

## OCENA RYZYKA ŚRODOWISKOWEGO POWODOWANEGO PRZEZ WYBRANE SUBSTANCJE ZANIECZYSZCZAJĄCE EKOSYSTEMY WODNE NA PRZYKŁADZIE RZEKI KŁODNICY

Marta Wiesner-Sękała<sup>1</sup>, Adam Hamerla<sup>2</sup>, Łukasz Pierzchała<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Główny Instytut Górnictwa, Zakład Ochrony Wód, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, e-mail: mwiesner@gig.eu

<sup>2</sup> Górnośląska Agencja Przedsiębiorczości i Rozwoju sp. z o.o., ul. Wincentego Pola 16, 44-100 Gliwice

### STRESZCZENIE

Analizie poddana została Jednolita Część Wód Powierzchniowych (JCWP) Kłodnica do Promnej (bez) będąca przykładem cieku przepływającego przez gęsto zaludniony i silnie zurbanizowany obszar Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Celem przeprowadzonego badania była ocena ryzyka stwarzanego dla ekosystemu wodnego przez wybrane substancje priorytetowe (Ni, Pb, Cd, Hg) oraz specyficzne zanieczyszczenia niesyntetyczne (Cu, Zn), uwalniane do wód powierzchniowych rzeki Kłodnicy. Analiza oceny ryzyka została przeprowadzona poprzez porównanie stężenia metali w środowisku wodnym do środowiskowych norm jakości, a także poprzez zastosowanie narzędzia M-BAT oraz Pb Screening Tool stanowiących uproszczone modele BLM (Biotic Ligand Model). Narzędzia te pozwoliły na ocenę potencjalnego zagrożenia stwarzanego przez metale takie jak Cu, Ni, Zn oraz Pb dla ekosystemu wodnego, przy uwzględnieniu parametrów fizyko-chemicznych wody, które warunkują biodostępność metali w środowisku wodnym (rozpuszczony węgiel organiczny, Ca, pH). Wyniki badania z wykorzystaniem tych narzędzi wykazały, że ryzyko powodowane toksycznością Cu, Ni oraz Pb nie wystąpiło w żadnej z analizowanych próbek. Natomiast wysokie prawdopodobieństwo wystąpienia ryzyka spowodowanego obecnością Zn w wodach powierzchniowych zostało zidentyfikowane we wszystkich analizowanych punktach badawczych. Wyniki przeprowadzonej analizy potwierdziły, że uwarunkowania lokalne w zakresie parametrów fizyko-chemicznych wód mają istotny wpływ na ocenę ryzyka ze strony stężeń substancji zanieczyszczających ekosystemy rzeczne. Narzędzia w postaci uproszczonych modeli BLM mogą stanowić zatem istotny element wspierający proces monitorowania zurbanizowanej zlewni miejskiej w kontekście zapisów Ramowej Dyrektywy Wodnej.

**Słowa kluczowe:** ekosystem wodny, środowiskowe normy jakości, Biotic Ligand Model

## ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT CAUSED BY SELECTED POLLUTANTS TO AQUATIC ENVIRONMENT ON THE EXAMPLE OF THE KŁODNICA RIVER

### ABSTRACT

The waterbody Kłodnica to Promna as was analysed an example of watercourse located in the densely populated and highly urbanized area of the Upper Silesian Industrial Region. The aim of the study was to assess the risk posed to the aquatic ecosystem by priority substances (Ni, Pb, Cd, Hg) and specific non-synthetic pollutants (Cu, Zn), which are released to Kłodnica river. The analysis of the risk assessment was carried out by comparing the concentration of metals in the aquatic environment to the environmental quality standards and by using M-BAT and Pb Screening Tool which are user-friendly simplified BLM models (Biotic Ligand Model). These tools allowed to assess the potential risks posed by metals such as Cu, Ni, Zn, and Pb for the aquatic environment, taking into account the physicochemical parameters of water that affect the bioavailability of metals in the aquatic environment (DOC, Ca, pH). The results obtained by means of these tools showed that the risk caused by the toxicity of Cu, Ni and Pb has not occurred in any of the analyzed samples. On the other hand, high probability of risk due to the presence of Zn in surface water has been identified in all sampling points. The results of the analysis confirmed that the local conditions in terms of physicochemical water parameters have a significant impact on the risk assessment. The results of this study confirmed that the tools which are simplified version of complex BLM are an important element supporting the monitoring process in urbanized river catchment in the context of the Water Framework Directive requirements.

**Keywords:** aquatic ecosystem, environmental quality standards, Biotic Ligand Model

## WSTĘP

Ocena wpływu zanieczyszczeń na ekosystem wodny stanowi istotny element w kompleksowej ocenie stanu środowiska wodnego. W świetle przepisów Ramowej Dyrektywy Wodnej (RDW) [Dyrektywa 2000/60/WE] ocena potencjalnego wpływu zanieczyszczeń na organizmy wodne odgrywa bardzo istotną rolę w procesie monitorowania i zarządzania zlewnią. Ocena ta jest szczególnie istotna w przypadku zlewni poddanych silnej antropopresji, gdzie istnieje wiele potencjalnych źródeł zanieczyszczeń komunalnych i przemysłowych. Zgodnie z wytycznymi RDW, Polska jako państwo członkowskie musi podejmować działania, które będą zapobiegać dalszemu pogarszaniu oraz pozwolą na ochronę i poprawę stanu ekosystemów wodnych. Dodatkowo RDW wyznacza substancje priorytetowe, które stanowią znaczne ryzyko dla środowiska wodnego oraz nakłada obowiązek *stopniowego redukcji zanieczyszczenia substancjami priorytetowymi i zaprzestania lub stopniowego eliminowania emisji, zrzutów i strat niebezpiecznych substancji priorytetowych*. Zagadnienia dotyczące substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej reguluje Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej. Dyrektywa 2013/39/UE określa środowiskowe normy jakości EQS (Environmental Quality Standards), ustanowione dla substancji priorytetowych. W przypadku przekroczenia wyznaczonych wartości EQS niemożliwe jest osiągnięcie dobrego stanu dla wybranych rzek i jezior oraz związanych z nimi sztucznych lub silnie zmienionych części wód. W przypadku specyficznych zanieczyszczeń niesyntetycznych, w tym metali wymienionych w Załączniku VIII RDW, środowiskowe normy jakości tzw. EQS<sub>generic</sub> dla wód powierzchniowych (m.in. dla cynku, miedzi, manganu, żelaza) zostały wyznaczone przez tzw. Techniczną Grupę Doradczą Wielkiej Brytanii wspomagającą wdrażanie RDW (Water Framework Directive – United Kingdom Technical Advisory Group). Zgodnie z zaleceniami Dyrektywy 2013/39/UE działanie toksyczne na środowisko wodne wybranych metali powinno być oceniane z uwzględnieniem ich stężenia biodostępnego zależnego od właściwości fizyko-chemicznych wody (m.in. pH, stężenia jonów rozpuszczonych). W związku z powyż-

szym w procesie monitorowania i oceny skali zagrożenia spowodowanego odprowadzaniem do wód powierzchniowych ścieków przemysłowych i komunalnych, coraz istotniejszą rolę odgrywają narzędzia bazujące na modelach Biotic Ligand Model (BLM) pozwalające na określenie stężenia biodostępnego danej substancji oraz wyznaczenie lokalnych wartości PNEC (Predicted No-observed Effect Concentration – przewidywane stężenie niepowodujące zmian w środowisku) lub EQS (Environmental Quality Standards – środowiskowe normy jakości, oznaczające stężenie substancji poniżej, której nie obserwuje się występowania negatywnego wpływu danej substancji na ekosystem). Celem przeprowadzonego badania była ocena ryzyka stwarzanego przez wybrane substancje priorytetowe i specyficzne zanieczyszczenia niesyntetyczne poprzez porównanie do wyznaczonych środowiskowych norm jakości, a także wykorzystaniem narzędzia bazującego na modelu BLM dla oceny oddziaływania metali – Cu, Ni, Zn i Pb.

## METODYKA

### Charakterystyka obiektu badań

Rzeka Kłodnica stanowi prawobrzeżny dopływ Odry i zgodnie z danymi RZGW Gliwice ma długość 84 km, a powierzchnia jej zlewni wynosi 1125,8 km<sup>2</sup>. Na terenie zlewni rzeki zlokalizowane są kopalnie węgla kamiennego, zakłady przemysłowe oraz oczyszczalnie ścieków. Ze względu na charakter prowadzonej w regionie działalności związanej głównie z wydobywaniem surowców mineralnych rzeka Kłodnica została obciążona znaczącym ładunkiem zanieczyszczeń [Nocoń i in. 2006]. Wody rzeki Kłodnicy odznaczają się wysokim zasoleniem, obecnością substancji biogennych i metali ciężkich [Olkowska i in. 2014]. Ze względu na swój złożony charakter rzeka Kłodnica stała się obiektem wielu badań i analiz, które pozwoliły na jej scharakteryzowanie pod kątem hydrochemicznym oraz umożliwiły identyfikację głównych źródeł zanieczyszczeń [Nocoń i in., 2006; Nocoń, 2009; Barbusiński i Nocoń, 2011; Działoszyńska-Warzkiewicz, 2008; Olkowska i in., 2014].

Badaniem objęta została JCWP PLRW60006116159 Kłodnica do Promnej (bez), która zgodnie z Planem gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Odry stanowi po-

tok wyżynny węglanowy z substratem drobnoziarnistym na lessach i lessopodobnych. JCWP PLRW60006116159 posiada status naturalnej części wód. Ryzyko nieosiągnięcia celów środowiskowych zostało ocenione jako zagrożone. Dla badanej JCWP została wyznaczona derogacja 4(4)-1 uzasadniona wpływem działalności antropogenicznej na stan JCWP oraz brakiem możliwości technicznych ograniczenia tych oddziaływań, generującym konieczne przesunięcie w czasie osiągnięcia celu środowiskowego przez JCW. Występująca działalność gospodarcza człowieka związana jest ściśle z występowaniem surowców naturalnych, bądź przemysłowym charakterem obszaru. Natomiast zgodnie z wynikami badań wód powierzchniowych prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w 2015 roku, klasa elementów fizykochemicznych została określona poniżej stanu dopuszczalnego (PSD), stan/potencjał ekologiczny został oceniony jako słaby, a stan JCW jako zły.

Analizowana JCWP posiada swoje źródła na terenie lasów Murckowskich w pobliżu katowickich dzielnic: Brynów, Muchowiec, Giszowiec i Ochojec. Odcinek górnego biegu rzeki Kłodnicy zachował charakter naturalny, obszar ten ze względu na walory krajobrazowe posiada status Zespołu Przyrodniczo-Krajobrazowego „Źródła Kłodnicy”. W kolejnych odcinkach rzeka stopniowo poddawana jest oddziaływaniu ze strony kopalń, zakładów przemysłowych, oczyszczalni ścieków. Uzasadnieniem wyboru wskazanej JCWP do analizy jest jej złożoność pod kątem potencjalnych oddziaływań wzdłuż biegu rzeki, a tym samym możliwość zaobserwowania potencjalnych negatywnych skutków na ekosystem wodny. Zidentyfikowanymi głównymi użytkownikami analizowanej JCWP, stanowiącymi potencjalne punktowe źródła zanieczyszczeń są kolejno: Orlen Laboratorium (Katowice, Panewniki), oczyszczalnia ścieków Panewniki (Katowice, Panewniki), KWK „Wujek” Ruch „Śląsk” (Katowice, Panewniki), KWK „Halemba” (Ruda Śląska, Halemba), oczyszczalnia ścieków „Halemba Centrum” (Ruda Śląska, Halemba). Do źródeł emisji niezorganizowanej należy zaliczyć odpływ zanieczyszczeń odprowadzanych z wodami opadowymi, związki azotu i fosforu z użytkowania pól i ogródków działkowych oraz zanieczyszczenia z terenów przemysłowych i poprzemysłowych, w tym hałd skały płonnej. Istnieje również ryzyko migracji zanieczyszczeń z gruntów zanieczyszczonych działalnością przemysłową w czasach historycznych.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły próbki wód powierzchniowych pobrane w 3 sesjach pomiarowych (I-18.08.2016; II – 10.10.2016, III – 28.11.2016) w 8 wybranych punktach badawczych. Charakterystyka punktów badawczych została przedstawiona w tabeli 1.

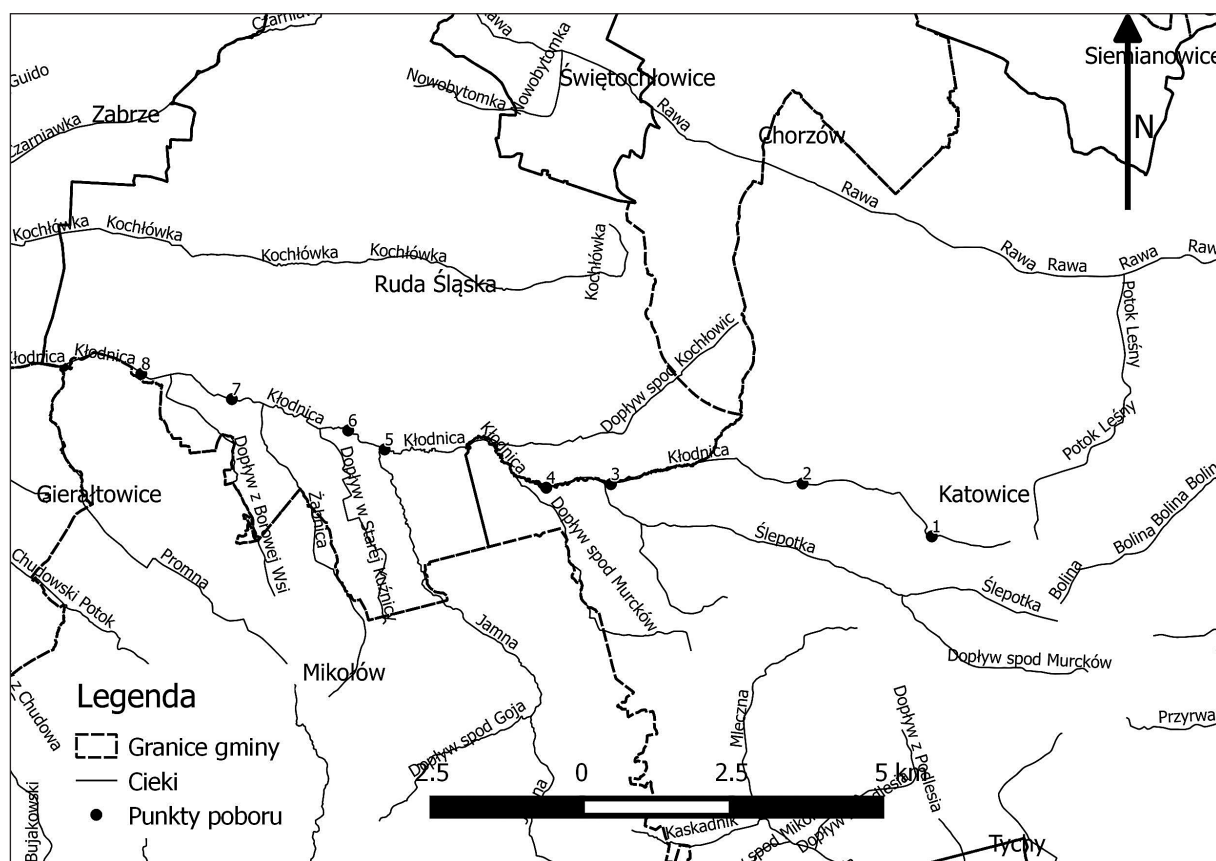
Lokalizacja punktów badawczych została przedstawiona na rysunku 1. Zgodnie z założeniem, punkty poboru próbek zostały zlokalizowane w sposób pozwalający ocenić wpływ dopływów innych rzek oraz odprowadzanych do rzeki Kłodnicy ścieków.

Pomiar pH w terenie został przeprowadzony przy wykorzystaniu miernika terenowego Multi-Line® IDS (Multi 3620 IDS). Następnie próbki wód powierzchniowych zostały pobrane w celu określenia stężeń metali – Zn, Hg, Cd, Ni, Pb, Cu oraz parametrów fizykochemicznych wody takich jak RWO (rozpuszczony węgiel organiczny) oraz stężenia Ca. W przypadku oznaczania stężenia metali procedura pobierania materiału uwzględniała sączenie w terenie pobranych próbek wód powierzchniowych przez filtr membranowy o średnicy porów 0,45 µm do pojemników o pojemności 150 ml zawierających stężony kwas azotowy. Probki do analizy zostały dostarczone do laboratorium w dniu ich pobrania.

Metody wykorzystane do oznaczania poszczególnych parametrów w pobranych próbkach wody rzecznej zostały zestawione w tabeli 2.

**Tabela 1.** Charakterystyka punktów badawczych  
**Table 1.** Characterization of measurement points

Punkt badawczy	Charakterystyka
1	Poniżej źródłowego odcinka rzeki Kłodnicy
2	Kłodnica poniżej punktu zrzutu z ORLEN Laboratorium
3	Kłodnica powyżej ujścia Ślepiotki i poniżej punktu zrzutu z KWK Wujek "Ruch Śląsk" i OS Panewniki
4	Kłodnica poniżej ujścia Ślepiotki
5	Kłodnica powyżej ujścia rzeki Jamny
6	Kłodnica poniżej ujścia rzeki Jamny (wodowskaz Halemba)
7	Kłodnica poniżej zrzutu wód dołowych z KWK Halemba
8	Kłodnica poniżej zrzutu z OS Halemba Centrum, zamknięcie JCWP Kłodnica do Promnej (bez)



Rys. 1. Lokalizacja punktów badawczych na rzece Kłodnicy

Fig. 1. Location of measurement points on Kłodnica river

## METODA SZACOWANIA ZAGROŻENIA STWARZANEGO DLA EKOSYSTEMU WODNEGO

### Porównanie do wyznaczonych środowiskowych norm jakości

W pierwszej kolejności analizę ryzyka oszacowano poprzez porównanie wartości oznaczonych w analizowanych próbkach wody do wyznaczonych wartości stężenia bezpiecznego. Dla oszacowania zagrożenia stwarzanego dla środowiska wodnego przez wybrane metale wykorzystano środowiskowe normy jakości tzw. EQS określone w Dyrektywie 2013/39/UE oraz EQS<sub>generic</sub> wyznaczone przez UK TAG [WFD-UKTAG, 2012; WFD-UKTAG 2013]. Środowiskowe normy jakości dla substancji priorytetowych zostały wyznaczone w Dyrektywie 2013/39/UE, a regulacje te zostały przetransponowane do Załącznika 9 do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. [Dz.U. 2016 poz. 1180] w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji

priorytetowych. Zestawienie wartości EQS zostało przedstawione w tabeli 3.

Proces oceny ryzyka środowiskowego jest zadaniem wieloetapowym polegającym na gromadzeniu niezbędnych danych dla oceny skali narażenia i oszacowania prawdopodobnych skutków ekologicznych [EPA, 1998]. Procedura charakterystyki ryzyka bez użycia narzędzia BLM przeprowadzona została w oparciu o wyznaczenie wartości współczynnika ilorazu ryzyka RQ (risk quotient ratio) [EA, 1998]. Stosunek RQ określony został poprzez porównanie przyjętych wartości PEC i PNEC (PEC/PNEC) dla każdej z analizowanych substancji. Wartość PEC (Predicted Environmental Concentration) definiowana jako przewidywane stężenie w środowisku stanowiła oznaczone stężenie poszczególnych zanieczyszczeń w pobranych próbkach wód powierzchniowych z rzeki Kłodnicy. W sytuacji, gdy wartość oznaczonego parametru znajdowała się poniżej limitu detekcji, przyjmowano wartość odpowiadająca połowie tej wartości [Croghan i Egeghy, 2003]. W ramach przeprowadzonej analizy jako wartość PNEC przyjęto istniejące wartości norm środowiskowych. Jako stężenie bezpieczne dla



**Tabela 2.** Metody zastosowane do oznaczenia poszczególnych parametrów w próbkach wód powierzchniowych  
**Table 2.** Methods used to measure individual parameters in surface water samples

Parametr	Metoda oznaczenia	Sposób wykonania wg	Zakres wykonania oznaczenia
Cu	ICP-MS (spektrometria mas plazmą wzbudzoną indukcyjnie)	PN-EN ISO 17294-2:2006	2–2000 ug/l
Ni	ICP-MS (spektrometria mas plazmą wzbudzoną indukcyjnie)	PN-EN ISO 17294-2:2006	2–2000 ug/l
Pb	ICP-MS (spektrometria mas plazmą wzbudzoną indukcyjnie)	PN-EN ISO 17294-2:2006	1,2–2000 ug/l
Cd	ICP-MS (spektrometria mas plazmą wzbudzoną indukcyjnie)	PN-EN ISO 17294-2:2006	0,05–2000 ug/l
Zn	ICP-MS (spektrometria mas plazmą wzbudzoną indukcyjnie)	PN-EN ISO 17294-2:2006	2–2000 ug/l
Hg	CV-AAS (absorpcyjna spektrometria atomowa z generacją zimnych par i zateżeniem przez amalgamację)	PN-EN 1483:2007 PN-EN 12338:2001 US EPA 7473	0,05–10000 ug/l
Ca	ICP-OES (atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym)	PN-EN ISO 11885:2009	0,02–20000 mg/l
RWO	Wysokotemperaturowe spalanie z detekcją IR	PN-EN 1484:19999	0,5–2500 mg/l C

**Tabela 3.** Zestawienie wartości AA-EQS (średnia roczna), MAC-EQS (maksymalne dopuszczalne stężenie) oraz EQS<sub>generic</sub> (wartość biodostępna) dla metali analizowanych w ramach badania

**Table 3.** Comparison of AA-EQS (annual average), MAC-EQS (maximum allowable concentration) and EQS<sub>generic</sub> (bioavailable value)

Oznaczenie	Dyrektywa 2013/39/UE Dz.U. 2016, poz. 1180		WFD-UKTAG M-BAT EQS <sub>bioavailable</sub>
	AA-EQS	MAC-EQS	
Cd*	≤ 0,08 (klasa 1)	≤ 0,45 (klasa 1)	
	0,08 (klasa 2)	0,45 (klasa 2)	
	0,09 (klasa 3)	0,6 (klasa 3)	
	0,15 (klasa 4)	0,9 (klasa 4)	
	0,25 (klasa 5)	1,5 (klasa 5)	
Pb	1,2**	14	–
Hg	–	0,07	–
Ni	4**	34	4
Cu	–	–	1
Zn	–	–	10,9

\* Dla kadmu i jego związków wartości środowiskowej normy jakości zależą od twardości wody wyrażonej w pięciu klasach twardości (klasa 1: < 40 mg CaCO<sub>3</sub>/l, klasa 2: 40 do < 50 mg CaCO<sub>3</sub>/l, klasa 3: 50 do < 100 mg CaCO<sub>3</sub>/l, klasa 4: 100 do < 200 mg CaCO<sub>3</sub>/l i klasa 5: ≥ 200 mg CaCO<sub>3</sub>/l)

\*\* EQS odnoszą się do biodostępnych stężeń substancji.

ekosystemu wodnego (PNEC) zostały wykorzystane wyznaczone przez Dyrektywę 2013/39/UE wartości AA-EQS dla substancji priorytetowych (Tabela 3) tj. Cd, Pb, Ni. Dla Cd przyjęto wartości stężenia bezpiecznego względem klasy twardości wody tj. dla pkt 1 – AA-EQS 0,08 ug/l, pkt 2 – AA-EQS 0,09 ug/l, natomiast dla pkt od 3 do pkt 8 – AA-EQS 0,15 ug/l. W przypadku rtęci, dla której nie została wyznaczona wartość AA-EQS przez Dyrektywę 2013/39/UE, przyjęto wartość MAC-EQS Hg – 0,07 ug/l. Dla substancji zanieczyszczających, których nie ujęto w Załączniku II do Dyrektywy 2013/39/UE, zastosowano wartości EQS<sub>generic</sub> wyznaczone przez UK TAG (Zn

– 10,9 ug/l, Cu – 1 ug/l). Zgodnie z wytycznymi, jeżeli stosunek wartości PEC/PNEC jest mniejszy od jedności (PEC/PNEC<1), oznacza to, że prawdopodobieństwo wystąpienia toksycznego efektu analizowanej substancji na ekosystem wodny jest bardzo niskie. Natomiast stosunek wartości PEC/PNEC większy od jedności (PEC/PNEC>1) wskazuje, że prawdopodobieństwo wystąpienia ryzyka spowodowane działaniem wybranej substancji na ekosystem wodny istnieje i należy podjąć działania, które pozwolą na jego obniżenie. Przeprowadzona w ten sposób ocena pomija wpływ szeregu parametrów hydrochemicznych wody na biodostępność Pb, Cu, Zn, Ni.

Przyjmuje się zatem że biodostępność tych zanieczyszczeń wynosi 100%.

### Narzędzie BLM

Interaktywne narzędzia pozwalają na wyznaczenie lokalnych wartości EQS lub PNEC w zależności od parametrów fizykochemicznych wód powierzchniowych (pH, RWO, Ca), które wpływają na biodostępność metali. Podejście to uwzględnia interakcje zachodzące pomiędzy metalami a organizmami wodnymi (WFD-UKTAG, 2014). Testowanym narzędziem w ramach badania były model pn. M-BAT (Metal Bioavailability Assessment Tool) oraz Pb Screening Tool. Modele te zostały opracowane przez techniczną grupę doradczą: Water Framework Directive – United Kingdom Technical Advisory Group. Są to interaktywne, darmowe narzędzia, opracowane w programie MS Excel pozwalające na ocenę zagrożenia stwarzanego dla środowiska wodnego przez poszczególne metale: Cu, Ni, Zn, Mn oraz Pb w oparciu o określone dane fizykochemiczne wody. Kluczowym rezultatem analizy jest oszacowanie biodostępnego stężenia danego metalu w określonych warunkach rzeczywistych, wyznaczenie na tej podstawie lokalnych wartości EQS/PNEC oraz charakterystyka ryzyka. Wynik analizy tzw. współczynnik charakterystyki ryzyka – Risk Characterization Ratio (tożsamy z RQ), który stanowi stosunek wartości stężenia danego metalu oznaczonego w pobranej próbce wody do wartości bezpiecznej (PEC/PNEC). Otrzy-

manie wyniku większego od jedności oznacza, że prawdopodobieństwo wystąpienia ryzyka jest wysokie. W ramach niniejszej pracy zastosowano wyznaczenie stężeń bezpiecznych tzw. lokalnych PNEC dla poszczególnych analizowanych metali w oparciu o uwzględnienie następujących parametrów fizykochemicznych wody: pH, RWO i Ca. Dane wejściowe i wyjściowe analizowanych narzędzi zostały przedstawione w poniższej tabeli (tab. 4).

### WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki poszczególnych parametrów z wykorzystaniem technik pomiaru opisanych w metodzie zostały zestawione w tabeli 5.

Najwyższe stężenie zawartości cynku wystąpiło w pkt 1 – źródła Kłodnicy (130 ug/l – pomiar 10.10.2016) oraz pkt 6 – Kłodnica poniżej ujścia rzeki Jamny (82 ug/l – pomiar 10.10.2016, 80 ug/l – pomiar 28.11.2016). W przypadku zawartości rtęci w wodach powierzchniowych najwyższą wartość zaobserwowano również w pkt 6 zlokalizowanym w Rudzie Śląskiej w pobliżu kopalni KWK Halemba. Najwyższe stężenie kadmu zaobserwowano podczas pomiarów z sesji z dnia 28.11.2016, wartość ta wyniosła 1,1 ug/l w pkt 8 – Kłodnica poniżej zrzutu z oczyszczalni ścieków „Halemba Centrum”. Z kolei, wartość maksymalna dla niklu wyniosła 7 ug/l w pkt 5 Kłodnica powyżej ujścia rzeki Jamny (pomiar

**Tabela 4.** Dane wejściowe i wyjściowe narzędzi opracowanych przez UK TAG

**Table 4.** Input and output data to tools developed by UK TAG

Dane wejściowe	Dane wyjściowe
Lokalizacja punktów poboru próbek	Lokalny PNEC dla metalu rozpuszczonego [ug/l] wyliczony na podstawie charakterystycznych parametrów wody (pH, RWO, Ca) dla danego miejsca.
Nazwa Jednolitej Części Wód Powierzchniowych, z której pobierano próbki do analizy	BioF – współczynnik biodostępności, stanowiący stosunek $EQS_{bioavailable}$ do lokalnej wartości EQS. Jest to wartość wynosząca zawsze 1 lub mniejsza od 1. Jeżeli wartość BioF wynosi 1 oznacza to, że w danych specyficznych warunkach biodostępne stężenie analizowanego metalu wynosi 100%.
Data poboru próbek	Biodostępne stężenie dla każdego analizowanego metalu. Wartość ta stanowi iloczyn stężenia rozpuszczonego metalu i współczynnika BioF.
pH danej próbki wody*	Charakterystyka ryzyka (RCR) – wartość RCR stanowi stosunek wartości PEC/PNEC, jeżeli wartość ta jest większa od jedności wskazuje na wystąpienie ryzyka.
RWO (mg/l) danej próbki wody [mg/l]	
Ca (mg/l) danej próbki wody* [mg/l]	
Stężenie rozpuszczonych wybranych metali [ug/l] (opcjonalnie)	

\* Wprowadzane tylko w przypadku analizy z wykorzystaniem narzędzia M-BAT.

**Tabela 5.** Wyniki analiz fizyko-chemicznych próbek wody pobranych z Kłodnicy w poszczególnych punktach badawczych – dane wejściowe do analizy ryzyka**Table 5.** Results of physicochemical analyzes of water samples taken from Kłodnica at individual measurement points – input data for risk analysis

Nr próbki	Punkt poboru	Sesja pomiarowa	Zn [ug/l]	Cu [ug/l]	Hg [ug/l]	Cd [ug/l]	Ni [ug/l]	Pb [ug/l]	Ca [mg/l]	RWO [mg/l]	pH
1	Poniżej źródłowego odcinka rzeki Kłodnicy	18.08.2016	73	7,8	<0,05	0,13	6	<1,2	47,9	15	7,09
		10.10.2016	130	1,9	<0,05	0,19	5	3	56,5	12	
		28.11.2016	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2	Kłodnica poniżej punktu zrzutu z ORLEN Laboratorium	18.08.2016	30	3	<0,05	0,084	3,7	<1,2	66,3	5,2	7,99
		10.10.2016	37	3,3	<0,05	0,16	4,2	<1,2	65,2	4,9	7,9
		28.11.2016	23	2	<0,05	0,052	3,3	<1,2	71,4	5,3	7,2
3	Kłodnica powyżej ujścia Ślepiotki i poniżej punktu zrzutu z KWK "Wujek" ruch „Śląsk i OS Panewniki	18.08.2016	35	6,3	<0,05	0,1	3,4	<1,2	103	5,3	7,68
		10.10.2016	41	<8	<0,05	<0,08	5	<1,2	124	5,5	7,7
		28.11.2016	56	<4	<0,05	0,15	5,1	<1,2	131	5,8	8,05
4	Kłodnica poniżej ujścia Ślepiotki	18.08.2016	33	2,5	<0,05	0,27	3,9	<1,2	105	5,6	8,12
		10.10.2016	47	<8	<0,05	0,088	4,5	<1,2	108	5,7	7,67
		28.11.2016	68	<4	<0,05	0,26	5,4	1,2	118	6,2	7,97
5	Kłodnica powyżej ujścia rzeki Jamny	18.08.2016	37	3,1	<0,05	0,37	7	<1,2	119	5,9	7,96
		10.10.2016	52	<8	<0,05	0,42	4,5	<1,2	116	5,9	7,96
		28.11.2016	76	<4	<0,05	0,28	5,2	<1,2	141	5,7	8,5
6	Kłodnica poniżej ujścia rzeki Jamny (wodowskaz Halemba)	18.08.2016	42	<3	0,12	0,32	5,5	<1,2	121	5,8	7,75
		10.10.2016	82	<8	<0,05	0,44	6	<1,2	108	6,4	7,71
		28.11.2016	80	<4	<0,05	0,27	6,2	1,2	144	6,7	8,2
7	Kłodnica poniżej zrzutu wód dołowych z KWK „Halemba”	18.08.2016	22	<4	<0,05	<0,25	5,1	<1,2	151	4,8	7,99
		10.10.2016	31	<5	<0,05	0,36	6,5	<1,2	144	4,8	8,03
		28.11.2016	56	<4	<0,05	0,19	5,9	<1,2	168	5,9	7,95
8	Kłodnica poniżej zrzutu z oczyszczalni ścieków „Halemba Centrum”, zamknięcie JCWP Kłodnica do Promnej (bez)	18.08.2016	30	<3	<0,05	0,19	<3	<1,2	124	6,3	7,61
		10.10.2016	30	<5	<0,05	0,24	5,6	<1,2	126	5,5	7,81
		28.11.2016	73	<5	<0,05	1,1	<5	4	156	6,2	7,33

\* Brak wody w analizowanym odcinku rzeki Kłodnicy

18.08.2016r.), natomiast dla ołowiu – 4 ug/l w pkt 8 na zamknięciu JCWP (pomiar 28.11.2016). Najbardziej zanieczyszczone wody powierzchniowe pod kątem zawartości metali ciężkich zaobserwowano na obszarze Rudy Śląskiej w okolicach kopalni KWK Halemba (pkt 5, 6, 8). W przypadku punktu 5 oraz 6, zidentyfikowane zanieczyszczenia mogą pochodzić z punktowych źródeł zanieczyszczeń m.in. hałd oraz skały płonnej, którą wykorzystano do wzmocnienia brzegów na odcinku ujścia rzeki Jamny do rzeki Kłodnicy, jak również hałd zlokalizowanych na terenie zlewni [Molenda i Chmura, 2012]. Najwyższe wartości ładunku zanieczyszczeń ołowiem oraz kadmem zaobserwowane zostały w ostatnim pkt badawczym – pkt 8, zlokalizowanym na zamknięciu JCWP, położonym za zrzutem z KWK Halemba oraz OS Halemba, co wskazuje na gromadzenie się zanieczyszczeń ze ścieków komunalnych i przemysłowych na tym obszarze.

W ramach niniejszego badania analizę ryzyka stwarzanego dla środowiska wodnego przeprowadzono dwuetapowo.

W pierwszej kolejności analizę ryzyka oszacowano poprzez porównanie wartości oznaczonych w analizowanych próbkach wody bezpośrednio do wyznaczonych wartości stężenia bezpiecznego. W tym celu do obliczenia ilorazu RQ (PEC/PNEC) jako wartości PEC wykorzystano wartości metali oznaczone w pobranych próbkach wody z rzeki Kłodnicy (tab. 5). Natomiast jako wartości stężeń bezpiecznych dla ekosystemu wodnego (PNEC) zostały wykorzystane środowiskowe normy jakości wyznaczone przez Dyrektywę 2013/39/UE, a dla substancji zanieczyszczających, których nie ujęto w Załączniku II do Dyrektywy 2013/39/UE, zastosowano wartości EQS<sub>generic</sub> wyznaczone przez UK TAG (Tabela 3). Wyniki przeprowadzonej analizy przedstawiono w poniższej tabeli (tab. 6).

**Tabela 6.** Wyniki analizy oceny ryzyka stwarzanego przez metale w JCWP Kłodnica do Promnej (bez)**Table 6.** Results of risk assessment analysis caused by wtarebody Kłodnica do Promnej (bez)

Nr próbki	Punkt poboru	Sesja pomiarowa	RQ (PEC/PNEC) współczynnika ilorazu ryzyka					
			Cynk (Zn)	Miedź (Cu)	Rtęć (Hg)	Kadm (Cd)	Nikiel (Ni)	Ołów (Pb)
			[ug/l]	[ug/l]	[ug/l]	[ug/l]	[ug/l]	[ug/l]
1	Poniżej źródłowego odcinka rzeki Kłodnicy	18.08.2016	6,7	7,8	0,4	1,6	1,5	0,5
		10.10.2016	11,9	1,9	0,4	2,4	1,3	2,5
		28.11.2016	*	*	*	*	*	*
2	Kłodnica poniżej punktu zrzutu z ORLEN Laboratorium	18.08.2016	2,8	3,0	0,4	0,9	0,9	0,5
		10.10.2016	3,4	3,3	0,4	1,8	1,1	0,5
		28.11.2016	2,1	2,0	0,4	0,6	0,8	0,5
3	Kłodnica powyżej ujścia Ślepiotki i poniżej punktu zrzutu z KWK "Wujek" ruch „Śląsk i OS Panewniki	18.08.2016	3,2	6,3	0,4	0,7	0,9	0,5
		10.10.2016	3,8	4,0	0,4	0,3	1,3	0,5
		28.11.2016	5,1	2,0	0,4	1,0	1,3	0,5
4	Kłodnica poniżej ujścia Ślepiotki	18.08.2016	3,0	2,5	0,4	1,8	1,0	0,5
		10.10.2016	4,3	4,0	0,4	0,6	1,1	0,5
		28.11.2016	6,2	2,0	0,4	1,7	1,4	1,0
5	Kłodnica powyżej ujścia rzeki Jamny	18.08.2016	3,4	3,1	0,4	2,5	1,8	0,5
		24.09.2016	4,8	4,0	0,4	2,8	1,1	0,5
		28.11.2016	7,0	2,0	0,4	1,9	1,3	0,5
6	Kłodnica poniżej ujścia rzeki Jamny (wodowskaz Halemba)	18.08.2016	3,9	1,5	1,7	2,1	1,4	0,5
		10.10.2016	7,5	4,0	0,4	2,9	1,5	0,5
		28.11.2016	7,3	2,0	0,4	1,8	1,6	1,0
7	Kłodnica poniżej zrzutu wód dołowych z KWK „Halemba”	18.08.2016	2,0	2,0	0,4	0,8	1,3	0,5
		10.10.2016	2,8	2,5	0,4	2,4	1,6	0,5
		28.11.2016	5,1	2,0	0,4	1,3	1,5	0,5
8	Kłodnica poniżej zrzutu z oczyszczalni ścieków „Halemba Centrum”, zamknięcie JCWP Kłodnica do Promnej (bez)	18.08.2016	2,8	1,5	0,4	1,3	0,4	0,5
		10.10.2016	2,8	2,5	0,4	1,6	1,4	0,5
		28.11.2016	6,7	2,5	0,4	7,3	0,6	3,3

\* Brak wody w analizowanym odcinku rzeki Kłodnicy

Ocena oparta na podejściu nieuwzględniającym wpływu parametrów fizyko-chemicznych wody na biodostępność metali Pb, Cu, Zn, Ni wykazała, że w przypadku Zn oraz Cu, stężenie tych metali w wodach powierzchniowych rzeki Kłodnicy przekraczało dopuszczalną wartość we wszystkich analizowanych próbkach. Potencjalne ryzyko negatywnego oddziaływania na ekosystem wodny wystąpiło, zatem w każdym z analizowanych punktów badawczych ( $RQ > 1$ ). Podobna sytuacja wystąpiła w przypadku kadmu i niklu, gdzie prawdopodobieństwo wystąpienia ryzyka spowodowanego oddziaływaniem tych zanieczyszczeń na organizmy wodne ( $RQ > 1$ ) wystąpiło aż w przypadku 66,7% (Cd) i 75% (Ni) wszystkich analizowanych próbek wód powierzchniowych. Z kolei prawdopodobieństwo wystąpienia ryzyka dla ekosystemu wodnego, spowodowane obecnością rtęci, wystąpiło w przypadku jednej próbki wód powierzchniowych pobranej w pkt 6 tj. Kłodnica poniżej ujścia rzeki Jamny, na tere-

nie Rudy Śląskiej w dniu 18.08.2016. Obecność ołowiu w wodach powierzchniowych analizowanej JCWP Kłodnica do Promnej (bez) wykazała prawdopodobieństwo wystąpienia ryzyka w czterech analizowanych próbkach pobranych z pkt: 1 – Kłodnica źródła, 4 – Kłodnica, poniżej ujścia Ślepiotki, 6 – Kłodnica poniżej ujścia rzeki Jamny oraz 8 – Kłodnica, zamknięcie JCWP.  $RQ > 1$  dla ołowiu wystąpiło w przypadku 16,7% wszystkich analizowanych próbek wód powierzchniowych.

W drugim etapie analizy zastosowano narzędzie M-BAT do oszacowania ryzyka stwarzanego przez cynk, miedź, nikiel oraz narzędzie Pb Screening Tool do oceny ryzyka wywoływanego przez obecność ołowiu w środowisku wodnym. Obydwa narzędzia uwzględniają panujące warunki lokalne na analizowanym odcinku rzeki, poprzez włączenie do obliczania wartości współczynnika charakterystyki ryzyka (RCR tożsamy z RQ) parametrów fizykochemicznych wody. Wyniki przeprowadzonej analizy zestawiono poniżej (rys. 2).



Location	Date	RESULTS (Copper)				RESULTS (Zinc)				RESULTS (Ni)				RESULTS (Pb)			
		Site-specific PNEC Dissolved Copper (µg l <sup>-1</sup> )	BioF	Bioavailable Copper Concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Risk Characterisation Ratio	Site-specific PNEC Dissolved Zinc (µg l <sup>-1</sup> )	BioF	Bioavailable Zinc Concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Risk Characterisation Ratio	Site-specific PNEC Dissolved Nickel (µg l <sup>-1</sup> )	BioF	Bioavailable Nickel Concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Risk Characterisation Ratio	Site-specific PNEC Dissolved Lead (µg l <sup>-1</sup> )	BioF	Available Pb (µg l <sup>-1</sup> )	Risk Characterisation Ratio
1 - Kłodnica źródła	18.08.2016	54,48	0,02	0,14	0,14	50,15	0,22	15,87	1,46	27,13	0,15	0,88	0,22	18,00	0,07	0,04	0,03
1 - Kłodnica źródła	10.10.2016	41,31	0,02	0,05	0,05	53,17	0,2	26,65	2,44	18,73	0,21	1,07	0,27	14,40	0,08	0,25	0,21
2 - Kłodnica, Ligota poniżej zrzutu z Orienu	18.08.2016	16,55	0,06	0,18	0,18	29,66	0,37	11,03	1,01	11,52	0,35	1,28	0,32	6,24	0,19	0,12	0,10
2 - Kłodnica, Ligota poniżej zrzutu z Orienu	10.10.2016	16,86	0,06	0,2	0,2	28,17	0,39	14,32	1,31	12,10	0,33	1,39	0,35	5,88	0,20	0,12	0,10
2 - Kłodnica, Ligota poniżej zrzutu z Orienu	28.11.2016	23,69	0,04	0,08	0,08	26,2	0,42	9,57	0,88	19,73	0,20	0,67	0,17	6,36	0,19	0,11	0,09
3 - Kłodnica, Panewniki powyżej Ślepiotki	18.08.2016	21,91 <sup>a</sup>	0,05	0,29	0,29	26,78	0,38	13,26	1,22	14,47 <sup>c</sup>	0,28	0,94	0,23	6,36	0,19	0,11	0,09
3 - Kłodnica, Panewniki powyżej Ślepiotki	10.10.2016	22,67 <sup>b</sup>	0,04	0,18	0,18	29,56	0,37	15,12	1,39	14,54 <sup>c</sup>	0,28	1,38	0,34	6,60	0,18	0,11	0,09
3 - Kłodnica, Panewniki powyżej Ślepiotki	28.11.2016	17,63 <sup>a</sup>	0,06	0,11	0,11	32,15 <sup>b</sup>	0,34	18,99	1,74	11,08 <sup>c</sup>	0,36	1,84	0,46	6,96	0,17	0,10	0,09
4 - Kłodnica, poniżej ujścia Ślepiotki	18.08.2016	15,51 <sup>a</sup>	0,06	0,16	0,16	31,38 <sup>b</sup>	0,35	11,46	1,05	10,05 <sup>c</sup>	0,40	1,55	0,39	6,72	0,18	0,11	0,09
4 - Kłodnica, poniżej ujścia Ślepiotki	10.10.2016	23,94 <sup>b</sup>	0,04	0,17	0,17	29,91	0,36	17,13	1,57	15,14 <sup>c</sup>	0,26	1,19	0,30	6,94	0,18	0,11	0,09
4 - Kłodnica, poniżej ujścia Ślepiotki	28.11.2016	20,87	0,05	0,1	0,1	33,3	0,33	22,26	2,04	12,49 <sup>c</sup>	0,32	1,73	0,43	7,44	0,16	0,19	0,16
5 - Kłodnica, powyżej ujścia Jamy	18.08.2016	19,86 <sup>a</sup>	0,05	0,16	0,16	32,22	0,34	12,52	1,15	12,23 <sup>c</sup>	0,33	2,29	0,57	7,08	0,17	0,10	0,08
5 - Kłodnica, powyżej ujścia Jamy	24.09.2016	19,88 <sup>a</sup>	0,05	0,2	0,2	32,21	0,34	17,59	1,61	12,23 <sup>c</sup>	0,33	1,47	0,37	7,08	0,17	0,10	0,08
5 - Kłodnica, powyżej ujścia Jamy	28.11.2016	9,4 <sup>a</sup>	0,11	0,21	0,21	31,84 <sup>b</sup>	0,34	26,02	2,39	5,49 <sup>c</sup>	0,73	3,79	0,95	6,84	0,18	0,11	0,09
6 - Kłodnica poniżej ujścia Jamy	18.08.2016	23,26 <sup>b</sup>	0,04	0,06	0,06	30,7	0,36	14,91	1,37	14,42 <sup>c</sup>	0,28	1,53	0,38	6,96	0,17	0,10	0,09
6 - Kłodnica poniżej ujścia Jamy	10.10.2016	26,63 <sup>b</sup>	0,04	0,15	0,15	32,22	0,34	27,74	2,54	15,69 <sup>c</sup>	0,25	1,53	0,38	7,68	0,16	0,09	0,08
6 - Kłodnica poniżej ujścia Jamy	28.11.2016	17,13 <sup>a</sup>	0,06	0,12	0,12	35,21 <sup>b</sup>	0,31	24,77	2,27	10,24 <sup>c</sup>	0,39	2,42	0,61	8,04	0,15	0,18	0,15
7 - Kłodnica, poniżej zrzutu z Kopalni Halemba	18.08.2016	14,98 <sup>a</sup>	0,07	0,13	0,13	28,89	0,38	8,3	0,76	10,56 <sup>c</sup>	0,38	1,93	0,49	5,76	0,21	0,13	0,10
7 - Kłodnica, poniżej zrzutu z Kopalni Halemba	10.10.2016	14,29 <sup>a</sup>	0,07	0,17	0,17	28,88 <sup>b</sup>	0,38	11,7	1,07	10,13 <sup>c</sup>	0,39	2,57	0,64	5,76	0,21	0,13	0,10
7 - Kłodnica, poniżej zrzutu z Kopalni Halemba	28.11.2016	20,06 <sup>b</sup>	0,05	0,1	0,1	32,25 <sup>b</sup>	0,34	18,93	1,74	12,34 <sup>c</sup>	0,32	1,91	0,48	7,08	0,17	0,10	0,08
8 - Kłodnica, zamknięcie JCWP	18.08.2016	27,57 <sup>b</sup>	0,04	0,05	0,05	31,28	0,35	10,45	0,96	16,64 <sup>c</sup>	0,24	0,36	0,09	7,56	0,16	0,10	0,08
8 - Kłodnica, zamknięcie JCWP	10.10.2016	20,95 <sup>a</sup>	0,05	0,12	0,12	30,14	0,36	10,85	1,00	13,37 <sup>c</sup>	0,30	1,68	0,42	6,60	0,18	0,11	0,09
8 - Kłodnica, zamknięcie JCWP	28.11.2016	28,88 <sup>b</sup>	0,03	0,09	0,09	29,26	0,37	27,19	2,49	19,44 <sup>c</sup>	0,21	0,51	0,13	7,44	0,16	0,65	0,54

Rys. 2. Dane wyjściowe z modelu m-BAT oraz Pb Screening Tool – wyniki analizy ryzyka

Fig. 2. Output data from m-BAT model and Pb Screening Tool – results of risk analysis

- <sup>a</sup> Stężenie Ca powyżej górnej granicy w zakresie wyznaczonym dla Cu. Wartość lokalnego PNEC została wyznaczona dla Ca =93 mg/l
- <sup>b</sup> pH powyżej górnej granicy zakresu wyznaczonego dla Zn. Wartość lokalnego PNEC została wyznaczona dla pH 8
- <sup>c</sup> Stężenie Ca powyżej górnej granicy w zakresie wyznaczonym dla Ni. Wartość lokalnego PNEC została wyznaczona dla Ca= 88 mg/l

W przypadku narzędzia M-BAT dla wyznaczenia wartości lokalnego PNEC brane są pod uwagę parametry takie jak pH, RWO oraz Ca, natomiast w przypadku narzędzia Pb Screening Tool wpływ na biodostępność ołowiu ma RWO. Wyniki przeprowadzonej analizy z wykorzystaniem narzędzi BLM wykazały, że potencjalne zagrożenie dla ekosystemu wodnego spowodowane uwalnianiem do wód powierzchniowych rzeki Kłodnicy metali z obszaru zurbanizowanej zlewni istnieje tylko w przypadku Zn. Współczynnik charakterystyki ryzyka spowodowany obecnością Zn wyniósł wartość większą od jedności (RCR>1) w przypadku 79,1% wszystkich analizowanych próbek wody. Prawdopodobieństwo wystąpienia ryzyka nie wystąpiło tylko dla pkt 2 w sesji pomiarowej z 28.11.16, pkt 7 (sesja pomiarowa z 18.08.16) oraz pkt 8 (sesje pomiarowe z 18.08.16 i 10.10.16) ze względu na wysokie wartości RWO w pobranych próbkach wody w analizowanych sesjach pomiarowych. Jak wskazują dane literaturowe rozpuszczony węgiel organiczny jest szczególnie istotnym parametrem wpływającym na biodostępność ze względu na tworzenie nieprzyswajalnych przez organizmy kompleksów metali [Winch et al., 2002]. Dlatego wraz ze wzrostem wartości RWO obserwuje się spadek biodostępności metali [Hommen and Rüdell, 2012]. Można zakładać, że pkt 8 zlokalizowany na zamknięciu analizowanej JWCP stwarza najmniejsze zagrożenie dla ekosystemu wod-

nego pod kątem ryzyka stwarzanego przez Zn. Z kolei stężenie pozostałych metali Cu, Ni oraz Pb oznaczonych w pobranych próbkach wody nie spowodowało potencjalnego ryzyka dla ekosystemu wodnego w żadnym z analizowanych punktów. Stężenia tych metali nie przekroczyły wyznaczonego przez modele lokalnego stężenia bezpiecznego PNEC. Uzyskane wyniki zdecydowanie różnią się od przeprowadzonej w pierwszym etapie analizy porównawczej do wyznaczonych stężeń bezpiecznych, a niska biodostępność metali jest wynikiem specyficznych lokalnych warunków determinowanych przez RWO, wysokie pH, a także stężenie jonów Ca rosnące wzdłuż biegu rzeki Kłodnicy. Analiza z wykorzystaniem narzędzi opartych o BLM dowodzi, że występujące lokalne parametry uwarunkowane przez tło geochemiczne rzeki oraz działalność prowadzoną w zlewni powodują, że obecność uwalnianych do środowiska wodnego metali nie stanowi istotnego problemu w analizowanym JCWP. Jedyne zagrożenie dla organizmów zamieszkujących ekosystem wodny stwarza obecność cynku. Należy jednak zwrócić uwagę, że zastosowane narzędzie wyznacza wartości lokalnego stężenia bezpiecznego PNEC w określonych zakresach parametrów tj.: Cu – 3,1–93 mg Ca/l, pH 6,0–8,5; Ni – 2–88 mg Ca/l; Zn – 3–160 mg Ca/l, pH 6–8. Powyższe zakresy nie obejmują zmienności parametrów fizykochemicznych wody analizowanego odcinka rzeki. Dlatego w przypadkach gdzie war-

tości te przekraczały poza wyznaczone granice (wysokie Ca oraz pH) model wyznaczał lokalną wartość PNEC dla górnych wartości zakresu. Wnioski opracowane przez Hommen and Rüdell [2012] dotyczące analiz prowadzonych z wykorzystaniem uproszczonych narzędzi BLM wykazały, że wykraczające poza wyznaczony zakres stężenie Ca, z dużym prawdopodobieństwem nie wpływa na wzrost biodostępności metali. Ze względu na dużą zmienność zależności pomiędzy metalami a wartością pH wody nie można natomiast jednoznacznie stwierdzić, że wartości  $\text{pH} > 8$  nie skutkują zwiększeniem biodostępności rozpatrywanych zanieczyszczeń.

Proponowane podejście bazujące na wykorzystaniu dostępnych narzędzi do szacowania ryzyka jest zgodne z zaleceniami Dyrektywy w sprawie substancji priorytetowych (2013/39/UE), która stanowi, że państwa członkowskie mogą uwzględniać wpływ twardości, pH lub innych parametrów jakości wody warunkujących biodostępność metali [WFD-UKTAG, 2014]. Podejście oparte na biodostępności zostało opisane w dokumentacji środowiskowych norm jakości m.in. dla niklu [Komisja Europejska, 2011] i cynku [EA, 2010]. Ocena możliwości wdrożenia podejścia opartego na biodostępności na poziomie regulacji krajowych była przedmiotem wielu analiz [Environment Agency, 2009; Geoffroy i in., 2010]. Narzędzia oparte na BLM były również wykorzystywane do oceny biodostępności metali w innych europejskich wodach powierzchniowych, gdzie stwierdzono ich wysoką przydatność [DHI, 2014]. Zgodnie z przeprowadzonymi analizami porównawczymi istniejących narzędzi stanowiących uproszczone modele BLM, rekomendowane jest ich zastosowanie jako narzędzi wspierających proces monitorowania wód powierzchniowych w kontekście RDW [Rüdell i in., 2015; Hommen i Rüdell, 2012].

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Ponieważ problem związany z zasoleniem wód rzeki Kłodnicy jest dobrze rozpoznany [Janowski, 1997], w ramach badania skupiono się na ocenie analizowanej JCWP pod kątem zawartości metali ciężkich i potencjalnego zagrożenia stwarzanego przez te substancje. Biorąc pod uwagę obowiązujące regulacje unijne oraz fakt, że metale są obecne w ekosystemach wodnych jako zanieczyszczenia pochodzenia antropoge-

nicznego, ale także jako efekt zachodzących procesów geochemicznych, bardzo istotne z punktu zarządzania zlewnią rzeczną staje się stosowanie narzędzi wspomagających proces oceny ryzyka stwarzanego dla ekosystemów wodnych. Jednym z takich narzędzi są modele biotyczne działające w oparciu o uproszczone modele BLM.

Przeprowadzona analiza przy pomocy narzędzi stanowiących uproszczony model BLM – M-BAT i Pb Screening Tool wykazała, że ryzyko stwarzane przez metale: miedź, nikiel, ołów uwalniane do JCWP Kłodnica do Promnej (bez) jest niewielkie. Jedynie znaczące zagrożenie w każdym z analizowanych punktów powodowane jest przez obecność cynku w wodach powierzchniowych. Analiza wykazała, że aż w 20 na 24 próbki współczynnik RCR wyniósł wartość większą od jedności  $\text{RCR} > 1$ .

Całkowicie odmiennie przedstawiały się wyniki analizy ryzyka przeprowadzonej, bez zastosowania modeli biotycznych poprzez porównanie oznaczonych stężeń metali w pobranych próbkach wody do wartości stężeń bezpiecznych (EQS). W tym wypadku prawdopodobieństwo wystąpienia ryzyka stwarzanego przez cynk i miedź wystąpiło we wszystkich analizowanych próbkach. Z kolei stężenie rtęci przekroczyło założoną wartość bezpieczną tylko w 1 próbce, kadmu w 17 próbkach, niklu w 19 próbkach i ołowiu w 4 próbkach na wszystkie 24 przeanalizowane próbki. Uwzględniając uzyskane rezultaty analizy porównawczej do wartości bezpiecznych najbardziej zanieczyszczonym odcinkiem rzeki Kłodnicy jest pkt 6 Kłodnica poniżej ujścia Jamny. Pogłębionej analizy wymaga odcinek źródłowy rzeki Kłodnicy pkt 1, w którym zidentyfikowano ryzyko wywołane przez cynk, miedź, kadm i nikiel.

Uzyskane rezultaty wskazują, że bardzo istotne jest uwzględnianie parametrów fizykochemicznych wody (RWO, Ca, pH) warunkujących biodostępność rozpuszczonych metali. Wzrost wartości parametrów takich jak odczyn oraz stężenie Ca przełożył się w analizowanym przypadku na spadek biodostępności zanieczyszczeń. Zastosowanie rozwiązań opartych na uproszczonych modelach BLM może stanowić właściwe narzędzie wspomagające proces monitorowania zlewni rzecznej w kontekście zaleceń Dyrektywy 2000/60/WE oraz Dyrektywy 2013/39/UE. Słaba zależność pomiędzy zidentyfikowanymi źródłami zanieczyszczeń występującymi w zlewni, a oznaczonymi stężeniami zanieczyszczeń w wodach

powierzchniowych (przekładających się na ryzyko środowiskowe) powinna zostać uzupełniona w następnym kroku o analizę zawartości tych zanieczyszczeń w osadach rzeki Kłodnicy.

Podsumowując, analizowaną JCWP Kłodnica do Promnej (bez) charakteryzuje zły stan wód głównie ze względu na wysokie zasolenie i stężenie zawiesiny ogólnej. Zastosowanie narzędzi opartych na uproszczonym modelu BLM pozwoliło ocenić, że ryzyko wywołane przez metale ciężkie jest niewielkie, a główne zagrożenie stwarza obecność cynku i kadmu.

Powyższe wyniki wskazują, że zastosowanie interaktywnych narzędzi, które uwzględniają wpływ lokalnych parametrów fizyko-chemicznych wody na biodostępność wybranych specyficznych zanieczyszczeń niesyntetycznych i substancji priorytetowych dla środowiska wodnego pozwala na obiektywną identyfikację zanieczyszczeń, stwarzających w danych uwarunkowaniach lokalnych największe ryzyko środowiskowe. Trzeba jednak pamiętać, że w przypadku cieków o silnej presji antropogenicznej pełne potwierdzenie skuteczności zastosowania tego typu modeli powinno być zweryfikowane badaniami wykonanymi na żywych organizmach w obrębie analizowanego ekosystemu wodnego. Dotyczy to w szczególności przypadków, w której parametry fizykochemiczne nie mieszczą się w obrębie zakresów dla których powyższe modele zostały skalibrowane. Ponadto, stosunkowo niewysokie stężenie metali w wodach powierzchniowych pomimo obecności źródeł ścieków komunalnych i przemysłowych wskazuje na możliwość kumulacji zanieczyszczeń w osadach dennych [Nocoń 2009; Działoszyńska-Wawrzykiewicz 2008]. Ocena biodostępności metali zdeponowanych w osadach pozwoliłaby kompleksowo ocenić ryzyko stwarzane przez zrzuty poszczególnych substancji zanieczyszczających dla środowiska wodnego rzeki Kłodnicy, a dzięki temu efektywniej planować i wdrażać działania zmierzające do poprawy stanu tej jednolitej części wód.

### Podziękowania

Publikacja powstała w ramach pracy statutowej o nr 11311166–343 realizowanej w Zakładzie Ochrony Wód, Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach. Autorzy publikacji pragną złożyć podziękowania Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za współfinansowanie badań realizowanych w ramach powyższej pracy.

### BIBLIOGRAFIA

1. Barbusiński K., Nocoń W. 2011. Zawartość związków metali ciężkich w osadach dennych Kłodnicy, *Ochrona Środowiska*, Vol. 33, Nr 1, 2011, s. 13–17
2. Croghan C., & Egeghy P. P. 2003. Methods of dealing with values below the limit of detection using SAS. Southern SAS User Group, 22–24.
3. DHI. 2014. Bioavailability modelling of three metals in Danish freshwater systems. In cooperation with WCA Environment Ltd.
4. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Ramowa Dyrektywa Wodna).
5. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej
6. Działoszyńska-Wawrzykiewicz M. 2008. Metale ciężkie w osadach rzecznych terenów zurbanizowanych zlewni rzeki Kłodnicy. Program Przyjazna Kłodnica (seria online).1–18.
7. Environment Agency. 1998. Environmental issue report No 4. Environmental Risk Assessment – Approaches, Experiences and Information Sources.
8. Environment Agency. 2009. Using biotic ligand models to help implement environmental quality standards for metals under the Water Framework Directive. Science Report SC080021/SR7b, Environment Agency, Bristol, UK.
9. Environment Agency. 2010. Zinc EQS draft dossier. Zn fact Sheet.
10. Geoffroy L., Tack K., Andres S. 2010. EQS for a metal: Is it possible to determine a lonely legal value? Interest of the Biotic Ligand Model (BLM)?. In 20. SETAC Europe Annual Meeting.
11. Hommen U, Rüdell H. 2012. Sensitivity analysis of existing concepts for application of biotic ligand models (BLM) for the derivation and application of environmental quality standards for metals and evaluation of the approaches with appropriate monitoring data sets from German waters. *FKZ*, 363(01), 352.
12. Jankowski A. T. 1997. The influence of waters from hard-coal mines on the hydrochemical relations of Upper Silesian Coal Basin (USCB) rivers. *Geographia Polonica*, 68, 51–64.
13. Komisja Europejska. 2011. Nickel and its Compounds. EQS dossier prepared by the Sub-Group on Review of the Priority List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive).

14. Molenda T., Chmura D. 2012. Effect of industrial waste dumps on the quality of river water, Wpływ składowisk odpadów przemysłowych na jakość wód rzecznych, *Ecological Chemistry and Engineering*, A. 19 (8): 931–938
15. Nocoń W. 2006. Zawartość metali ciężkich w osadach dennych rzeki Kłodnicy. *Journal of Elementology*, 11(4).
16. Nocoń W. 2009. Metale ciężkie w osadach dennych wybranych dopływów rzeki Kłodnicy. *Inżynieria i ochrona środowiska*, 12, 65–76.
17. Nocoń W., Kostecki M., Kozłowski J. 2006. Charakterystyka hydrochemiczna rzeki Kłodnicy. *Ochrona Środowiska*, 28(3), 39–44.
18. Olkowska E., Kudlak B., Tsakovski S., Ruman M., Simeonov V., Polkowska, Z. 2014. Assessment of the water quality of Kłodnica River catchment using self-organizing maps. *Science of the Total Environment*, 476, 477–484.
19. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016 poz. 1187)
20. Rüdell H., Muñoz C.D., Garelick H., Kandile N.G., Miller B.W., Pantoja Munoz L., Peijnenburg W.J.G.M., Purchase D., Shevah Y., Sprang P. van, Vijver M.G., Vink J.P.M. 2015. Consideration of the bioavailability of metal/metalloid species in freshwaters: experiences regarding the implementation of biotic ligand model-based approaches in risk assessment frameworks. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7405–7421.
21. U.S. Environmental Protection Agency. 1998. Guidelines for Ecological Risk Assessment. EPA-630/R-95/002F. Risk Assessment Forum, Washington, DC, USA.
22. WFD-UKTAG. 2012. Development and use of the copper bioavailability tool (draft).
23. WFD-UKTAG. 2013. Development and use of the zinc bioavailability tool (draft).
24. WFD-UKTAG. 2014. UKTAG River & Lake Assessment Method Specific Pollutants (Metals) Metal Bioavailability Assessment Tool (M-BAT)