478-HxCDD	0,00	2,49	0,73	0,00	0,00	0,79	0,00	0,00	0,01	0,00
123678-HxCDD	12,43	2,43	0,00	18,33	0,61	0,00	0,10	0,46	0,07	0,82
123789-HxCDD	41,14	2,45	0,73	44,73	0,62	49,94	0,00	0,71	0,05	0,00
1234678-HpCDD	21,87	3,74	11,73	43,55	5,47	25,21	9,79	1,49	7,05	3,99
OCDD	19,31	53,62	85,38	47,92	93,19	51,73	90,04	1,61	92,82	2,65
2378-TCDF	13,89	5,88	0,78	47,73	2,74	2,08	1,20	2,33	0,00	1,08
12378-PeCDF	13,37	1,76	1,85	7,30	6,44	2,53	1,22	6,63	0,00	2,31
23478-PeCDF	10,68	17,50	7,84	9,32	7,64	6,63	2,72	5,61	0,53	6,14
123478-HxCDF	13,92	5,84	7,06	11,95	7,70	4,89	1,96	6,02	4,37	4,02
123678-HxCDF	0,00	5,88	8,50	0,00	5,66	6,58	1,29	4,19	0,0	6,23
234678-HxCDF	28,67	45,07	26,70	19,22	10,78	35,89	4,38	3,51	30,41	3,85
123789-HxCDF	1,09	5,88	5,33	2,07	3,27	8,13	1,20	5,06	0,00	1,98
1234678-HpCDF	10,98	47,66	24,97	20,83	28,09	30,66	16,42	14,90	35,82	17,55
1234789-HpCDF	1,04	0,59	0,00	1,96	2,50	0,00	2,20	5,77	0,11	1,47
OCDF	6,35	24,89	16,97	40,91	25,17	12,36	67,41	16,15	28,76	24,74
PCB-77	2,82	2,79	7,93	6,86	8,60	9,29	1,64	7,42	3,40	5,49
PCB-81	0,47	0,39	1,84	1,36	2,91	1,94	3,28	2,59	6,26	3,43
PCB-126	1,60	0,96	0,45	0,46	0,66	0,64	0,29	0,62	0,93	1,07
PCB-169	0,01	0,01	0,02	0,11	0,34	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00
PCB-105	18,61	8,55	3,05	7,79	11,1	10,21	2,32	10,32	5,56	3,01
PCB-114	2,75	1,73	2,86	1,69	3,99	4,06	5,01	8,65	0,16	1,66
PCB-118	51,79	8,13	61,43	13,48	59,46	15,02	73,89	15,49	38,33	31,89
PCB-123	8,38	3,57	8,87	2,85	7,03	3,17	2,96	3,08	5,26	5,32
PCB-156	1,21	5,32	0,74	6,50	1,38	2,77	0,14	0,07	0,68	0,40
PCB-157	1,90	1,08	0,33	1,88	1,13	1,31	0,07	0,07	0,45	1,04
PCB-167	9,36	4,64	10,16	8,20	2,22	3,65	9,94	4,96	38,86	21,80
PCB-189	1,10	1,81	2,32	0,61	1,20	1,06	0,01	0,00	0,00	0,00

**Załącznik 4. Zestawienie sezonowej zmienności (wiosna, jesień) średnich stężeń poszczególnych kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w miejskich zbiornikach małej retencji na rzece Sokołówce.**

Sezon	wiosna	jesień	wiosna	jesień	wiosna	jesień	wiosna	jesień	wiosna	jesień
Zbiornik/związek	SJG	SJG	SJD	SJD	SZZ	SZZ	SZT	SZT	SZP	SZP
2378-TCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	0,15	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
12378-PeCDD	n.w.	0,96	0,03	1,65	0,13	n.w.	n.w.	0,43	n.w.	0,04
123478-HxCDD	n.w.	n.w.	0,06	0,79	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	2,01
123678-HxCDD	0,10	2,17	n.w.	n.w.	0,40	1,16	n.w.	0,62	n.w.	13,73
123789-HxCDD	4,27	3,21	0,85	n.w.	n.w.	1,57	n.w.	n.w.	n.w.	9,79
1234678-HpCDD	0,06	3,92	0,17	13,48	3,47	10,40	54,74	4,69	1114,34	357,02
OCDD	3,51	n.w.	3,30	96,09	65,85	170,54	484,83	61,76	14285,05	5074,53
<b>Suma PCDD [ng/kg s.m.]</b>	<b>7,94</b>	<b>9,30</b>	<b>4,41</b>	<b>109,57</b>	<b>69,72</b>	<b>183,67</b>	<b>539,57</b>	<b>67,07</b>	<b>15399,39</b>	<b>5455,07</b>
2378-TCDF	3,07	0,62	0,13	0,26	n.w.	0,82	1,66	n.w.	n.w.	n.w.
12378-PeCDF	0,12	3,43	0,06	0,85	0,61	1,32	1,43	0,26	n.w.	n.w.
23478-PeCDF	n.w.	2,84	0,05	3,83	0,58	1,71	3,08	0,68	n.w.	1,75
123478-HxCDF	0,01	3,69	0,03	3,46	0,73	1,57	2,39	0,31	n.w.	14,39
123678-HxCDF	n.w.	n.w.	0,06	4,14	0,53	1,16	1,31	0,47	n.w.	n.w.
234678-HxCDF	n.w.	7,62	5,88	7,32	0,94	2,28	5,85	0,20	52,37	47,69
123789-HxCDF	n.w.	0,29	1,34	1,30	0,69	0,29	1,50	0,15	n.w.	n.w.
1234678-HpCDF	n.w.	2,92	2,13	10,22	1,07	7,33	18,74	3,93	84,47	33,38
1234789-HpCDF	n.w.	0,27	n.w.	n.w.	0,75	n.w.	3,04	n.w.	n.w.	0,35
OCDF	1,13	0,56	0,40	8,00	1,74	5,79	90,12	2,90	n.w.	94,61
<b>Suma PCDF [ng/kg s.m.]</b>	<b>4,33</b>	<b>22,24</b>	<b>10,80</b>	<b>39,38</b>	<b>7,64</b>	<b>22,27</b>	<b>129,12</b>	<b>8,90</b>	<b>136,84</b>	<b>192,17</b>
PCB-77	10,79	2,95	20,41	3,48	3,14	3,89	28,08	4,94	42,99	8,71
PCB-81	2,03	0,24	4,83	0,70	1,73	0,65	61,55	4,68	93,83	1,27
PCB-126	7,79	n.w.	1,36	n.w.	0,27	0,27	5,21	0,62	12,42	1,72
PCB-169	0,04	n.w.	n.w.	0,06	n.w.	0,28	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
PCB-105	86,82	3,82	5,67	3,53	4,77	4,30	37,31	9,55	82,69	1,69
PCB-114	13,12	0,27	8,41	0,20	1,36	1,90	90,25	10,73	n.w.	2,48
PCB-118	218,80	33,43	158,36	26,80	35,24	13,38	1457,87	32,09	466,69	115,48
PCB-123	36,37	4,45	24,43	2,30	4,87	0,88	59,01	0,74	71,54	8,32
PCB-156	0,90	5,02	n.w.	2,23	0,70	0,42	2,73	n.w.	10,30	n.w.
PCB-157	8,67	0,60	n.w.	0,99	0,35	0,57	1,37	0,01	5,15	1,62
PCB-167	42,85	2,74	28,17	2,47	1,09	0,72	200,03	0,31	585,86	4,25
PCB-189	4,89	0,48	6,12	0,88	0,58	0,41	0,18	n.w.	n.w.	n.w.
<b>Suma dl-PCB [ng/kg]</b>	<b>433,07</b>	<b>53,99</b>	<b>257,77</b>	<b>43,64</b>	<b>54,09</b>	<b>27,67</b>	<b>1943,59</b>	<b>63,67</b>	<b>1371,47</b>	<b>145,54</b>
<b>Suma PCDD, PCDF i dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>445,34</b>	<b>85,54</b>	<b>272,16</b>	<b>192,59</b>	<b>131,46</b>	<b>233,61</b>	<b>2612,28</b>	<b>139,64</b>	<b>16907,70</b>	<b>5792,78</b>
<b>Poziom toksyczności próby [ng TEQ/kg s.m.]</b>	<b>1,54</b>	<b>3,74</b>	<b>1,05</b>	<b>4,82</b>	<b>0,75</b>	<b>1,86</b>	<b>3,77</b>	<b>0,99</b>	<b>22,82</b>	<b>14,96</b>

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)

**Załącznik 5. Zestawienie sezonowej zmienności (wiosna, jesień) średniego udziału procentowego kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych miejskich zbiorników małej retencji na rzece Sokołówce.**

Sezon	wiosna	jesień	wiosna	jesień	wiosna	jesień	wiosna	jesień	wiosna	jesień
Zbiornik/związek	SJG	SJG	SJD	SJD	SZZ	SZZ	SZT	SZT	SZP	SZP
2378-TCDD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
12378-PeCDD	0,00	9,32	0,68	1,47	0,19	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00
123478-HxCDD	0,00	0,00	1,36	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
123678-HxCDD	1,20	21,11	0,00	0,00	0,57	0,63	0,00	0,92	0,00	0,25
123789-HxCDD	53,83	31,32	19,18	0,00	0,00	0,85	0,00	0,00	0,00	0,18
1234678-HpCDD	0,70	38,25	3,92	12,03	4,97	5,66	10,14	6,95	7,24	6,54
OCDD	44,27	0,01	74,86	85,79	94,28	92,78	89,86	91,50	92,76	92,99
2378-TCDF	70,87	2,79	1,27	0,65	0,00	3,68	1,29	0,00	0,00	0,00
12378-PeCDF	2,83	15,43	0,62	2,17	7,94	5,93	1,11	2,88	0,00	0,00
23478-PeCDF	0,00	12,76	0,49	9,73	7,58	7,67	2,38	7,67	0,00	0,91
123478-HxCDF	0,30	16,58	0,26	8,80	9,59	7,05	1,85	3,52	0,00	7,49
123678-HxCDF	0,00	0,00	0,61	10,52	6,97	5,21	1,01	5,32	0,00	0,00
234678-HxCDF	0,00	34,26	58,37	18,59	12,35	10,24	4,53	2,19	38,27	24,82
123789-HxCDF	0,00	1,31	13,29	3,29	8,97	1,32	1,16	1,71	0,00	0,00
1234678-HpCDF	0,00	13,13	21,14	25,95	14,06	32,90	14,52	44,10	61,73	17,37
1234789-HpCDF	0,00	1,23	0,00	0,00	9,80	0,00	2,35	0,00	0,00	0,18
OCDF	26,00	2,52	3,95	20,31	22,75	25,99	69,80	32,61	0,00	49,24
PCB-77	2,49	5,47	7,92	7,98	5,81	14,04	1,44	7,76	3,13	5,98
PCB-81	0,47	0,44	1,88	1,61	3,20	2,36	3,17	7,36	6,84	0,87
PCB-126	1,80	0,00	0,53	0,00	0,50	0,98	0,27	0,97	0,91	1,18
PCB-169	0,01	0,00	0,00	0,14	0,00	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00
PCB-105	20,05	7,07	2,20	8,09	8,81	15,56	1,92	15,00	6,03	1,16
PCB-114	3,03	0,51	3,26	0,47	2,51	6,87	4,64	16,85	0,00	1,70
PCB-118	50,52	61,91	61,43	61,39	65,14	48,35	75,01	50,40	34,03	79,34
PCB-123	8,40	8,23	9,48	5,26	9,01	3,16	3,04	1,17	5,22	5,72
PCB-156	0,21	9,29	0,00	5,11	1,30	1,53	0,14	0,00	0,75	0,00
PCB-157	2,00	1,11	0,00	2,28	0,65	2,06	0,07	0,01	0,38	1,12
PCB-167	9,89	5,08	10,93	5,65	2,02	2,61	10,29	0,48	42,72	2,92
PCB-189	1,13	0,88	2,37	2,02	1,07	1,48	0,01	0,00	0,00	0,00

**Załącznik 6. Zestawienie stężeń kongenerów PCDD i PCDF w próbach wody ze zbiorników usytuowanych na rzece Sokołówce (28.01.2008).**

	<b>SJG</b>	<b>SJD</b>	<b>SZZ</b>	<b>SZT</b>	<b>SZP</b>
2378-TCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	3,68
12378-PeCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
123478-HxCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	64,03
123678-HxCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	51,53
123789-HxCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	73,20
1234678-HpCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	106,94
OCDD	12,04	14,75	16,78	28,36	429,37
2378-TCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
12378-PeCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	21,70
23478-PeCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	34,83
123478-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	63,69
123678-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	49,23
234678-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	70,83
123789-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	58,43
1234678-HpCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	69,28
1234789-HpCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	55,18
OCDF	n.w.	8,71	n.w.	n.w.	176,04
<b>Suma [pg/l]</b>	<b>12,03</b>	<b>23,46</b>	<b>16,77</b>	<b>28,35</b>	<b>1327,93</b>
<b>Poziom toksyczności [pg TEQ/l]</b>	<b>0,004</b>	<b>0,004</b>	<b>0,005</b>	<b>0,009</b>	<b>60,368</b>

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)

**Załącznik 7. Zestawienie stężeń kongenerów PCDD i PCDF w próbach wody ze zbiorników usytuowanych na rzece Sokołówce (23.07.2008).**

	<i>SJG</i>	<i>SJD</i>	<i>SZZ</i>	<i>SZT</i>	<i>SZP</i>
2378-TCDD	0,57	n.w.	n.w.	6,70	3,57
12378-PeCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	3,52
123478-HxCDD	n.w.	n.w.	n.w.	72,52	n.w.
123678-HxCDD	n.w.	4,81	n.w.	113,57	6,76
123789-HxCDD	n.w.	n.w.	n.w.	75,63	n.w.
1234678-HpCDD	7,31	8,65	8,68	140,31	27,20
OCDD	14,90	21,49	18,07	251,81	33,27
2378-TCDF	n.w.	n.w.	n.w.	8,50	n.w.
12378-PeCDF	n.w.	n.w.	n.w.	43,25	4,97
23478-PeCDF	n.w.	n.w.	n.w.	60,38	5,35
123478-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	79,86	n.w.
123678-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
234678-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	93,97	n.w.
123789-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	8,30
1234678-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	124,67	9,38
1234789-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	14,16	n.w.
OCDF	12,17	9,71	n.w.	267,20	10,94
<b>Suma [pg/l]</b>	<b>34,93</b>	<b>44,65</b>	<b>26,74</b>	<b>1352,50</b>	<b>113,23</b>
<b>Poziom toksyczności [pg TEQ/l]</b>	<b>0,646</b>	<b>0,577</b>	<b>0,092</b>	<b>73,461</b>	<b>10,717</b>

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)

**Załącznik 8. Zestawienie stężeń kongenerów PCDD i PCDF w próbach wody z rzeki Sokołówki (24.07.2008).**

	<i>Powyżej SJG</i>	<i>Poniżej SJG</i>	<i>Poniżej SZT</i>	<i>Powyżej SZP</i>	<i>Poniżej SZP</i>
2378-TCDD	0,88	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
12378-PeCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
123478-HxCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
123678-HxCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
123789-HxCDD	n.w.	7,01	n.w.	n.w.	n.w.
1234678-HpCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
OCDD	n.w.	2,16	n.w.	n.w.	n.w.
2378-TCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
12378-PeCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
23478-PeCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
123478-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
123678-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
234678-HxCDF	n.w.	0,86	n.w.	n.w.	n.w.
123789-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
1234678-HxCDF	n.w.	0,86	n.w.	n.w.	n.w.
1234789-HxCDF	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
OCDF	n.w.	1,65	n.w.	n.w.	n.w.
<b>Suma [pg/l]</b>	<b>0,88</b>	<b>12,53</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
<b>Poziom toksyczności [pg TEQ/l]</b>	<b>0,880</b>	<b>0,796</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)



**Załącznik 9. Zestawienie przestrzennego zróżnicowania średnich stężeń kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego.**

<b>Stanowisko</b>	<b>W1</b>		<b>W2</b>	
<b>Związek</b>	<b>średnia</b>	<b>odch. stand.</b>	<b>średnia</b>	<b>odch. stand.</b>
2378-TCDD	0,07	1,25	0,67	0,14
12378-PeCDD	3,20	1,70	0,85	6,39
123478-HxCDD	3,43	2,65	2,56	6,60
123678-HxCDD	5,73	5,51	5,04	8,88
123789-HxCDD	8,74	5,14	4,00	14,32
1234678-HpCDD	47,56	51,31	32,02	53,37
OCDD	607,48	681,30	399,42	624,54
<b>Suma PCDD [ng/kg s.m.]</b>	<b>676,21</b>	<b>742,26</b>	<b>444,56</b>	<b>713,15</b>
2378-TCDF	2,52	2,42	1,76	3,52
12378-PeCDF	4,71	2,34	1,18	8,35
23478-PeCDF	4,48	3,76	3,41	7,52
123478-HxCDF	17,95	8,75	20,69	13,61
123678-HxCDF	4,20	2,06	2,55	5,16
234678-HxCDF	11,17	9,12	12,78	11,10
123789-HxCDF	5,39	3,21	2,56	10,15
1234678-HpCDF	8,84	8,27	5,50	10,47
1234789-HpCDF	5,74	3,17	2,27	7,31
OCDF	23,65	21,68	18,03	26,24
<b>Suma PCDF [ng/kg s.m.]</b>	<b>88,65</b>	<b>57,15</b>	<b>70,73</b>	<b>100,27</b>
PCB-77	11,32	11,48	44,79	52,48
PCB-81	1,22	1,01	1,40	0,85
PCB-126	0,93	1,24	4,57	4,20
PCB-169	0,00	0,00	1,83	3,66
PCB-105	27,03	26,42	108,35	94,01
PCB-114	1,77	1,30	2,16	1,83
PCB-118	70,41	52,03	332,08	270,73
PCB-123	13,35	12,31	26,90	31,97
PCB-156	11,24	14,43	17,27	26,32
PCB-157	3,14	3,79	12,10	11,97
PCB-167	7,32	9,00	34,15	25,65
PCB-189	3,05	3,95	6,67	5,38
<b>Suma dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>150,78</b>	<b>133,89</b>	<b>592,27</b>	<b>402,45</b>
<b>Suma PCDD, PCDF i dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>915,64</b>	<b>933,30</b>	<b>1107,55</b>	<b>1215,87</b>
<b>Poziom toksyczności [ng TEQ/kg s.m.]</b>	<b>11,58</b>	<b>6,91</b>	<b>8,83</b>	<b>16,97</b>

**Załącznik 10. Zestawienie przestrzennego zróżnicowania średniego udziału procentowego kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego.**

Stanowisko Związek	W1		W2	
	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand.
2378-TCDD	0,00	0,01	1,43	2,85
12378-PeCDD	0,19	0,38	0,05	0,11
123478-HxCDD	0,26	0,37	2,7	4,65
123678-HxCDD	0,51	0,46	6,51	12,04
123789-HxCDD	0,74	0,70	3,00	5,46
1234678-HpCDD	6,29	1,30	7,39	4,47
OCDD	92,01	2,82	78,92	20,87
2378-TCDF	1,43	1,47	2,17	1,75
12378-PeCDF	0,86	3,17	2,97	1,60
23478-PeCDF	4,41	2,55	3,41	3,65
123478-HxCDF	39,34	23,58	27,96	16,67
123678-HxCDF	3,57	1,26	4,84	1,17
234678-HxCDF	19,18	5,02	12,88	5,91
123789-HxCDF	2,48	4,21	3,35	1,89
1234678-HpCDF	6,29	3,89	8,46	4,57
1234789-HpCDF	2,68	3,64	6,39	1,96
OCDF	19,77	18,15	27,55	9,96
PCB-77	6,98	1,64	5,16	5,53
PCB-81	0,97	0,64	0,26	0,22
PCB-126	0,39	0,45	0,66	0,26
PCB-169	0,00	0,00	0,19	0,37
PCB-105	16,62	4,76	18,56	10,98
PCB-114	1,73	1,53	0,43	0,30
PCB-118	52,55	12,83	57,24	16,64
PCB-123	7,73	4,15	3,06	3,44
PCB-156	5,41	4,21	3,69	4,36
PCB-157	1,81	0,59	1,84	1,27
PCB-167	3,94	1,63	7,92	8,22
PCB-189	1,87	0,94	0,99	0,45

**Załącznik 11. Zestawienie sezonowej zmienności (wiosna, jesień) średnich stężeń kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego.**

	W1		W2	
	wiosna	jesień	wiosna	jesień
2378-TCDD	0,14	n.w.	0,06	1,27
12378-PeCDD	6,39	n.w.	1,70	n.w.
123478-HxCDD	6,86	n.w.	2,66	2,46
123678-HxCDD	9,73	1,72	4,25	5,83
123789-HxCDD	15,32	2,16	5,51	2,49
1234678-HpCDD	65,27	29,86	59,75	4,31
OCDD	821,52	393,45	755,08	43,76
<b>Suma PCDD</b>	<b>925,23</b>	<b>427,19</b>	<b>829,01</b>	<b>60,12</b>
<b>[ng/kg s.m.]</b>				
2378-TCDF	3,84	1,21	2,57	0,96
12378-PeCDF	8,61	0,82	2,37	n.w.
23478-PeCDF	8,47	0,50	2,31	4,51
123478-HxCDF	26,86	9,04	18,70	22,69
123678-HxCDF	6,78	1,63	2,47	2,63
234678-HxCDF	15,45	6,91	11,11	14,46
123789-HxCDF	10,31	0,48	3,64	1,49
1234678-HpCDF	12,56	5,13	9,55	1,46
1234789-HpCDF	8,68	2,81	3,91	0,64
OCDF	30,84	16,46	26,16	9,92
<b>Suma PCDF [ng/kg s.m.]</b>	<b>132,40</b>	<b>44,99</b>	<b>82,79</b>	<b>58,76</b>
PCB-77	18,03	4,62	1,14	88,45
PCB-81	1,94	0,51	1,09	1,72
PCB-126	1,86	0,00	1,30	7,84
PCB-169	0,00	0,00	0,00	3,66
PCB-105	42,91	11,15	58,12	158,57
PCB-114	2,26	1,29	0,99	3,33
PCB-118	108,99	31,83	137,94	526,22
PCB-123	23,09	3,61	1,03	52,77
PCB-156	19,20	3,29	6,74	27,80
PCB-157	5,19	1,10	2,03	22,19
PCB-167	12,34	2,30	38,82	29,49
PCB-189	4,89	1,22	2,56	10,80
<b>Suma dl-PCB</b>	<b>240,70</b>	<b>60,92</b>	<b>251,76</b>	<b>932,84</b>
<b>[ng/kg s.m.]</b>				
<b>Suma PCDD, PCDF i dl-PCB</b>	<b>1298,33</b>	<b>533,10</b>	<b>1163,56</b>	<b>1051,72</b>
<b>[ng/kg s.m.]</b>				
<b>Poziom toksyczności próby</b>	<b>20,15</b>	<b>2,99</b>	<b>8,71</b>	<b>8,93</b>
<b>[ng TEQ/kg s.m.]</b>				

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)

**Załącznik 12. Zestawienie sezonowej zmienności (wiosna, jesień) średniego udziału procentowego kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Włocławskiego.**

	W1		W2	
	wiosna	jesień	wiosna	jesień
2378-TCDD	0,01	0,00	0,01	2,11
12378-PeCDD	0,69	0,00	0,21	0,00
123478-HxCDD	0,74	0,00	0,32	4,08
123678-HxCDD	1,05	0,40	0,51	9,70
123789-HxCDD	1,66	0,50	0,66	4,14
1234678-HpCDD	7,05	6,99	7,21	7,16
OCDD	88,80	92,10	91,08	72,80
2378-TCDF	2,90	2,68	3,10	1,63
12378-PeCDF	6,50	1,81	2,86	0,00
123478-HxCDF	6,40	1,11	2,79	7,68
123678-HxCDF	20,29	20,10	22,59	38,63
1234678-HxCDF	5,12	3,61	2,98	4,48
234678-HxCDF	11,67	15,36	13,42	24,61
123789-HxCDF	7,78	1,07	4,40	2,53
1234678-HpCDF	9,49	11,41	11,54	2,48
1234789-HpCDF	6,55	6,24	4,72	1,09
OCDF	23,30	36,61	31,60	16,88
PCB-77	7,49	8,28	0,46	9,48
PCB-81	0,81	0,91	0,44	0,21
PCB-126	0,78	0,00	0,52	0,94
PCB-169	0,00	0,00	0,00	0,44
PCB-105	17,83	20,00	23,09	17,00
PCB-114	1,00	2,31	0,40	0,40
PCB-118	45,28	57,08	54,80	56,41
PCB-123	9,59	6,47	0,41	5,66
PCB-156	7,98	5,90	2,62	2,33
PCB-157	2,10	1,96	0,82	2,67
PCB-167	5,13	4,12	15,42	3,16
PCB-189	2,01	2,18	1,03	1,30

**Załącznik 13. Zestawienie przestrzennego zróżnicowania średnich stężeń poszczególnych kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko.**

<b>Stanowisko</b>	<b>J1</b>		<b>J2</b>	
<b>Związek</b>	<b>średnia</b>	<b>odch. stand.</b>	<b>średnia</b>	<b>odch. stand.</b>
2378-TCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
12378-PeCDD	3,68	3,88	0,60	0,74
123478-HxCDD	3,63	4,69	0,96	1,92
123678-HxCDD	3,88	7,22	2,11	3,04
123789-HxCDD	5,72	9,80	2,72	3,47
1234678-HpCDD	20,59	10,61	36,95	8,92
OCDD	194,05	112,89	446,11	191,27
<b>Suma PCDD [ng/kg s.m.]</b>	<b>231,54</b>	<b>127,58</b>	<b>489,45</b>	<b>203,72</b>
2378-TCDF	0,51	1,02	1,31	2,27
12378-PeCDF	7,23	7,73	n.w.	n.w.
23478-PeCDF	0,31	0,43	0,11	0,22
123478-HxCDF	3,05	4,46	1,65	2,59
123678-HxCDF	0,25	0,32	1,33	2,66
234678-HxCDF	3,42	5,64	5,76	5,25
123789-HxCDF	6,87	13,02	1,67	3,35
1234678-HpCDF	5,13	8,06	5,13	5,52
1234789-HpCDF	3,96	7,91	2,30	4,61
OCDF	7,12	11,84	9,42	4,59
<b>Suma PCDF [ng/kg s.m.]</b>	<b>37,86</b>	<b>55,46</b>	<b>28,68</b>	<b>26,69</b>
PCB-77	2,59	3,11	6,76	7,46
PCB-81	9,93	11,18	15,02	15,54
PCB-126	2,30	1,67	6,27	10,45
PCB-169	0,46	0,72	0,50	0,68
PCB-105	13,30	13,70	43,42	11,61
PCB-114	8,34	9,75	18,13	29,88
PCB-118	157,36	14,58	440,70	34,54
PCB-123	19,73	291,45	3,89	829,19
PCB-156	2,55	33,74	3,96	4,68
PCB-157	1,35	3,78	2,86	4,77
PCB-167	1,36	1,92	3,98	2,31
PCB-189	0,80	2,22	1,21	2,58
<b>Suma dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>220,06</b>	<b>344,17</b>	<b>546,69</b>	<b>885,55</b>
<b>Suma PCDD, PCDF i dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>489,46</b>	<b>527,21</b>	<b>1064,82</b>	<b>1115,96</b>
<b>Poziom toksyczności próby [ng TEQ/kg s.m.]</b>	<b>7,34</b>	<b>4,36</b>	<b>3,40</b>	<b>2,03</b>

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)

**Załącznik 14. Zestawienie przestrzennego zróżnicowania średniego udziału procentowego kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko.**

	<i>J1</i>		<i>J2</i>	
	średnia	odch. stand.	średnia	odch. stand
2378-TCDD	0,00	0,00	0,00	0,00
12378-PeCDD	2,00	2,41	0,12	0,13
123478-HxCDD	1,73	2,01	0,14	0,28
123678-HxCDD	1,23	2,32	0,31	0,45
123789-HxCDD	1,80	3,15	0,51	0,59
1234678-HpCDD	9,34	3,29	8,31	3,18
OCDD	83,90	8,47	90,61	2,72
2378-TCDF	0,42	0,85	11,48	21,03
12378-PeCDF	30,05	40,37	0,00	0,00
23478-PeCDF	5,10	6,27	0,60	1,22
123478-HxCDF	6,54	4,40	3,59	4,19
123678-HxCDF	4,26	5,43	1,94	3,88
234678-HxCDF	6,47	7,91	19,47	15,19
123789-HxCDF	10,66	9,69	2,45	4,89
1234678-HpCDF	11,03	14,31	15,39	10,32
1234789-HpCDF	3,28	6,56	3,37	6,73
OCDF	22,17	19,85	41,71	13,76
PCB-77	1,18	2,34	1,24	6,25
PCB-81	4,51	10,34	2,75	12,19
PCB-126	1,05	9,67	1,15	13,04
PCB-169	0,21	0,65	0,09	0,50
PCB-105	6,04	16,28	7,94	20,57
PCB-114	3,79	3,82	3,32	1,60
PCB-118	71,51	33,07	80,61	37,70
PCB-123	8,96	1,68	0,71	3,86
PCB-156	1,16	5,50	0,72	3,97
PCB-157	0,61	3,12	0,52	2,40
PCB-167	0,62	3,19	0,73	2,18
PCB-189	0,37	1,34	0,22	0,79

**Załącznik 15. Zestawienie sezonowej zmienności (wiosna, jesień) średnich stężeń kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko.**

	<b>J1</b>		<b>J2</b>	
	wiosna	jesień	wiosna	jesień
2378-TCDD	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
12378-PeCDD	7,01	0,35	1,20	n.w.
123478-HxCDD	4,92	2,34	1,92	n.w.
123678-HxCDD	7,35	0,41	3,23	0,99
123789-HxCDD	10,15	1,29	5,44	n.w.
1234678-HpCDD	20,50	20,68	36,04	37,86
OCDD	167,13	220,98	478,58	413,65
<b>Suma PCDD</b>	<b>217,05</b>	<b>246,04</b>	<b>526,40</b>	<b>452,50</b>
<b>[ng/kg s.m.]</b>				
2378-TCDF	1,02	n.w.	0,27	2,35
12378-PeCDF	6,73	7,74	n.w.	n.w.
23478-PeCDF	0,17	0,45	0,22	n.w.
123478-HxCDF	4,84	1,27	3,30	n.w.
123678-HxCDF	0,15	0,34	2,66	n.w.
234678-HxCDF	5,88	0,96	8,34	3,18
123789-HxCDF	13,40	0,35	3,35	0,00
1234678-HpCDF	8,48	1,79	8,39	1,86
1234789-HpCDF	7,91	n.w.	4,61	n.w.
OCDF	13,08	1,16	12,14	6,70
<b>Suma PCDF</b>	<b>61,67</b>	<b>14,05</b>	<b>43,28</b>	<b>14,09</b>
<b>[ng/kg s.m.]</b>				
PCB-77	1,58	3,59	6,23	7,30
PCB-81	11,75	8,11	18,27	11,77
PCB-126	1,16	3,44	1,57	10,96
PCB-169	0,84	0,07	1,00	n.w.
PCB-105	9,77	16,83	22,39	64,44
PCB-114	0,62	16,05	1,26	34,99
PCB-118	17,67	297,05	38,95	842,46
PCB-123	3,50	35,96	7,73	0,05
PCB-156	4,86	0,25	7,91	n.w.
PCB-157	2,04	0,66	3,38	2,33
PCB-167	2,72	n.w.	4,66	3,31
PCB-189	1,40	0,21	1,70	0,71
<b>Suma dl-PCB</b>	<b>57,92</b>	<b>382,20</b>	<b>115,06</b>	<b>978,32</b>
<b>[ng/kg s.m.]</b>				
<b>Suma PCDD, PCDF i dl-PCB</b>	<b>336,64</b>	<b>642,29</b>	<b>684,74</b>	<b>1444,90</b>
<b>[ng/kg s.m.]</b>				
<b>Poziom toksyczności próby</b>	<b>12,60</b>	<b>2,06</b>	<b>4,95</b>	<b>2,30</b>
<b>[ng TEQ/kg s.m.]</b>				

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)

**Załącznik 16. Zestawienie sezonowej zmienności (wiosna, jesień) średniego udziału procentowego kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Jeziorsko.**

	<i>J1</i>		<i>J2</i>	
	wiosna	jesień	wiosna	jesień
2378-TCDD	0,00	0,00	0,00	0,00
12378-PeCDD	3,23	0,14	0,23	0,00
123478-HxCDD	2,26	0,95	0,36	0,00
123678-HxCDD	3,39	0,16	0,61	0,22
123789-HxCDD	4,68	0,52	1,03	0,00
1234678-HpCDD	9,44	8,40	6,85	8,37
OCDD	77,00	89,82	90,92	91,42
2378-TCDF	1,65	0,00	0,62	16,65
12378-PeCDF	10,91	55,09	0,00	0,00
23478-PeCDF	0,28	3,21	0,51	0,00
123478-HxCDF	7,85	9,01	7,63	0,00
123678-HxCDF	0,25	2,41	6,14	0,00
234678-HxCDF	9,54	6,83	19,28	22,55
123789-HxCDF	21,73	2,46	7,73	0,00
1234678-HpCDF	13,75	12,72	19,38	13,23
1234789-HpCDF	12,83	0,00	10,65	0,00
OCDF	21,21	8,28	28,06	47,58
PCB-77	2,73	0,94	5,41	0,75
PCB-81	20,29	2,12	15,88	1,20
PCB-126	2,01	0,90	1,37	1,12
PCB-169	1,45	0,02	0,87	0,00
PCB-105	16,87	4,40	19,46	6,59
PCB-114	1,07	4,20	1,10	3,58
PCB-118	30,51	77,72	33,86	86,11
PCB-123	6,03	9,41	6,72	0,01
PCB-156	8,39	0,07	6,88	0,00
PCB-157	3,51	0,17	2,94	0,24
PCB-167	4,70	0,00	4,05	0,34
PCB-189	2,42	0,05	1,48	0,07



**Załącznik 17. Zestawienie przestrzennego zróżnicowania średnich stężeń kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Sulejowskiego.**

<b>Stanowisko</b>	<b>S1</b>		<b>S2</b>		<b>S3</b>	
<b>Związek</b>	<b>średnia</b>	<b>odch. stand.</b>	<b>średnia</b>	<b>odch. stand.</b>	<b>średnia</b>	<b>odch. stand.</b>
2378-TCDD	0,02	0,03	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
12378-PeCDD	0,06	0,11	0,26	0,52	0,06	0,13
123478-HxCDD	0,29	0,34	0,87	1,02	0,22	0,44
123678-HxCDD	0,85	1,54	1,04	1,57	n.w.	n.w.
123789-HxCDD	0,99	1,17	1,11	1,76	1,27	1,75
1234678-HpCDD	9,88	9,76	16,53	21,04	8,32	6,56
OCDD	141,54	145,39	255,13	174,72	200,79	181,39
<b>Suma PCDD</b> <b>[ng/kg s.m.]</b>	<b>153,63</b>	<b>154,71</b>	<b>274,95</b>	<b>181,13</b>	<b>210,66</b>	<b>188,58</b>
2378-TCDF	0,47	0,51	1,13	1,37	0,75	0,61
12378-PeCDF	0,57	0,77	0,49	0,63	0,69	0,55
23478-PeCDF	0,57	0,50	1,58	1,70	n.w.	n.w.
123478-HxCDF	1,53	1,75	4,80	4,55	0,65	0,64
123678-HxCDF	1,18	1,52	1,23	1,87	0,77	1,54
234678-HxCDF	2,74	3,86	7,69	6,95	0,60	0,80
123789-HxCDF	0,79	1,58	0,61	1,00	0,15	0,29
1234678-HpCDF	7,18	8,43	10,44	8,31	3,15	1,02
1234789-HpCDF	0,94	1,00	1,44	2,10	1,29	1,26
OCDF	6,36	5,44	9,47	9,58	5,45	2,49
<b>Suma PCDF</b> <b>[ng/kg s.m.]</b>	<b>22,32</b>	<b>23,02</b>	<b>38,88</b>	<b>29,66</b>	<b>13,49</b>	<b>6,57</b>
PCB-77	3,92	5,89	11,65	8,24	2,17	2,47
PCB-81	0,34	0,67	0,24	0,31	0,30	0,30
PCB-126	0,24	0,48	0,87	1,04	0,11	0,21
PCB-169	0,17	0,32	0,75	0,61	0,12	0,23
PCB-105	4,51	5,04	8,32	9,06	1,41	0,95
PCB-114	0,18	0,35	5,48	9,92	0,67	0,94
PCB-118	14,77	11,98	32,65	18,77	15,21	17,22
PCB-123	2,21	2,51	3,87	4,03	1,67	2,16
PCB-156	2,84	4,53	0,44	0,89	2,90	3,20
PCB-157	1,09	0,75	1,90	1,55	0,58	0,77
PCB-167	1,82	2,36	5,11	4,86	0,59	0,68
PCB-189	0,88	1,25	2,40	2,33	0,46	0,55
<b>Suma dl-PCB</b> <b>[ng/kg s.m.]</b>	<b>32,98</b>	<b>34,17</b>	<b>73,69</b>	<b>44,80</b>	<b>26,17</b>	<b>26,81</b>
<b>Suma PCDD, PCDF i dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>208,93</b>	<b>211,91</b>	<b>387,51</b>	<b>255,60</b>	<b>250,32</b>	<b>221,96</b>
<b>Poziom toksyczności próby [ng TEQ/kg s.m.]</b>	<b>1,40</b>	<b>1,33</b>	<b>3,07</b>	<b>1,97</b>	<b>0,73</b>	<b>0,56</b>

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)

**Załącznik 18. Zestawienie przestrzennego zróżnicowania średniego udziału procentowego kongenerów w PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Sulejowskiego.**

<b>Stanowisko</b>	<b>S1</b>		<b>S2</b>		<b>S3</b>	
<b>Związek</b>	<b>średnia</b>	<b>odch. stand.</b>	<b>średnia</b>	<b>odch. stand.</b>	<b>średnia</b>	<b>odch. stand.</b>
2378-TCDD	0,06	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
12378-PeCDD	0,40	0,81	0,12	0,23	0,15	0,31
123478-HxCDD	1,12	2,12	0,21	0,25	0,07	0,14
123678-HxCDD	0,49	0,56	0,31	0,40	0,00	0,00
123789-HxCDD	0,34	0,40	0,69	0,88	0,33	0,42
1234678-HpCDD	10,39	5,59	8,73	7,80	6,01	3,88
OCDD	87,19	6,75	89,94	8,58	93,44	3,80
2378-TCDF	1,53	1,33	1,79	2,20	5,55	4,09
12378-PeCDF	4,15	3,57	7,54	13,23	4,42	3,07
123478-HxCDF	10,19	14,60	19,56	35,55	0,00	0,00
123678-HxCDF	6,87	5,76	9,7	7,37	5,34	5,50
1234678-HxCDF	2,90	3,36	2,63	3,17	3,40	6,80
123789-HxCDF	6,41	7,71	15,61	11,42	3,50	4,05
1234678-HpCDF	1,49	2,98	1,24	1,61	2,04	4,07
OCDF	29,70	6,02	21,58	14,75	27,13	12,41
PCB-77	3,46	1,58	3,1	3,61	7,74	5,61
PCB-81	33,28	23,09	17,27	14,11	40,88	7,07
PCB-126	11,90	6,39	15,82	4,88	8,29	4,77
PCB-169	1,02	3,00	0,33	0,48	1,15	6,95
PCB-105	0,72	0,58	1,18	0,95	0,41	0,73
PCB-114	0,53	0,38	1,02	0,57	0,44	1,84
PCB-118	13,66	5,21	11,29	7,90	5,38	6,17
PCB-123	0,55	0,50	7,43	11,68	2,57	3,25
PCB-156	44,80	14,21	44,31	7,02	58,12	17,02
PCB-157	6,69	4,09	5,25	3,75	6,37	3,21
PCB-167	8,62	5,74	0,60	4,62	11,09	5,94
PCB-189	3,31	26,15	2,58	0,69	2,20	1,43
	5,53	2,71	6,93	2,59	2,24	4,87
	2,68	1,41	3,26	1,18	1,75	2,75

**Załącznik 19. Zestawienie sezonowej zmienności (wiosna, jesień) średniego stężenia PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Sulejowskiego.**

	S1		S2		S3	
	wiosna	jesień	wiosna	jesień	wiosna	jesień
2378-TCDD	n.w.	0,03	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
12378-PeCDD	n.w.	0,11	0,52	n.w.	0,13	n.w.
123478-HxCDD	0,29	0,29	0,97	0,78	n.w.	0,44
123678-HxCDD	1,58	0,12	2,09	n.w.	n.w.	n.w.
123789-HxCDD	1,98	n.w.	1,85	0,38	n.w.	2,53
1234678-HpCDD	16,72	3,05	29,38	3,68	4,31	12,32
OCDD	266,36	16,72	274,24	236,01	46,93	354,66
<b>Suma PCDD</b>	<b>286,94</b>	<b>20,18</b>	<b>309,04</b>	<b>240,85</b>	<b>51,24</b>	<b>369,95</b>
<b>[ng/kg s.m.]</b>						
2378-TCDF	0,91	0,03	2,26	n.w.	0,26	1,25
12378-PeCDF	0,85	0,29	n.w.	0,99	0,38	0,99
23478-PeCDF	0,31	0,82	1,27	1,89	n.w.	n.w.
123478-HxCDF	2,79	0,27	7,94	1,65	0,59	0,71
123678-HxCDF	2,35	n.w.	1,97	0,48	n.w.	1,54
234678-HxCDF	5,47	n.w.	12,70	2,68	0,36	0,84
123789-HxCDF	1,58	n.w.	1,05	0,18	0,29	n.w.
1234678-HpCDF	13,09	1,27	17,01	3,86	3,38	2,93
1234789-HpCDF	1,79	0,10	2,22	0,66	0,45	2,13
OCDF	10,91	1,82	17,24	1,70	3,40	7,50
<b>Suma PCDF</b>	<b>40,05</b>	<b>4,59</b>	<b>63,67</b>	<b>14,09</b>	<b>9,10</b>	<b>17,88</b>
<b>[ng/kg s.m.]</b>						
PCB-77	7,13	0,71	12,50	10,81	6,34	3,66
PCB-81	n.w.	0,67	0,16	0,32	0,04	0,56
PCB-126	0,48	n.w.	1,03	0,70	0,48	0,21
PCB-169	0,35	n.w.	0,67	0,83	0,32	n.w.
PCB-105	8,07	0,94	11,98	4,66	5,78	1,92
PCB-114	0,35	0,01	0,47	10,48	0,35	1,34
PCB-118	21,70	7,85	28,42	36,89	15,24	28,02
PCB-123	4,03	0,39	5,23	2,50	2,86	2,84
PCB-156	5,69	n.w.	0,89	n.w.	4,75	4,97
PCB-157	1,13	1,05	2,16	1,64	1,02	1,15
PCB-167	3,22	0,42	6,44	3,78	2,64	0,52
PCB-189	1,53	0,24	3,04	1,77	1,37	0,55
<b>Suma dl-PCB</b>	<b>53,67</b>	<b>12,28</b>	<b>73,00</b>	<b>74,38</b>	<b>41,20</b>	<b>45,74</b>
<b>[ng/kg s.m.]</b>						
<b>Suma PCDD, PCDF i dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>380,66</b>	<b>37,06</b>	<b>445,18</b>	<b>329,32</b>	<b>101,54</b>	<b>433,59</b>
<b>Poziom toksyczności próby [ng TEQ/kg s.m.]</b>	<b>2,28</b>	<b>0,52</b>	<b>4,68</b>	<b>1,46</b>	<b>0,44</b>	<b>1,07</b>

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)

**Załącznik 20. Zestawienie sezonowej zmienności (wiosna, jesień) średniego udziału procentowego kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Sulejowskiego.**

	S1		S2		S3	
	wiosna	jesień	wiosna	jesień	wiosna	jesień
2378-TCDD	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
12378-PeCDD	0,00	0,54	0,17	0,00	0,25	0,00
123478-HxCDD	0,10	1,45	0,31	0,32	0,00	0,12
123678-HxCDD	0,55	0,61	0,68	0,00	0,00	0,00
123789-HxCDD	0,69	0,00	0,60	0,16	0,00	0,68
1234678-HpCDD	5,83	15,00	9,51	1,53	8,40	3,33
OCDD	92,83	82,25	88,74	97,99	91,35	95,87
2378-TCDF	2,27	0,67	3,56	0,00	2,80	6,97
12378-PeCDF	2,12	6,38	0,00	7,02	4,22	5,52
23478-PeCDF	0,78	17,83	2,00	13,40	0,00	0,00
123478-HxCDF	6,97	5,83	12,48	11,71	6,45	3,97
123678-HxCDF	5,88	0,00	3,09	3,42	0,00	8,60
234678-HxCDF	13,67	0,00	19,95	19,01	3,98	4,70
123789-HxCDF	3,94	0,00	1,64	1,29	3,20	0,00
1234678-HpCDF	32,67	27,55	26,71	27,42	37,10	16,38
1234789-HpCDF	4,46	2,16	3,49	4,65	4,90	11,94
OCDF	27,24	39,57	27,07	12,06	37,35	41,93
PCB-77	13,29	5,80	17,12	14,54	15,40	8,00
PCB-81	0,00	5,46	0,22	0,43	0,10	1,23
PCB-126	0,89	0,00	1,41	0,95	1,15	0,47
PCB-169	0,65	0,00	0,92	1,11	0,79	0,00
PCB-105	15,04	7,66	16,42	6,26	14,02	4,20
PCB-114	0,66	0,08	0,64	14,09	0,86	2,94
PCB-118	40,42	63,94	38,93	49,59	36,99	61,24
PCB-123	7,50	3,14	7,17	3,36	6,95	6,20
PCB-156	10,60	0,00	1,21	0,00	11,54	10,87
PCB-157	2,11	8,54	2,95	2,21	2,48	2,52
PCB-167	6,00	3,44	8,82	5,08	6,41	1,14
PCB-189	2,85	1,95	4,17	2,37	3,32	1,20

**Załącznik 21. Zestawienie sezonowej zmienności (wiosna, jesień) średnich stężeń PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Barycz.**

<b>Związek</b>	<b>wiosna</b>	<b>jesień</b>
2378-TCDD	n.w.	n.w.
12378-PeCDD	n.w.	n.w.
123478-HxCDD	0,16	n.w.
123678-HxCDD	1,11	n.w.
123789-HxCDD	3,91	n.w.
1234678-HpCDD	13,68	8,35
OCDD	197,69	114,66
<b>Suma PCDD [ng/kg s.m.]</b>	<b>216,56</b>	<b>123,01</b>
2378-TCDF	0,16	n.w.
12378-PeCDF	0,32	0,44
23478-PeCDF	0,77	n.w.
123478-HxCDF	1,81	0,46
123678-HxCDF	1,53	0,51
234678-HxCDF	1,11	n.w.
123789-HxCDF	1,48	n.w.
1234678-HpCDF	3,60	3,98
1234789-HpCDF	1,91	0,51
OCDF	4,24	2,32
<b>Suma PCDF [ng/kg s.m.]</b>	<b>16,93</b>	<b>8,21</b>
PCB-77	50,98	2,41
PCB-81	35,83	0,12
PCB-126	4,33	0,44
PCB-169	0,18	0,27
PCB-105	177,37	5,80
PCB-114	4,83	0,44
PCB-118	365,72	12,51
PCB-123	54,24	2,09
PCB-156	16,73	2,81
PCB-157	4,10	0,18
PCB-167	44,09	2,05
PCB-189	1,24	0,77
<b>Suma dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>759,64</b>	<b>29,89</b>
<b>Suma PCDD, PCDF i dl-PCB [ng/kg s.m.]</b>	<b>993,13</b>	<b>161,11</b>
<b>Poziom toksyczności próby [ng TEQ/kg s.m.]</b>	<b>2,10</b>	<b>0,33</b>

n.w. – nie wykryto (poniżej limitu oznaczalności)

**Załącznik 22. Zestawienie sezonowej zmienności (wiosna, jesień) średniego udziału procentowego kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w osadach dennych Zbiornika Barycz.**

<i>Związek</i>	<i>wiosna</i>	<i>jesień</i>
2378-TCDD	0,00	0,00
12378-PeCDD	0,00	0,00
123478-HxCDD	0,09	0,00
123678-HxCDD	0,53	0,00
123789-HxCDD	1,87	0,00
1234678-HpCDD	6,54	6,86
OCDD	90,97	93,14
2378-TCDF	5,82	0,00
12378-PeCDF	1,03	5,36
23478-PeCDF	10,48	0,00
123478-HxCDF	13,38	5,74
123678-HxCDF	4,94	6,13
234678-HxCDF	3,58	0,00
123789-HxCDF	8,57	0,00
1234678-HpCDF	11,58	51,96
1234789-HpCDF	6,14	8,53
OCDF	34,48	22,28
PCB-77	6,71	8,06
PCB-81	4,72	0,41
PCB-126	0,57	1,46
PCB-169	0,02	0,89
PCB-105	23,35	19,41
PCB-114	0,64	1,46
PCB-118	48,15	41,86
PCB-123	7,14	6,99
PCB-156	2,20	9,41
PCB-157	0,54	0,60
PCB-167	5,80	6,86
PCB-189	0,16	2,58

## 9B. ZAŁĄCZNIKI OPCJONALNE

**Załącznik 23. Podstawowe parametry opracowanej metody analitycznej dla PCDD i PCDF dla osadów dennych.**

PCDD/PCDF	R2	Nachylenie	Precyzja [%]	Niepewność Analizy [%]	Niepewność Metody [%]	Granica wykrywalności [pg/kg]	Granica Oznaczalności [pg/kg]
2,3,7,8-TCDD	1,00	18848	5,0	11,0	35,0	0,12	0,41
1,2,3,7,8-PeCDD	1,00	11747	9,0	17,0	37,0	0,25	0,84
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,00	8571	7,0	14,0	36,0	0,14	0,45
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,00	9416	4,0	9,0	34,0	0,08	0,28
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,00	9146	5,0	9,0	35,0	0,09	0,31
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,00	6676	11,0	21,0	40,0	0,25	0,83
OCDD	1,00	7067	6,0	12,0	35,0	0,13	0,42
2,3,7,8-TCDF	1,00	23643	11,0	23,0	40,0	0,31	1,03
1,2,3,7,8-PeCDF	1,00	16124	5,0	10,0	35,0	0,09	0,30
2,3,4,7,8-PeCDF	1,00	16805	1,0	3,0	33,0	0,03	0,11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,00	12621	3,0	5,0	34,0	0,04	0,15
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,00	13440	5,0	10,0	35,0	0,13	0,42
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,00	10575	2,0	5,0	34,0	0,19	0,64
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,00	11968	10,0	20,0	39,0	0,06	0,19
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,00	10709	8,0	16,0	37,0	0,15	0,51
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,00	8529	3,0	6,0	34,0	0,08	0,26
OCDF	1,00	8536	6,0	11,0	35,0	0,12	0,38

**Załącznik 24. Podstawowe parametry opracowanej metody analitycznej dla PCDD i PCDF dla prób wody.**

Związek	$R^2$	Nachylenie	Precyzja [%]	Niepewność analizy [%]	Niepewność metody [%]	Granica wykrywalności [pg/l]	Granica oznaczalności [pg/l]
2378-TCDD	1,00	8160	11,4	22,7	40,3	4,37	14,58
12378-PeCDD	1,00	11598	13,6	27,2	43,0	3,35	11,16
123478-HxCDD	1,00	887	9,2	18,5	38,1	20,81	69,36
123678-HxCDD	1,00	9743	14,3	28,6	43,9	3,98	13,27
123789-HxCDD	1,00	1405	16,1	32,1	46,3	19,76	65,87
1234678-HpCDD	1,00	1348	6,7	13,4	35,9	6,14	20,46
OCDD	1,00	1530	21,7	43,3	54,6	9,22	30,75
2378-TCDF	1,00	11949	9,5	19,0	38,4	3,15	10,48
12378-PeCDF	1,00	8535	12,6	25,1	41,7	4,42	14,73
23478-PeCDF	1,00	10987	14,2	28,3	43,7	4,11	13,71
123478-HxCDF	1,00	13279	24,0	48,0	58,5	6,48	21,61
123678-HxCDF	1,00	23054	28,4	56,8	65,9	3,71	12,38
234678-HxCDF	1,00	11597	22,4	44,8	55,9	4,87	16,23
123789-HxCDF	1,00	2382	10,9	21,8	39,8	6,90	22,99
1234678-HpCDF	1,00	3498	10,0	20,1	38,9	5,96	19,87
1234789-HpCDF	1,00	2793	15,2	30,5	45,2	5,62	18,73
OCDF	1,00	3204	17,0	34,0	47,6	5,88	19,60



**Załącznik 25. Funkcje, dokładne masy jonowe, rodzaje jonów i skład elementarny PCDD i PCDF.**

<i>Funkcja i czas analizy</i>	<i>Dokładna masa jonu</i>	<i>Rodzaj jonu</i>	<i>Skład elementarny</i>	<i>Substancja</i>
<b>1</b> <b>20-37 min</b>	292,9825	Lock	C <sub>7</sub> F <sub>11</sub>	PFK
	303,9016	M	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> O	TCDF
	305,8987	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> ClO	TCDF
	315,9419	M	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> O	TCDF <sup>3</sup>
	317,9389	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> ClO	TCDF <sup>3</sup>
	319,8965	M	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	TCDD
	321,8936	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> ClO <sub>2</sub>	TCDD
	327,8847	M	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	TCDD <sup>4</sup>
	330,9792	QC	C <sub>7</sub> F <sub>13</sub>	PFK
	331,9368	M	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	TCDD <sup>3</sup>
	333,9339	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> ClO <sub>2</sub>	TCDD <sup>3</sup>
	375,8364	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> ClO	HxCDFE
	339,8597	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> ClO	PCDF
	341,8567	M+4	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	PeCDF
	351,9000	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> ClO	PCDF
	353,8970	M+4	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	PeCDF
	354,9792	Lock	C <sub>9</sub> F <sub>13</sub>	PFK
	355,8546	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> ClO <sub>2</sub>	PCDD
	357,8516	M+4	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PeCDD
<b>2</b> <b>37-50 min</b>	367,8949	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> ClO <sub>2</sub>	PCDD
	369,8919	M+4	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PeCDD
	409,7974	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> <sup>37</sup> ClO	HpCDFE
	373,8208	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> ClO	HxCDF
	375,8178	M+4	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	HxCDF
	383,8639	M	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> O	HxCDF <sup>3</sup>
	385,8610	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> ClO	HxCDF <sup>3</sup>
	389,8157	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> ClO <sub>2</sub>	HxCDD
	391,8127	M+4	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HxCDD
	392,9760	Lock	C <sub>9</sub> F <sub>15</sub>	PFK

4 58-65 min	401,8559	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{ClO}_2$	HxCDD <sup>3</sup>
	403,8529	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	HxCDD <sup>3</sup>
	430,9729	QC	$\text{C}_9\text{F}_{17}$	PFK
	445,7555	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	OCDF
	407,7818	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{ClO}$	PCDF
	409,7789	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	PCDF
	417,8253	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_7\text{O}$	HpCDF <sup>3</sup>
	419,8220	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{ClO}$	HpCDF <sup>3</sup>
	423,7766	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{ClO}_2$	PCDD
	425,7737	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	HpCDD
	430,9729	Lock	$\text{C}_9\text{F}_{17}$	PFK
	435,8169	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{ClO}_2$	HpCDD <sup>3</sup>
	437,8140	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	HpCDD <sup>3</sup>
	479,7165	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_7^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	NCDPE
5 65-75 min	441,7428	M+2	$\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_7^{37}\text{ClO}$	OCDF
	442,9728	Lock	$\text{C}_{10}\text{F}_{17}$	PFK
	443,7399	M+4	$\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	OCDF
	457,7377	M+2	$\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_7^{37}\text{ClO}_2$	OCDD
	459,7348	M+4	$\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	OCDD
	469,7779	M+2	$^{13}\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_7^{37}\text{ClO}_2$	OCDD <sup>3</sup>
	471,7750	M+4	$^{13}\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	OCDD <sup>3</sup>
	513,6775	M+4	$\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_8^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	DCDF

**Załącznik 26. Stężenie PCDD i PCDF w roztworach kalibracyjnych i roztworach sprawdzenia kalibracji (każdy roztwór rozcieńczano 5-krotnie przed nastrzykiem).**

Kongenery PCDD i PCDF	CS1 (ng/ml)	CS2 (ng/ml)	CS3 (ng/ml)	CS4 (ng/ml)	CS5 (ng/ml)
2,3,7,8-TCDD	0,5	2	10	40	200
2,3,7,8-TCDF	0,5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-PeCDD	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8-PeCDF	2,5	10	50	200	1000
2,3,4,7,8-PeCDF	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,5	10	50	200	1000
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,5	10	50	200	1000
OCDD	5,0	20	100	400	2000
OCDF	5,0	20	100	400	2000
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100

<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	200	200	200	200	200
<b>Wzorzec czystości układu</b>					
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	0,5	2	10	40	200
<b>Wzorce wewnętrzne</b>					
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100

## Załącznik 27. PCDD i PCDF i związki znakowane.

PCDD/PCDF	Roztwór podstawowy związku znakowanego <sup>1</sup> (ng/ml)	Roztwór nastrzykiwany związku znakowanego <sup>2</sup> (ng/ml)	Roztwór podstawowy PAR <sup>3</sup> (ng/ml)	Roztwór nastrzykiwany PAR <sup>4</sup> (ng/ml)
2,3,7,8-TCDD	—	—	40	0,8
2,3,7,8-TCDF	—	—	40	0,8
1,2,3,7,8-PeCDD	—	—	200	4
1,2,3,7,8-PeCDF	—	—	200	4
2,3,4,7,8-PeCDF	—	—	200	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	—	—	200	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	—	—	200	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	—	—	200	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	—	—	200	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	—	—	200	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	—	—	200	4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	—	—	200	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	—	—	200	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	—	—	200	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	—	—	200	4
OCDD	—	—	400	8
OCDF	—	—	400	8
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	2	—	—

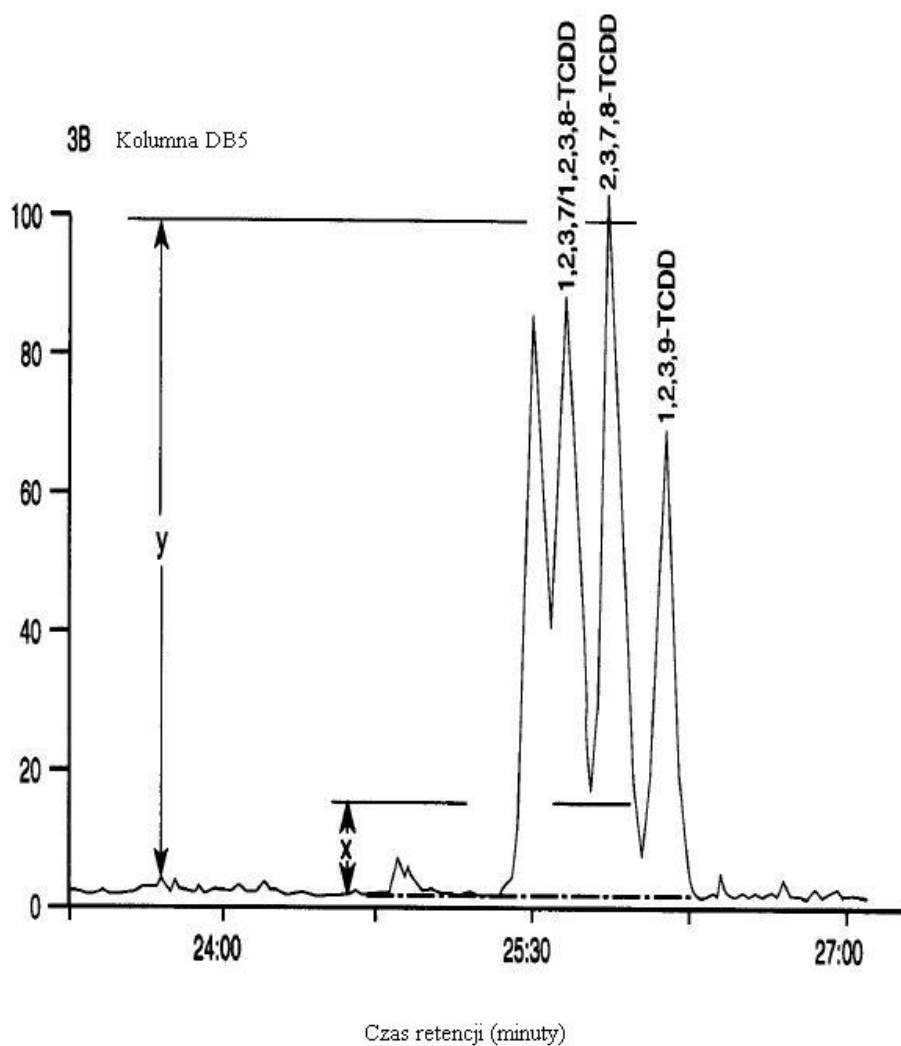
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	200	4	—	—
	Stężenie (ng/ml)			
<b>Wzorzec czystości układu<sup>5</sup></b>				
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	0,8			
<b>Wzorzec wewnętrzny<sup>6</sup></b>				
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	200			
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	200			

- 1 przygotowany w nonanie i rozcieńczony do przygotowania roztworu do nastrzykiwania;  
2 przygotowany w acetonie z dziennego roztworu podstawowego;  
3 przygotowany w nonanie i rozcieńczony do przygotowania roztworu do nastrzykiwania;  
4 przygotowany w acetonie z dziennego roztworu podstawowego;  
5 przygotowany w nonanie i dodany do ekstraktu przed oczyszczaniem;  
6 przygotowany w nonanie i dodany do stężonego ekstraktu natychmiast przed nastrzyknięciem do GC,

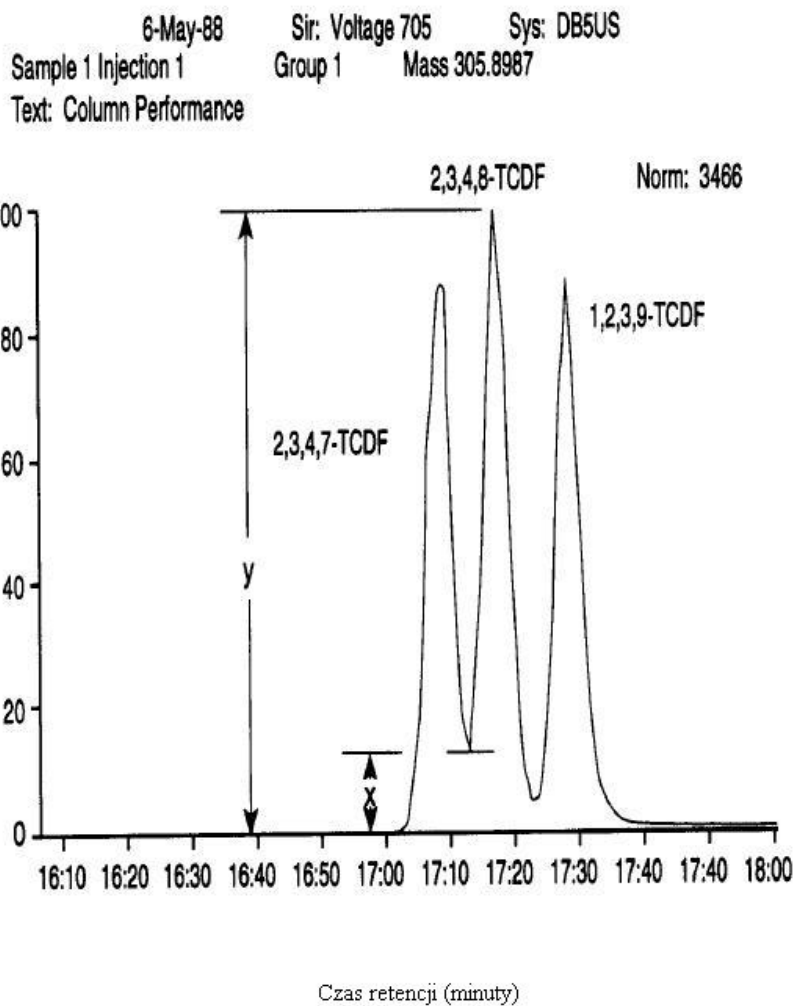
## Załącznik 28. Zestawienie wyników badań materiałów referencyjnych zawierających PCDD i PCDF.

<i>Kongener</i>	<i>BCR-615 fly ash Low level – wartości obliczeniowe</i>	<i>BCR-615 fly ash Low level – wartości certyfikowane</i>	<i>CRM-490 fly ash Municipal waste – wartości obliczeniowe</i>	<i>CRM-490 fly ash Municipal waste – wartości certyfikowane</i>
	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
2378-TCDF	136,68	86,00	1534,92	900,00
12378-PeCDF	153,62	176,00	1228,25	1710,00
23478-PeCDF	112,68	125,00	1381,67	1850,00
123478-HxCDF	215,78	203,00	1808,40	2370,00
123678-HxCDF	168,37	204,00	1808,41	2640,00
123789-HxCDF	19,70	13,30	242,90	340,00
234678-HxCDF	195,20	130,00	3114,02	2470,00
1234678-HpCDF	696,18	750,00	6198,96	
1234789-HpCDF	83,85	61,00	957,76	
OCDF	372,57	290,00	3175,43	
2378-TCDD	31,47	27,00	180,34	169,00
12378-PeCDD	103,81	92,00	968,74	670,00
123478-HxCDD	72,12	74,00	684,14	950,00
123678-HxCDD	79,02	103,00	3115,47	4800,00
123789-HxCDD	85,78	108,00	2647,82	2840,00
1234678-HpCDD	873,37	870,00	32206,38	
OCDD	1456,07	1750,00	36799,51	
Suma PCDD i PCDF	4856,00	5062,00	98053,00	21709,00
Poziom toksyczności	250,00	241,00	3086,00	2855,00

**Załącznik 29. Rozdział pod względem specyficzności izomerowej 2,3,7,8-TCDD na kolumnie DB-5.**



**Załącznik 30. Rozdział pod względem specyficzności izomerowej 2,3,7,8-TCDF na kolumnie DB-5.**



**Załącznik 31. Podstawowe parametry opracowanej metody analitycznej dla dl-PCB.**

Kongner PCB	R <sup>2</sup>	CV	Nachylenie	Precyzja[%]	Niepewność analizy [%]	Niepewność metody [%]	Granica wykrywalności [pg/kg]	Granica oznaczalności [pg/kg]
77	1,00	0,01	60245	3,01	6,02	33,87	0,05	0,12
81	1,00	0,04	59677	4,49	8,98	34,52	0,11	0,35
126	1,00	0,01	70804	1,76	3,52	33,52	0,04	0,15
169	0,99	0,01	38788	2,35	4,71	33,66	0,04	0,13
105	0,99	0,05	68605	6,96	13,91	36,12	0,14	0,48
118	0,99	0,02	46661	3,85	7,69	34,21	0,07	0,25
123	0,99	0,04	44715	4,20	8,40	34,38	0,11	0,37
156	0,99	0,02	40116	2,87	5,73	33,82	0,06	0,21
157	0,99	0,02	40596	2,40	4,81	33,68	0,07	0,22
167	1,00	0,02	43104	3,64	7,28	34,12	0,04	0,21
189	0,99	0,04	14125	6,96	13,92	36,12	0,11	0,37
114	1,00	0,01	68456	2,37	4,74	33,67	0,03	0,13



**Załącznik 32. Funkcje, dokładne masy jonowe, rodzaje jonów i skład elementarny PCB.**

Function and chlorine level	m/z	m/z type	m/z formula	Substance
Fn-1; Cl-1	188.0393	M	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ }^{35}\text{Cl}$	Cl-1 CB
	190.0363	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-1 CB
	200.0795	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ }^{35}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-1 CB
	202.0766	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-1 CB
	218.9856	lock	$\text{C}_4\text{F}_9$	PFK
Fn-2; Cl-2,3	222.0003	M	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ }^{35}\text{Cl}_2$	Cl-2 PCB
	223.9974	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ }^{35}\text{Cl}\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-2 PCB
	225.9944	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	Cl-2 PCB
	234.0406	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ }^{35}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-2 PCB
	236.0376	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ }^{35}\text{Cl}\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-2 PCB
	242.9856	lock	$\text{C}_6\text{F}_9$	PFK
	255.9613	M	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ }^{35}\text{Cl}_3$	Cl-3 PCB
	257.9584	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ }^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-3 PCB
Fn-3	255.9613	M	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ }^{35}\text{Cl}_3$	Cl-3 PCB
Cl-3,4,5	257.9584	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ }^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-3 PCB
	259.9554	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ }^{35}\text{Cl}\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	Cl-3 PCB
	268.0016	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ }^{35}\text{Cl}_3$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-3 PCB
	269.9986	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ }^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-3 PCB
	280.9825	lock	$\text{C}_6\text{F}_{11}$	PFK
	289.9224	M	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6\text{ }^{35}\text{Cl}_4$	Cl-4 PCB
	291.9194	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6\text{ }^{35}\text{Cl}_3\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-4 PCB
	293.9165	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6\text{ }^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	Cl-4 PCB

Function and chlorine level	m/z	m/z type	m/z formula	Substance
	301.9626	M	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{}^{35}\text{Cl}_4$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-4 PCB
	303.9597	M+2	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{}^{35}\text{Cl}_3 \text{}^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-4 PCB
	323.8834	M	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_5$	Cl-5 PCB
	325.8804	M+2	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_4 \text{}^{37}\text{Cl}$	Cl-5 PCB
	327.8775	M+4	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_3 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	Cl-5 PCB
	337.9207	M+2	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_4 \text{}^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-5 PCB
	339.9178	M+4	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_3 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-5 PCB
Fn-4	289.9224	M	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{}^{35}\text{Cl}_4$	Cl-4 PCB
Cl-4,5,6	291.9194	M+2	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{}^{35}\text{Cl}_3 \text{}^{37}\text{Cl}$	Cl-4 PCB
	293.9165	M+4	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{}^{35}\text{Cl}_2 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	Cl-4 PCB
	301.9626	M+2	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{}^{35}\text{Cl}_3 \text{}^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-4 PCB
	303.9597	M+4	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{}^{35}\text{Cl}_2 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-4 PCB
	323.8834	M	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_5$	Cl-5 PCB
	325.8804	M+2	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_4 \text{}^{37}\text{Cl}$	Cl-5 PCB
	327.8775	M+4	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_3 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	Cl-5 PCB
	330.9792	lock	$\text{C}_7 \text{F}_{15}$	PFK
	337.9207	M+2	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_4 \text{}^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-5 PCB
	339.9178	M+4	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_3 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-5 PCB
	359.8415	M+2	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_4 \text{}^{35}\text{Cl}_5 \text{}^{37}\text{Cl}$	Cl-6 PCB
	361.8385	M+4	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_4 \text{}^{35}\text{Cl}_4 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	Cl-6 PCB
	363.8356	M+6	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_4 \text{}^{35}\text{Cl}_3 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	Cl-6 PCB
	371.8817	M+2	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_4 \text{}^{35}\text{Cl}_5 \text{}^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-6 PCB
	373.8788	M+4	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_4 \text{}^{35}\text{Cl}_4 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-6 PCB
Fn-5	323.8834	M	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{}^{35}\text{Cl}_5$	Cl-5 PCB

Function and chlorine level	m/z	m/z type	m/z formula	Substance
Cl-5,6,7	325.8804	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ }^{35}\text{Cl}_4\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-5 PCB
	327.8775	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ }^{35}\text{Cl}_3\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	Cl-5 PCB
	337.9207	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ }^{35}\text{Cl}_4\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-5 PCB
	339.9178	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ }^{35}\text{Cl}_3\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-5 PCB
	354.9792	lock	$\text{C}_9\text{F}_{13}$	PFK
	359.8415	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{ }^{35}\text{Cl}_5\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-6 PCB
	361.8385	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{ }^{35}\text{Cl}_4\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	Cl-6 PCB
	363.8356	M+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{ }^{35}\text{Cl}_3\text{ }^{37}\text{Cl}_3$	Cl-6 PCB
	371.8817	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{ }^{35}\text{Cl}_5\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-6 PCB
	373.8788	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{ }^{35}\text{Cl}_4\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-6 PCB
	393.8025	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ }^{35}\text{Cl}_6\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-7 PCB
	395.7995	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ }^{35}\text{Cl}_5\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	Cl-7 PCB
	397.7966	M+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ }^{35}\text{Cl}_4\text{ }^{37}\text{Cl}_3$	Cl-7 PCB
	405.8428	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ }^{35}\text{Cl}_6\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-7 PCB
	407.8398	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ }^{35}\text{Cl}_5\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-7 PCB
	454.9728	QC	$\text{C}_{11}\text{F}_{17}$	PFK
Fn-6	393.8025	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ }^{35}\text{Cl}_6\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-7 PCB
Cl-7,8,9,10	395.7995	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ }^{35}\text{Cl}_5\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	Cl-7 PCB
	397.7966	M+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ }^{35}\text{Cl}_4\text{ }^{37}\text{Cl}_3$	Cl-7 PCB
	405.8428	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ }^{35}\text{Cl}_6\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-7 PCB
	407.8398	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ }^{35}\text{Cl}_5\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-7 PCB
	427.7635	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{ }^{35}\text{Cl}_7\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-8 PCB
	429.7606	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{ }^{35}\text{Cl}_6\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	Cl-8 PCB
	431.7576	M+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{ }^{35}\text{Cl}_5\text{ }^{37}\text{Cl}_3$	Cl-8 PCB

Function and chlorine level	m/z	m/z type	m/z formula	Substance
	439.8038	M+2	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_2 \text{}^{35}\text{Cl}_7 \text{}^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-8 PCB
	441.8008	M+4	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_2 \text{}^{35}\text{Cl}_6 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-8 PCB
	442.9728	QC	$\text{C}_{10} \text{F}_{13}$	PFK
	454.9728	lock	$\text{C}_{11} \text{F}_{13}$	PFK
	461.7246	M+2	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_1 \text{}^{35}\text{Cl}_8 \text{}^{37}\text{Cl}$	Cl-9 PCB
	463.7216	M+4	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_1 \text{}^{35}\text{Cl}_7 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	Cl-9 PCB
	465.7187	M+6	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_1 \text{}^{35}\text{Cl}_6 \text{}^{37}\text{Cl}_3$	Cl-9 PCB
	473.7648	M+2	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_1 \text{}^{35}\text{Cl}_8 \text{}^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-9 PCB
	475.7619	M+4	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_1 \text{}^{35}\text{Cl}_7 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-9 PCB
	495.6856	M+2	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_4 \text{}^{35}\text{Cl}_9 \text{}^{37}\text{Cl}$	Cl-10 PCB
	497.6826	M+4	$^{12}\text{C}_{12} \text{}^{35}\text{Cl}_8 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	Cl-10 PCB
	499.6797	M+6	$^{12}\text{C}_{12} \text{}^{35}\text{Cl}_7 \text{}^{37}\text{Cl}_3$	Cl-10 PCB
	507.7258	M+2	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_4 \text{}^{35}\text{Cl}_9 \text{}^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-10 PCB
	509.7229	M+4	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_4 \text{}^{35}\text{Cl}_8 \text{}^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-10 PCB
	511.7199	M+6	$^{13}\text{C}_{12} \text{H}_4 \text{}^{35}\text{Cl}_8 \text{}^{37}\text{Cl}_4$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-10 PCB

**Załącznik 33. Stężenia PCB w roztworach kalibracyjnych i roztworach sprawdzenia kalibracji.**

		Solution concentration (ng/mL)					
CB congener	IUPAC <sup>1</sup>	CS-0.2 (Hi sens) <sup>2</sup>	CS-1	CS-2	CS-3 (VER)	CS-4	CS-5
Native Toxics/LOC							
2-MoCB	1	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
4-MoCB	3	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,2'-DiCB	4	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
4,4'-DiCB	15	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,2',6'-TrCB	19	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
3,4,4'-TrCB	37	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,2',6,6'-TeCB	54	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
3,3',4,4'-TeCB	77	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
3,4,4',5'-TeCB	81	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,2',4,6,6'-PeCB	104	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,3,3',4,4'-PeCB	105	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,3,4,4',5'-PeCB	114	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,3',4,4',5'-PeCB	118	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2',3,4,4',5'-PeCB	123	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
3,3',4,4',5'-PeCB	126	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,2',4,4',6,6'-HxCB	155	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,3,3',4,4',5'-HxCB	156	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,3,3',4,4',5'-HxCB	157	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,3',4,4',5,5'-HxCB	167	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
3,3',4,4',5,5'-HxCB	169	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,2',3,4',5,6,6'-HpCB	188	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,2',3,3',5,5',6,6'-OcCB	202	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,3,3',4,4',5,5',6-OcCB	205	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB	206	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
2,2',3,3',4',5,5',6,6'-NoCB	208	0.2	1.0	5.0	50	400	2000
DeCB	209	0.2	1.0	5.0	50	400	2000

Labeled Toxics/LOC/window-defining							
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2-MoCB	1L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -4-MoCB	3L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2'-DiCB	4L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -4,4'-DiCB	15L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',6'-TrCB	19L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4'-TrCB	37L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',6,6'-TeCB	54L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TeCB	77L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TeCB	81L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,6,6'-PeCB	104L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB	105L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB	114L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5'-PeCB	118L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB	123L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB	126L	100	100	100	100	100	100

CB congener	IUPAC <sup>1</sup>	Solution concentration (ng/mL)					
		CS-0.2 (Hi sens) <sup>2</sup>	CS-1	CS-2	CS-3 (VER)	CS-4	CS-5
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',6,6'-HxCB	155L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB	156L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB	157L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB	167L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB	169L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,4',5,6,6'-HpCB	188L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,3',5,5',6,6'-OxCB	202L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5',6-OxCB	205L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB	206L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,3',4',5,5',6,6'-NoCB	208L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DeCB	209L	100	100	100	100	100	100
<b>Labeled clean-up</b>							
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,4,4'-TrCB	28L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',5,5'-PeCB	111L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,3',5,5',6-HpCB	178L	100	100	100	100	100	100
<b>Labeled injection internal</b>							
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,5-DiCB	9L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',5,5'-TeCB	52L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4',5,5'-PeCB	101L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3',4,4',5'-HxCB	138L	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,3',4,4',5,5'-OxCB	194L	100	100	100	100	100	100

**Załącznik 34. Zestawienie wyników badań materiałów referencyjnych zawierających PCB.**

<i><b>Materiał certyfikowany River Sediment 1939a</b></i>		
<b>Kongener PCB</b>	Wartości obliczeniowe [ng/kg]	Wartości certyfikowane [ng/kg]
<b>105</b>	197253	201000
<b>118</b>	421502	423000
<b>156</b>	31620	37000
<b>Suma [ng/kg]</b>	650375	661000

## 10. WYKAZ PUBLIKACJI AUTORA

**Urbaniak M., Zieliński M., Wesołowski W., Zalewski M.** 2009. "Sources and distribution of polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans in sediments of urban cascade reservoirs, Central Poland". *Environ. Protec. Engineer.*, No. 3, (w druku).

**Urbaniak M., Zieliński M., Wesołowski W., Dąbrowska H., Zalewski M.** 2009. Zróżnicowanie przestrzenne zawartości PCDD i PCDF w zbiornikach zaporowych: Włocławskim i Sulejowskim. Monografia „Dioksyny w Przemysle i Środowisku”, 64-68, (ISBN 978-83-7242-504-1).

**Urbaniak M., Zieliński M., Wesołowski W., Zalewski M.** 2009. „Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzo-p-furans (PCDFs) compounds in sediments of two shallow reservoirs in Central Poland” *Arch. Environ. Protec.*, 35(2), 125-132.

**Urbaniak M., Zieliński M., Wesołowski W., Zalewski M.** 2008. "PCBs and Heavy Metals Contamination in Bottom Sediments from Three Reservoirs of Different Catchment Characteristics. *Polish J. Environ. Stud.* 17(6), 941-949.

**Urbaniak M.** 2007. "Polychlorinated biphenyls (PCBs): sources, distribution and transformation in environment – literature review” *Acta Toxicol.*, 15(2), 83-93.