

METALE CIĘŻKIE W WODACH POWIERZCHNIOWYCH PŁYNĄCYCH POLSKI

Do metali ciężkich zalicza się te metale, których ciężar właściwy jest większy od 5 g/cm^3 a więc: mangan, kobalt, nikiel, chrom, arsen, kadm, ołów, żelazo, cynk, cynę, złoto, rtęć, miedź i srebro [11]. Metalom tym i ich połączeniom, ze względu na ich swoiste właściwości, poświęca się coraz więcej uwagi. Problemy związane z ich występowaniem w środowisku wodnym ujawniły się na szerszą skalę stosunkowo niedawno, bo dopiero w latach 50 ale za to z całą ostrością, gdyż nastąpiło to po masowych, śmiertelnych zatruciach jakie miały miejsce w Japonii i które uświadomiły, że metale ciężkie mogą stanowić jedną z najbardziej niebezpiecznych form skażenia środowiska. Przeświadczenie to zostało ugruntowane badaniami, które jako odzew na katastrofę japońską przeprowadzono na dużą skalę w USA i których wyniki udowodniły, że skażenie wód metalami ciężkimi w Japonii nie było kwestią przypadkową i sprawą lokalną, lecz, że jest to problem ogólnosiwiatowy, związany głównie ze stopniem i rodzajem uprzemysłowienia. Uzasadnione zaniepokojenie kół fachowych i opinii publicznej spowodowały alert, który zainicjował badania nad występowaniem metali ciężkich w powierzchniowych wodach płynących i stojących, prowadzone w dużym zakresie w wielu krajach (W-ka Brytania, RFN, Szwajcaria).

Zanieczyszczenie wód metalami ciężkimi jest szczególnie niebezpieczne z tego względu, że w naturalnych procesach samooczyszczania nie ulegają one likwidacji, a na skutek zachodzących reakcji, wchodząc w połączenia z organicznymi i nieorganicznymi związkami mogą się kumulować a następnie w zwiększonych ilościach, poprzez biologiczny łańcuch pokarmowy przedstawiać się do organizmu ludzkiego, powodując chroniczne lub ostre schorzenia.

Obecność metali ciężkich, przez szkodliwe oddziaływanie na aktywność mikroorganizmów, obniża zarówno przebieg naturalnych procesów samooczyszczania się rzek, jak i biologicznych procesów oczyszczania ścieków. Graniczne wartości stężeń metali ciężkich, których przekroczenie wg Liebmann [11] wpływa szkodliwie na przebieg tych procesów podaje tab. 1.

Tabela 1

GRANICZNE, SZKODLIWE WARTOŚCI STĘŻEŃ METALI CIĘŻKICH

Metal (mg/dm ³)	Samooczyszczanie	Oczyszczanie biologiczne
Cd	0,1	1—5
Co	5,0	—
Cr	0,3	2—5
Cu	0,01	1
Fe	—	35
Hg	0,018	—
Ni	0,1	6
Pb	0,1	5
Zn	0,1	1—3

Dotychczas bardzo niewiele wiadomo o faktycznym oddziaływaniu na środowisko wodne takich koncentracji metali ciężkich, jakie występują w normalnych warunkach. Niełatwe jest także ustalenie skutków podwyższonych stężeń, za wyjątkiem wybitnie ostrych przypadków, przede wszystkim dlatego, że na ogół szkodliwość metali ciężkich ujawnia się dopiero po dłuższym okresie ich działania, a szczególnie wówczas, gdy zostaje wzmożone innymi czynnikami. Stąd też niezmiernie trudnym zagadnieniem jest właściwe ustalenie dopuszczalnych norm dla metali ciężkich, szczególnie, z uwzględnieniem ich wzajemnego synergistycznego oddziaływania, np. $\text{Cu} + \text{Cd}$, $\text{Ni} + \text{Zn}$ [1] i zróżnicowanej toksyczności w przypadku form jonowych i połączeń metaloorganicznych [7]. Förster i Müller [6] podają dopuszczalną zawartość metali ciężkich ustaloną dla wód powierzchniowych ZSRR i USA oraz normy opracowane przez WHO. Wartości te uzupełnione normami obowiązującymi w Polsce [13] zestawiono w tabeli 2.

Metale ciężkie mogą przedstawiać się do wód powierzchniowych z podłoża geologicznego, czego wynikiem jest zwiększenie ich stężeń w wodach wypływających z terenów rudonośnych, co wykorzystywane bywa przy badaniach poszukiwawczych rud szczególnie w trudno dostępnych terenach. W obszarach uprzemysłowionych głównym źródłem zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi są zakłady prowadzące wydobywanie oraz odzysk metali i ich związków a także ich przeróbkę, obróbkę i wzbogacanie oraz

Tabela 2

**DOPUSZCZALNE NORMY ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH
W WODACH POWIERZCHNIOWYCH (mg/dm³)**

Metal	ZSRR (1967)	USA (1958)	WHO (1963)	PRL (1975)		
				klasa		
				I	II	III
Ag	—	0,05	—	0,01	0,01	0,01
Cd	0,01	0,01	0,01	0,005	0,03	0,1
Co	1,00	—	—	—	—	—
Cr ⁺³	—	—	—	0,5	0,5	0,5
Cr ⁺⁶	0,1	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1
Cu	0,1	1,0	1,5	0,01	0,1	0,2
Fe	0,5	0,3	50,0	1,0	1,5	2,0
Hg	0,005	—	—	0,001	0,005	0,01
Mn	—	0,05	5,0	0,1	0,3	0,8
Mo	0,5	—	—	—	—	—
Ni	0,1	—	—	1,0	1,0	1,0
Pb	0,1	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1
V	0,1	—	—	1,0	1,0	1,0
Zn	1,0	5,0	1,5	0,01	0,1	0,2

przemysłowe zakłady wytwórcze, w których do procesów technologicznych stosowane są metale w różnej postaci. Z zakładów tych metale ciężkie bezpośrednio ze ściekami lub pośrednio jako pyły mogą przedostawać się do wód powierzchniowych. W niektórych gałęziach przemysłu, technologia wymaga użycia znacznej ilości metali ciężkich, stwarzając potencjalne zagrożenie skażenia nimi wód [2].

Metale, których związki znajdują zastosowanie:

w przemyśle papierniczym: Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn;

w przemyśle organicznym i petrochemii: Cd, Cr, Fe, Hg, Pb, Sn, Zn;

w produkcji nawozów sztucznych: Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni, Zn;

w rafineriach ropy naftowej: Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn;

w stalowniach i odlewniach: Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn;

w przemyśle samochodowym i lotniczym: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni.

Inne gałęzie przemysłu w swej technologii używają jednego metalu ciężkiego i tak np. Cr jako jedyny metal ciężki znajduje zastosowanie przy produkcji: szkła, cementu, azbestu, ceramiki, tekstyliów i w przemyśle skórzanym. Zagrożenie wód powierzchniowych i gruntowych

metalami ciężkimi, szczególnie jonami kadmu i miedzi stanowią również składowiska odpadków [8]. Zagrożenie wód związkami metali ciężkich, stosowanymi w rolnictwie, w skali światowej znacznie się zmniejszyło zwłaszcza w odniesieniu do rtęci, której stosowania zaniechano, po spowodowaniu ciężkich zatruć u ludzi i zwierząt przez fungicydy, zawierające Hg. Obecnie w ochronie roślin szerzej stosowane są mniej toksyczne związki miedzi. Dużo uwagi, szczególnie ostatnio, poświęca się również ołowiu, który dodaje się do paliw silników spalinowych jako środek przeciwstukowy, a także innym metalom ciężkim, wydzielanym do atmosfery podczas spalania paliw kopalnych.

Obciążenie wód powierzchniowych metalami ciężkimi i ich związkami stało się problemem jeszcze groźniejszym z uwagi na fakt wzrastającego użytkowania tych wód do celów pitnych i stosowania ich w procesach technologicznych przemysłu spożywczego. Stwarza to potencjalne, bezpośrednie zagrożenie dla organizmu ludzkiego i w tej sytuacji niezmiernie istotnym zagadnieniem stają się nie tylko badania rozpoznawcze ale szczegółowe badania nad występowaniem metali ciężkich w wodach powierzchniowych. Jakkolwiek badania tego rodzaju stwarzają określone trudności metodyczne, wprowadza się je w szeregu krajów na coraz większą skalę.

W Polsce mamy dobre rozpoznanie stanu zanieczyszczenia naszych rzek, ale nie dotyczy to wszystkich wskaźników, m.in. nie odnosi się do stanu skażenia metalami ciężkimi. Precyzyjne — z odpowiednim stopniem dokładności, wiarygodne i powtarzalne oznaczenie ilościowe zawartości metali ciężkich w próbkach wód powierzchniowych wymaga albo precyzyjnej aparatury pomiarowo-kontrolnej albo przy oznaczeniach manualnych — znacznego nakładu prac, przez co oznaczenia te stają się na tyle pracochłonne i kłopotliwe, że nie zostały wprowadzone jako rutynowe oznaczenia kontrolne we wszystkich ośrodkach, których zadaniem jest kontrola stanu czystości naszych rzek. Dlatego też nie mamy jednolitego i na bieżąco aktualizowanego obrazu występowania metali ciężkich w naszych wodach powierzchniowych a dotychczasowe, dostępne w literaturze doniesienia na ten temat (tab. 3), dają jedynie obraz fragmentaryczny, niekiedy trudny do porównania ze względów metodycznych.

Tabela 3

WYSTĘPOWANIE NIEKTÓRYCH METALI CIĘŻKICH W PŁYNĄCYCH WODACH POLSKI (w µg/l)

Metal	Górna Wisła wg Pasternaka (12)	Inne rzeki płd.-zach. Polski wg Pasternaka (12)	Wisła w rej. Warszawy wg Lachert i Szmala (10)	Ujście Wisły wg Szefer i Zimnej (14)	Dorzecze Bystrej (Wyżyna Lubelska) wg Kabeta-Pendias i Bolibrzucha (9)
Cd	1,6— 17,0	1,0— 130,0	—	0,45— 0,85	0,01— 0,78
Co	7,5— 22,5	1,8— 103,2	—	0,11— 0,17	—
Cr	<1,0— 18,0	— 42,0	0,8—25,0	—	—
Ni	9,2— 52,5	6,3— 108,0	—	2,27— 3,54	—
Pb	5,0— 25,0	2,5— 55,8	1,3—35	0,19— 0,49	0,44— 7,75
Cu	12,5— 100,0	2,5— 240,0	1 —10	0,76— 1,56	0,24— 3,79
Mn	56,0— 362,0	12,0— 150,0	—	19,2 —27,6	1,5 —1050,0
Zn	33,0—2000,0	25,0—7700,0	35 —16,0	18,3 —28,0	5,4 — 72,5
Fe	289 —2700,0	110 —1120,0	—	—	13,0 — 545,0

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników badań nad stanem obciążenia rzek naszego kraju metalami ciężkimi, przeprowadzonych przez Zakład Badania Jakości Zasobów Wodnych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej we Wrocławiu.

ZAKRES I METODYKA PRAC

Badaniami objęto główne rzeki kraju: Wisłę, Bug, Odrę i Wartę [4], rzeki na terenie województwa legnickiego [3, 5] oraz wybrane rzeki w rejonie Sudetów i w zlewni Noteci.

Główne rzeki kraju badano przez okres 1 roku od maja 1974 do maja 1975, pobierając próbki wody 1—5 razy na miesiąc w 8 przekrojach, z których 3 zlokalizowano na Wiśle i 3 na Odrze oraz po jednym na Bugu i Warcie.

Badaniom na terenie województwa legnickiego poddano 11 rzek (Pawłówkę, Czarną Wodę, Kaczawę, Zimnicę, Bobrzycę, Bóbr, Zielenicę, Kalkinę, Skłobę, Szprotawę i Moskorzynkę), których stan zanieczyszczenia kształtował się pod wpływem 63 punktowych źródeł zanieczyszczenia, w których skład wchodziły zakłady podległe Kombinatowi Górniczo-Hutniczemu Miedzi i inne zakłady przemysłowe oraz ośrodki miejskie i osiedla wiejskie. Badania przeprowadzono od maja 1973 do września 1974, pobierając próbki raz na miesiąc w 103 przekrojach zlokalizowanych wzdłuż biegu tych rzek.

W okresie od lipca 1974 do sierpnia 1975 przeprowadzono badania wód odpływających ze zlewni, charakteryzujących się niskim stopniem zagospodarowania i silnym zalesieniem, położonych w obrębie Sudetów. Probki do badań pobierano 1 raz w miesiącu w 3 przekrojach zlewni rzeki Górnej Kamiennej i w 3 przekrojach zlewni rzeki Morawki.

W rejonie Noteci, w latach 1977—79 badano co 2 tygodnie zawartość metali ciężkich w 4 przekrojach rzek, odpływających z obszarów intensywnie użytkowanych rolniczo.

Zawartość metali ciężkich oznaczano, stosując następujące metody analityczne: Hg — oznaczano metodą kolorymetryczną przez reakcję z jodem i solami miedzi, po redukcji do rtęci elementarnej [15]; Cr metodą kolorymetryczną z dwufenylokarbazydem; pozostałe metale (Cu, Zn, Pb, Ni, Ag, Cd) — metodą absorpcji atomowej, po mineralizacji próbek mieszaniną kwasów nadchlorowego i azotowego oraz po 20-krotnym zateżeniu próbek.

Stopień obciążenia wód metalami ciężkimi ustalano w oparciu o statystyczną ocenę wyników badań, określając częstość występowania stężeń rozpatrywanych metali ciężkich. Częstość występowania danych wartości stężeń wraz z niższymi, wyrażoną w procentach, przyjmowano za przybliżone prawdopodobieństwo ich wystąpienia w zbliżonych warunkach.

WYNIKI BADAŃ

Ocena obciążenia głównych rzek kraju metalami ciężkimi

Miedź stwierdzono w stężeniach od 0,001 do 0,137 mg/dm³, przy czym stężenia przekraczające wartość dopuszczalną dla II kl. czystości (0,1 mg/dm³) stwierdzono dwukrotnie w Odrze na wysokości Wrocławia i jeden raz w Wiśle w przekroju Kraków — Bielany. Stężenia odpowiadające 90% prawdopodobieństwa ich wystąpienia nie przekraczały w badanych rzekach 0,074 mg Cu/dm³.

Cynk określano w stężeniach od 0,005 do 1,400 mg/dm³. Wartość dopuszczalną dla wód III kl. (0,2 mg Zn/dm³) nie została przekroczona jedynie w wodach Bugu i Wisły w rej. Warszawy. Stężenia Zn, odpowiadające 90% prawdopodobieństwa ich wystąpienia, utrzymywały się w pozostałych przekrojach badanych rzek na poziomie, nie przekraczającym 0,72 mg/dm³ tj. wyższym od dopuszczalnego, wg naszych norm, dla wód powierzchniowych.

Ołów występował w zakresie od stężeń niewykrywalnych do 0,075 mg/dm³ tj. nie przekraczał wartości dopuszczalnej dla wód I kl. (0,1 mg Pb/dm³). Stężenia odpowiadające 90% prawdopodobieństwa ich wystąpienia nie przekraczały 0,059 mg/dm³.

Nikiel stwierdzono w zakresie od stężeń niewykrywalnych do 0,082 mg/dm³ w Wiśle w rejonie Krakowa i do 0,037 mg/dm³ w pozostałych przekrojach a więc w stężeniach znacznie niższych od dopuszczalnego dla wszystkich 3 klas czystości (1,0 mg Ni/dm³).

Srebro stwierdzano w stężeniach znacznie niższych od dopuszczalnego dla wód I kl. (0,01 mg Ag/dm³). Najwyższe stężenia, dochodzące do 0,0025 mg/dm³ stwierdzano sporadycznie w Wiśle w rejonie Warszawy, w Odrze na wysokości Wrocławia i w Warcie w rejonie ujścia dla m. Poznania.

Chrom występował w stężeniach od 0,002 do 0,073 mg/dm³. Przekroczenie wartości dopuszczalnej dla wód I kl. (0,05 mg Cr/dm³), mieszczące się jednak w normie dopuszczalnej dla wód II kl. (0,1 mg Cr/dm³) stwierdzono 1 raz w rzece Wiśle (Warszawa), Bugu i Odrze (Wrocław).

Rtęć występowała w stężeniach od niewykrywalnych do 2,6 µg/dm³. Przekroczenie zawartości dopuszczalnej dla wód I kl. (1,0 µg Hg/dm³) lecz mieszczące się w normach wód II kl. (5,0 µg Hg/dm³) stwierdzono 1 raz w wodach Wisły w rejonie Krakowa i Tczewa. W pozostałych przekrojach najwyższe stężenia wahały się w zakresie 0,10—1,00 µg/dm³.

Kadm wykrywano w stężeniach dochodzących do $0,037 \text{ mg/dm}^3$. Przekroczenie wartości dopuszczalnej dla wód II kl. ($0,03 \text{ mg Cd/dm}^3$) stwierdzono 1 raz w Wiśle w rejonie Krakowa i w wodach Bugu. Największe zawartości kadmu nie przekraczały w Odrze $0,022 \text{ mg/dm}^3$, w Warcie $0,030 \text{ mg/dm}^3$, mieszcząc się w normach dopuszczalnych dla wód II kl.; stężenia stwierdzone w Wiśle — $0,037 \text{ mg/dm}^3$ i w Bugu — $0,035$ przekraczające normy wód II kl. mieściły się w stężeniu dopuszczalnym dla wód III kl. ($0,1 \text{ mg Cd/dm}^3$).

Ocena obciążenia rzek województwa legnickiego metalami ciężkimi

Zawartość metali ciężkich w powierzchniowych wodach obszaru województwa legnickiego, który pokrywa się z terenem Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, kształtuje się nie tylko pod wpływem zanieczyszczeń odprowadzanych ze źródeł punktowych, lecz także pod wpływem zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery oraz spływających z obszaru zlewni, skażonych tymi zanieczyszczeniami. Bezpośrednimi odbiornikami zanieczyszczeń, odprowadzanych przez obiekty KGHM, są przeważnie źródłowe partie małych strumieni nizinnych, w których przy stanach niskich ilość wód naturalnych stanowi znikomy procent globalnego przepływu.

Przeprowadzone badania wykazały, że obciążenie wód metalami ciężkimi, przekraczające dopuszczalne normatywy, tj. obciążenie uniemożliwiające ich gospodarcze wykorzystanie, dyskwalifikowało na całej długości rzeki: Pawłówkę, w której wodach zawartość metali ciężkich utrzymywała się przeciętnie na poziomie kilku mg/dm^3 , Kalinkę o podobnej zawartości metali ciężkich oraz Zielenicę, Skłobę, Moskorzynkę, Zimnicę i Kaczawę (w rejonie oddziaływania Huty Legnica oraz na odcinku od Pawłówki do ujścia).

Wyniki tych badań przedstawione w pracy (Florczyk, Gołowin, 1974) pozwalają stwierdzić, że w pierwszej połowie lat 70 wody potoków i rzek województwa legnickiego należały do wód powierzchniowych najbardziej zagrożonych metalami ciężkimi w kraju.

Ocena obciążenia metalami ciężkimi wód wypływających ze zlewni leśnych, o niskim stopniu zagospodarowania

Od metali ciężkich jak się okazuje, nie są wolne nawet wody źródłowych partii rzek górskich, wypływające ze zlewni, w których działalność gospodarcza człowieka jest znikoma. Badania przeprowadzone w rejonie źródłowego biegu rzek Kamiennej oraz Morawki wykazały, że zawartość metali ciężkich w tych rzekach kształtuje się następująco:

Zawartość **miedzi** w badanych wodach rzeki Kamiennej zmienia się w granicach od $0,001$ —

— $0,006 \text{ mg/dm}^3$. Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, iż zawartość Cu kształtuje się na poziomie równym i niższym od $0,0061 \text{ mg/dm}^3$, a więc nie przekracza stężenia dopuszczalnego dla klasy I — $0,01 \text{ mg/dm}^3$.

Zawartość **cynku** w źródłowym biegu rzeki Kamiennej zmieniała się w granicach od $0,011$ — $0,065 \text{ mg/dm}^3$, a w przekroju Jakuszyce od $0,006$ — $0,045 \text{ mg/dm}^3$. Wody potoku Kociniec wykazują zawartość Zn w granicach od $0,012$ do $0,062 \text{ mg/dm}^3$. Z powyższych danych wynika, że zawartość cynku prawie we wszystkich analizowanych przypadkach przekraczała zawartość dopuszczalną dla wód klasy I. Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, że jego ilość w wodach zlewni górnej Kamiennej nie przekracza $0,070 \text{ mg/dm}^3$.

Ołów występuje w ilościach zmieniających się od $0,01$ — $0,031 \text{ mg/dm}^3$, a więc nie przekracza wartości $0,1 \text{ mg/dm}^3$, tj. dopuszczalnej dla wód klasy I. Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, że ilość Pb kształtuje się na poziomie nie przekraczającym $0,031 \text{ mg/dm}^3$.

Nikiel w 90% badanych przypadków nie przekraczał wartości $0,012 \text{ mg/dm}^3$, tj. jego ilość kształtuje się znacznie poniżej normy dopuszczalnej dla wód klasy I — $1,0 \text{ mg/dm}^3$.

Z dokonanej oceny można wnioskować, że podwyższona zawartość metali ciężkich, przekraczająca przeciętne granice „tła naturalnego” a zwłaszcza Zn, w tym przypadku jest wynikiem wymywania tych metali z podłoża.

Wyniki badań zawartości metali ciężkich z których oznaczano: Cu, Zn, Pb i Ni wykazały, że w wodach rzeki Morawki i jej dopływów, poza niklem, w większości przypadków okresowo występują one w ilościach wyższych od dopuszczalnych dla wód klasy I.

Miedź występuje w następujących ilościach: w wodach Morawki od $0,001$ — $0,009 \text{ mg/dm}^3$, Kamienicy $0,001$ — $0,009 \text{ mg/dm}^3$ i Kleśnicy od $0,002$ — $0,013 \text{ mg/dm}^3$. Z porównania powyższych stężeń z wartością dopuszczalną dla wód klasy I równą $0,01 \text{ mg/dm}^3$ wynika, że jedynie w przypadku Kleśnicy wystąpiło znikome przekroczenie o $0,003 \text{ mg/dm}^3$. Z 90% prawdopodobieństwem można zatem wnioskować, że w wodach Morawki i Kamienicy zawartość miedzi nie przekracza $0,0085 \text{ mg/dm}^3$. W przypadku wód potoku Kleśnica warunek dla wód klasy I jest spełniony z 81% prawdopodobieństwem.

Cynk przekracza normy wód klasy I. Jego ilości w poszczególnych ciekach, w okresie badań, kształtowały się następująco: w wodach Morawki od $0,003$ — $0,0160 \text{ mg/dm}^3$, Kamienicy $0,012$ — $0,083 \text{ mg/dm}^3$ oraz Kleśnicy od $0,005$ — $0,157 \text{ mg/dm}^3$. Spełnienie warunków klasy I, tj. stężenia Zn niższe od $0,01 \text{ mg/dm}^3$ stwierdzono w wodach Morawki w 45% przypadków, Kamienicy w 20% a Kleśnicy — 27% przypadków. Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, że zawartość cynku w analizowanym zakresie przepływów będzie równa i niższa w wo-

dach rzeki Morawki od 0,080 mg/dm³, Kamienicy od 0,078 mg/dm³ i Kleśnicy 0,146 mg/dm³. Wartości te odpowiadają normatywom wód klasy III.

Ołów występował w ilościach od 0,002—0,300 mg/dm³. Najwyższe jego zawartości w zakresie od 0,017—0,300 mg/dm³ stwierdzono w wodach potoku Kleśnica. Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, że zawartość ołowiu w wodach Morawki i Kamienicy nie przekracza poziomu dopuszczalnego dla wód klasy I, a jego zawartości są równe i niższe w wodach Morawki od 0,035 mg/dm³ i w wodach Kamienicy od 0,058 mg/dm³. Przy tym stopniu prawdopodobieństwa zawartość ołowiu w wodach Kleśnicy nie przekroczy 0,275 mg/dm³. Dopuszczalne stężenie ołowiu dla wód klasy I, II i III wynoszące 0,10 mg/dm³ w wodach Kleśnicy spełnione jest na poziomie 77% prawdopodobieństwa.

Nikiel — w porównaniu z normą dopuszczalną dla klasy I równą 1,0 mg/dm³, występuje w ilościach znikomych. Wody rzeki Morawki charakteryzują się zawartością Ni zmieniającą się od 0,001—0,012 mg/dm³, Kamienicy 0,001—0,020 mg/dm³ oraz Kleśnicy od 0,001—0,010 mg/l. Z 90% prawdopodobieństwem można założyć że zawartość ołowiu w badanych wodach nie przekroczy 0,019 mg/l.

Ocena obciążenia metalami ciężkimi wód wypływających ze zlewni intensywnie użytkowanych rolniczo

Badania nad zawartością metali ciężkich w wodach wypływających ze zlewni użytkowanych, w głównej mierze rolniczo, w rejonie górnej Noteci i woj. legnickiego wykazały zmiany w następujących przedziałach stężeń:

W wodach **Noteci Wschodniej**: Cu od 0,001—0,029 mg/dm³, Zn 0,007—0,700 mg/dm³, Pb 0,003—0,105 mg/dm³, Ni 0,010—0,065 mg/dm³, Cd 0,001—0,011 mg/dm³ i Hg 0,2—5,0 µg/dm³.
W wodach **kanalu Rogalin-Gopło**: Cu od 0,001—0,018 mg/dm³, Zn 0,010—0,600 mg/dm³, Pb 0,005—0,050 mg/dm³, Ni 0,017—0,085 mg/dm³, Cd 0,0013—0,016 mg/dm³ i Hg 0,2—5,0 µg/dm³.

W wodach **cieku spod Kuśnierza**: Cu od 0,001—0,055 mg/dm³, Zn 0,009—0,590 mg/dm³, Pb 0,005—0,050 mg/dm³, Ni 0,015—0,100 mg/dm³, Cd 0,001—0,020 mg/dm³ i Hg 0,2—5,0 µg/dm³.

W wodach **rzeki Piasecznej**: Cu od 0,001—0,021 mg/dm³, Zn 0,002—0,420 mg/dm³, Pb 0,002—0,037 mg/dm³, Ni 0,010—0,065 mg/dm³, Cd 0,0012—0,009 i Hg 0,2 do 5,0 µg/dm³.

Przedstawione wyżej wartości pozwalają na stwierdzenie, że w wodach badanych rzek w przypadku Cu, Zn, Cd i Hg występują przekroczenia wartości normatywnych dla wód klasy I, które za wyjątkiem cynku nie osiągają warto-

ści wyższych od dopuszczalnych dla klasy II. Zaobserwowane przekroczenia dla klasy I, w przypadku miedzi, kształtują się w granicach od 0,08—0,045 mg/dm³, ołowiu — tylko w przypadku wód Noteci Wschodniej o 0,005 mg/dm³, kadmu — o 0,004—0,015 mg/dm³ i rtęci — o 4 µg/dm³.

Najwyższe przekroczenia stwierdzono podobnie jak w innych analizowanych rzekach, w przypadku cynku, którego najwyższe stężenia wykryte podczas badań wynosiły 0,420 do 0,700 mg/dm³. Nikiel występował w ilościach nieprzekraczających 0,10 mg/dm³.

Z dokonanej statystycznej oceny zgromadzonych wyników badań można z 90% prawdopodobieństwem wnioskować, że zawartość miedzi w badanych wodach nie przekracza wartości 0,009 mg/dm³, którą stwierdzono w wodach rzeki Noteci Wschodniej i rz. Piasecznej. W pozostałych rzekach: w dopływie do jeziora Gopło 0,006 mg/dm³, w dopływie do jeziora Skuśko 0,005 mg/dm³.

Przy tym stopniu prawdopodobieństwa można założyć, że zawartość ołowiu nie przekracza 0,043 mg/dm³ i dla poszczególnych rzek jest równa i niższa od następujących wartości: dla Noteci Wschodniej od 0,036 mg/dm³, kanału Rogalin — Gopło — 0,043 mg/dm³, cieku spod Kuśnierza 0,040 mg/dm³ oraz dla rzeki Piasecznej od 0,027 mg/dm³.

Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, że zawartość niklu nie przekroczy wartości 0,067 mg/dm³.

Najwyższe stężenia zostały stwierdzone w przypadku cynku, przy 90% prawdopodobieństwa należy liczyć się z faktem występowania tego metalu w ilościach dochodzących do 0,380 mg/dm³, a więc o 0,180 mg/dm³ przekraczających dopuszczalne stężenia dla wód powierzchniowych. Zawartość cynku w 90% przypadków kształtowała się w badanych wodach na poziomie nie przekraczającym: w rzece Noteci Wschodniej — 0,270 mg/l, kanale Rogalin — Gopło — 0,340 mg/dm³, w cieku spod Kuśnierza — 0,380 mg/dm³ i w rzece Piasecznej — 0,180 mg/dm³.

Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, że zawartość kadmu nie przekroczy 0,0108 mg/dm³ i będzie występowała w rzece Noteci Wschodniej w ilościach niższych od 0,0072 mg/dm³ w kanale Rogalin — Gopło i w cieku spod Kuśnierza 0,0108 mg/dm³ oraz w rzece Piasecznej 0,0066 mg/dm³.

Przy tym stopniu prawdopodobieństwa można przypuszczać, że zawartość rtęci w wodach poszczególnych rzek nie będzie przekraczać dla Noteci Wschodniej stężeń 2,9 µg/dm³, kanału Rogalin — Gopło 2,6 µg/dm³, cieku spod Kuśnierza 2,4 µg/dm³ oraz rzeki Piasecznej 2,2 µg/dm³. Z danych tych wynika, że zawartość rtęci w badanych wodach wypływających ze zlewni, intensywnie użytkowanych przez rolnictwo, kształtuje się na zbliżonym poziomie.

Przeprowadzone badania wykazały, że:

1. Zawartość metali ciężkich w głównych rzekach naszego kraju przewyższa już znacznie wielkości „tła” naturalnego. Udział ładunku metali ciężkich, pochodzących z gospodarczej działalności człowieka w ogólnym ładunku, obciążającym rzeki objawia się okresowym przekroczeniem norm dopuszczalnych w odniesieniu do cynku, występowaniem miedzi w granicach norm II klasy czystości oraz sporadycznym na razie występowaniem Cr, Hg i Cd w stężeniach przekraczających normy dopuszczalne dla wód I klasy czystości.

2. Obciążenie wód metalami ciężkimi na obszarze górniczym przeróbki miedzi osiągnęło w pierwszej połowie lat 70 stopień, uniemożliwiający ich gospodarcze wykorzystanie oraz wpłynęło na znaczne obniżenie intensywności procesu samooczyszczania się rzek tego regionu [5]. Wykluczenie szkodliwego oddziaływania Zakładów Kombinatu Górniczo-Hutniczego Miedzi, na jakość wód powierzchniowych, wymaga dalszej kontynuacji przez KGHM przedsięwzięć, wprowadzanych od kilku lat, zmierzających do radykalnej poprawy stanu czystości wód.

3. W wodach rzek, wypływających z terenów leśnych, charakteryzujących się niskim stopniem zagospodarowania oraz z obszarów użytkowanych rolniczo, podwyższone zawartości metali ciężkich należy przypisać właściwościom podłoża, zwiększającym ich „tło” naturalne, przy czym podwyższona zawartość rtęci może być wynikiem skażenia zlewni, intensywnie wykorzystywanych rolniczo przez środki grzybobójcze, używane w rolnictwie do zaprawy nasion.

4. Stwierdzone zawartości metali ciężkich w wodach powierzchniowych naszego kraju stanowią sygnał ostrzegawczy o powstaniu zagrożenia, które będzie narastać wraz z rozwojem przemysłu i kopalnictwa; przeciwdziałać temu procesowi należy przez: wprowadzenie obowiązku stałej kontroli zawartości metali ciężkich w wodach a przede wszystkim przez egzekwowanie obowiązku ich usuwania z odprowadzanych ścieków oraz przez kontrolę innych potencjalnych źródeł skażenia (pyły, odpady itp.).

5. W świetle otrzymanych wyników oraz wartości normatywnych, obowiązujących w innych

krajach i proponowanych przez WHO, pożądanym wydaje się przeprowadzenie analizy normatywów obowiązujących w kraju.

LITERATURA

1. H.J. BANDT 1946: Über verstärkte Schadwirkungen auf Fische, insbesondere über erhöhte Giftwirkungen durch Kombination von Abwassergiften. Beitr. z Wasser-, Abwasser- u. Fischereiche-mie a.d. Flusswasseruntersuchungsanstalt, Magdeburg, 1, 15-23.
2. I.G. DEAN, F.L. BOSQUI, V.H. LANOUILLE 1972: Removing heavy metals from wastewater. Environ. Sci. Techn., 6, 518-522.
3. H. FLORCZYK, S. GOŁOWIN, 1974: Stan zanieczyszczenia rzek na obszarze LGOM. IMGW — Wrocław.
4. H. FLORCZYK, S. GOŁOWIN, 1978: Ocena obciążenia głównych rzek kraju metalami ciężkimi. Mat. I Krajowej Konferencji „Wpływ Zanieczyszczeń Pierwiastkami Śladowymi na Przyrodnicze Warunki Rolnictwa”, 2, 35-40.
5. H. FLORCZYK, S. GOŁOWIN, E. SKIBA 1979: Ocena degradacji jakości wód pod wpływem działalności górniczo-hutniczej okręgu miedziowego w: Ocena degradacji naturalnego środowiska ziem pld.-zach. Polski. PAN — Wrocław, 117-128.
6. U. FÖRSTNER, G. MÜLLER 1974: Schwermetalle in Flüssen und Seen. Springer — Verlag, Berlin — Heidelberg — New York.
7. K. HARBER, S. NORMANN 1974: Metallsupren im Wasser, ihre Herkunft, Wirkung und Verbreitung. Jhrb. Vom Wasser, 35, 62-65.
8. K.H. HEITFELD, U. SCHÖTTLER 1973: Versickert, wohin? Kontamination des Wassers im Bereich von Abfallhalden durch Spurenmetalle. Umwelt, 1, 57-58.
9. A. KABATA-PENDIAS, E. BOLIBRZUCH 1974: Pierwiastki śladowe w wodach dorzecza Bystrej (Wyżyna Lubelska). Roczn. Glebozn., 30, 1, 107-123.
10. E. LACHERT, Z. SMAL 1978. Metody i kierunki badań dotyczących występowania pierwiastków śladowych w wodach. Mat. I Krajowej Konfer. „Wpływ Zanieczyszczenia Pierwiastkami Śladowymi na Przyrodnicze Warunki Rolnictwa.” IWUNG-Puławy, 2, 155-156.
11. H. LIEBMANN 1960: Handbuch der Frischwasser — und Abwasser-Biologie. R. Oldenbourg, München, 2.
12. K. PASTERNAK 1976: Mikroelementy w: Hydrobiologia (K. Starmach, S. Wróbel, K. Pasternak PWN, Warszawa).
13. Rozporządzenie Rady Ministrów z dn 29 listopada 1975. Dziennik Ustaw Nr 41.
14. K. SZEFER, D. ZIMNA 1978: Badania nad zawartością niektórych pierwiastków śladowych w wodach naturalnych. Mat. I Krajowej Konfer. „Wpływ Zanieczyszczenia Pierwiastkami śladowymi na Przyrodnicze Warunki Rolnictwa.” IUNG-Puławy, 2, 129-134.
15. I. WUDZIŃSKA, D. GREJCIUN 1975: Praktyczna metoda oznaczania śladowych ilości rtęci w wodzie, ściekach i osadach. GWTS, 5, 1, 131.